

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ**

Б.Х.ЭШЧАНОВ, Ш.ОТАЖОНОВ

**КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И ВРАЩАТЕЛЬНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

**ПОД РЕДАКЦИЕЙ
ПРОФЕССОРА Г.И.МУХАМЕДОВА**

**Ташкент
«Университет»
2019**

УДК: 532.74

ББК: 22.36

Монография содержит обзоры теоретических и экспериментальных исследований межмолекулярного взаимодействия и кинетика релаксационных процессов молекул в оптически чистых жидкостях и растворах методами молекулярного и комбинационного рассеяния света. Изучение динамики межмолекулярных взаимодействий среды со сложными многоатомными молекулами разной природы является актуальным направлением современной спектроскопии конденсированных сред.

Создание строгой молекулярной теории в сильно флуктуирующих средах и получение новых материалов с заданными свойствами, а также их внедрение в производство приобретает важное значение и, несомненно, является актуальной задачей прежде всего потому, что с ее помощью можно получить надежные данные о структуре жидкости, о влиянии на эту структуру теплового движения молекул, и монография есть результат долголетнего исследования в данной области физики и содержит результаты экспериментального исследования спектров молекулярного и комбинационного рассеяния света в ароматических углеводородах, и на этой основе анализируется характер релаксационного движения молекул.

Монография рассчитана для широкого круга ученых, научных работников, докторантов, магистров и студентов бакалавров высших учебных заведениях, специализирующихся в области физики жидкого состояния вещества, молекулярной спектроскопии, и способствует развитию нанофизики и инновационных технологий.

Рецензенты: д.ф.-м.н., профессор У.В. Валиев

д.ф.-м.н., профессор А.Ж. Жумабоев

ISBN 978-9943-5602-6-0

© «Университет», 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Множество научно-практических исследований, проводимых в мировом масштабе, показывают актуальность исследования природы и силы межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в конденсированных средах. Изучение динамики межмолекулярных взаимодействий среды со сложными многоатомными молекулами разной природы является актуальным направлением современной спектроскопии конденсированных сред. ММВ оказывают существенное влияние на различные оптофизические процессы, в частности, влияют на процесс переноса энергии возбуждения между молекулами, участвуют в формировании оптических параметров конденсированных систем.

Ведущее место в исследовании релаксационных процессов в жидкой фазе занимают спектроскопические методы, среди которых определенным преимуществом обладает спектроскопия молекулярного рассеяния света (МРС), особенно его деполаризованные компоненты и комбинационное рассеяние света (КРС). Создание замкнутой теории жидкого состояния вещества, несомненно, является актуальной задачей прежде всего потому, что с ее помощью можно получить надежные данные о структуре жидкости, о влиянии на эту структуру теплового движения молекул. Тепловое движение молекул в жидкости определяет их основные физические свойства и макроскопические характеристики.

Научные исследования в области физики и спектроскопии ММВ конденсированных сред, а также исследования физико-химических процессов, протекающих в различных средах, проводятся в ведущих научных центрах, высших образовательных учреждениях, в том числе: в University of California (США), University of Nevada (США), Ohio State University (США), Columbia University (США), Colorado State University (США), Johannes Gutenberg University (Германия), University of Munchen (Германия), University of Bayreuth (Германия), University of Kent (Англия), University of Uppsala (Швеция), University of Tokyo (Япония), Gakushuin University, Tokay University (Япония), Физическом институте имени П.Н. Лебедева (Россия), Физическом институте СО РАН (Россия), Санкт – Петербургском, Уфимском (Россия), Киевском (Украина), Белорусском (Белорусия) государственных университетах, Кемеровском государственном педагогическом институте (Россия), Институте ионно-плазменных и лазерных технологий (Узбекистан), Национальном университете Узбекистана, Самаркандском государственном университете (Узбекистан).

В настоящее время в мире в сфере исследования природы и силы межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах методами рассеяния света проводятся исследования по ряду направлений, среди которых можно выделить следующие, как наиболее приоритетные:

- изучение структуры и фазовых переходов веществ с помощью спектров молекулярного рассеяния света;

- разработка методов определения и высокочувствительного обнаружения температурной зависимости интенсивности крыла линии рэля в частотном распределении в реальном времени;

- изучение флуктуационных и структурообразующих явлений вблизи критических точек состояния жидкостей методами спектроскопии изотропного и анизотропного рассеяния света;

- разработка перспективного метода прогнозирования частот вращательных качаний спектров комбинационного рассеяния света веществ.

В настоящее время экспериментальное изучение структуры жидких веществ и температурной зависимости фазовых переходов в них представляет собой обширную область актуальных физических задач.

Теория рассеяния света в жидкостях разработана М. Леонтовичем, Л.И. Мандельштамом, К.А. Валиевым. Релаксационная теория молекулярного рассеяния, разработанная С.М. Рытовым, Т. Keys, D. Kivelson, показала, что время релаксации одно- и двухчастичных корреляций различно, но релаксационная флуктуация первичных переменных характеризуется одним временем релаксации, и, следовательно, контур линии рассеяния должен быть простым дисперсионным. Этот результат авторов позволяет объяснить расхождение между временами релаксации анизотропии, определяемыми из рассеяния и других явлений (таких как ядерный магнитный резонанс). Под руководством члена-корреспондента РАН И.Л. Фабелинского проведено детальное экспериментальное изучение спектров МРС в чистых жидкостях. В этих работах было установлено, что в спектре молекулярного рассеяния вся область протяжения крыла МРС не может быть описана соотношением М.Леонтовича.

Ученые из Узбекистана, в частности академик А.К. Атаходжаев с сотрудниками (Ф.Тухватуллин, А.Жумабоев, У.Ташкенбаев, Ф.Ганиев и др.) проводили исследования молекулярной динамики в жидкой фазе. В результате исследований были установлены особенности ММВ и характерные времена релаксации различных механизмов на молекулярном уровне. Под руководством профессора Л.М.Собирова (СамДУ) проводятся работы по экспериментальному изучению флуктуационных и структурообразующих явлений вблизи критических и особых точек состояния жидкостей методами спектроскопии изотропного и анизотропного рассеяния света. В результате этих исследований установлен ряд новых физических явлений.

В Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека под руководством профессора, д.ф.-м.н. Ш. Отажонова проводятся работы по систематическому изучению широкого круга проблем, касающихся зависимости молекулярных спектров от межмолекулярных взаимодействий, и связанных, с одной стороны, с изучением общих соотношений между спектроскопическими свойствами жидкостей и образующих их молекул, а с другой, с количественным исследованием влияния межмолекулярных взаимодействий различной природы на спектры молекул. В результате этих исследований обнаружен ряд новых физических явлений, требующих объяснения. В частно-

сти, обнаружен эффект сужения наблюдаемого спектра деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света (ДКМРС) в жидкостях при высоких температурах, нарушение закона зависимости интенсивности рассеянного света от длины волны падающего света, наличие когерентного состояния молекул жидкости при температурах, близких к критическим. На основании совокупности экспериментальных данных по температурному ходу параметров контуров МРС предложена модель теплового движения молекул жидкости.

Суммируя, подчеркнем, что монография содержит много ценного материала по спектроскопии МРС и КРС, впервые собранного вместе. Надеюсь, что монография служит иллюстрацией громадных возможностей для анализа молекулярной структуры и ММВ, предоставляемых спектроскопией МРС И КРС.

Заслуженный деятель науки
Республики Узбекистан,
доктор химических наук,
профессор Г.И. Мухамедов

ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА МОЛЕКУЛЯРНОГО И КОМБИНАЦИОННОГО РАСSEЯНИЯ СВЕТА

§ 1.1. Теория спектрального состава и проявление молекулярной структуры вещества в спектрах деполяризованного компонента молекулярного рассеяния света в жидкостях.

§ 1.2. О механизме формирования высокочастотной области спектра деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света в жидкостях.

§ 1.3. Исследование механизмов возникновения ориентационной релаксации молекул в спектрах молекулярного рассеяния света

§ 1.4. Проявление колебательных движений в спектрах комбинационного рассеяния света и его применение к исследованию строения молекул

Список использованной литературы

ГЛАВА I. СОСТОЯНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА МОЛЕКУЛЯРНОГО И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§1.1. Теория спектрального состава и проявление молекулярной структуры вещества в спектрах деполяризованного компонента молекулярного рассеяния света в жидкостях

Спектры молекулярного рассеяния света несут в себе обширные и разнообразие сведения о самых тонких явлениях, которые обнаруживаются при взаимодействии излучения с веществом.

Под молекулярным рассеянием света понимается такое рассеяние света, которое обусловлено оптическими неоднородностями флуктуационного происхождения, т. е. рассеяние света возникает в чистых веществах за счет флуктуаций плотности и флуктуаций ориентации анизотропных молекул. В соответствии с этим рассеянное излучение можно разбить на две части - на плотностную, или изотропную, и на ориентационную, или анизотропную (деполяризованную). Основы теории светорассеяния в чистых средах были заложены в начале прошлого века благодаря Эйнштейну, Рэлею, Смолуховскому, Дебаю, Борну, Мандельштаму и другим физикам.

Крыло линии Рэлея (КЛР), т.е. деполяризованная часть спектра молекулярного рассеяния света, впервые было обнаружено независимо друг от друга Кабаном и Даром, Романом и Кришнаном в 1928 г. С тех пор изучению этого явления в жидкостях и газах посвящено большое число экспериментальных и теоретических работ.

Теория изотропного рассеяния приводит к известной формуле для интенсивности рассеяния света, которая достаточно хорошо подтверждается опытом. Теоретический расчет спектрального состава также согласуется с данными опыта. Таким образом, изотропное рассеяние света в жидкостях не вызывает существенных разногласий.

В середине прошлого столетия появились теории, которые описывают спектральный состав светорассеяния на флуктуациях анизотропии.

Теория временной зависимости флуктуации концентрации в растворе и плотности жидкости детально и строго разработана М.А. Леонтовичем [1]. Ее результаты применены к вопросу о спектре рассеянного света и получена формула для распределения интенсивности рассеянного света по частотам. Согласно этой теории, КЛР вызвано рассеянием света на флуктуациях анизотропии, а спектральный состав рассеянного света определяется временным законом рассасывания флуктуаций анизотропии. Флуктуации анизотропии связаны с флуктуациями тензора деформаций, а сама теория применима вдали от дублета Мандельштама – Бриллюэна [2] и дает следующее распределение интенсивности в зависимости от частоты:

$$I_V(\omega) = \frac{7A^2kT}{12\mu} \frac{2\tau}{1+\omega^2\tau^2}, I_H(\omega) = \frac{A^2kT}{2\mu} \frac{2\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \quad (1.1.1)$$

где $I_V(\omega)$ и $I_H(\omega)$ – интенсивность рассеянного света в частоте, отсчитываемой от частоты возбуждающего света вертикальной и горизонтальной поляризации, соответственно, A – величина, связанная с постоянной Максвелла M соотношением $M=A\tau$, а μ – модуль сдвига, причем согласно максвелловской теории вязкости, $\tau = \frac{\mu}{\eta}$, где η – вязкость среды. Здесь τ – максвелловское время релаксации, равное по Леонтовичу времени релаксации анизотропии; ω – частота, отсчитываемая от центра линии.

Одно из упрощений теории состоит в том, что в ней предполагается наличие только одного времени релаксации анизотропии.

Однако многими экспериментальными данными И.Л. Фабелинского [3,4] было показано, что невозможно полное описание спектрального распределения интенсивности в крыле простой дисперсионной формулой (1.1.1). Уже в работе [3] для описания спектра деполяризованной части молекулярного рассеяния вводились два времени релаксации.

Расчет величины флуктуации давления, энтропии и концентрации по методу, развитому Эйнштейном, дает следующие величины, например [4], для давления P , энтропии S и концентрации C :

$$\langle \Delta P^2 \rangle = \frac{kT}{V^* \beta_S}, \langle \Delta S^2 \rangle = \frac{kC_p \rho}{V^*}, \langle \Delta C^2 \rangle = \frac{CkT}{V^* \partial P_1 / \partial C}. \quad (1.1.2.)$$

Здесь V^* , β_S , P_1 , C , T , k – эффективный объем флуктуации, адиабатическая сжимаемость, осмотическое давление, концентрация, абсолютная температура и постоянная Больцмана, соответственно. Угловые скобки означают усреднение по ансамблю.

Дана суммарная интенсивность света, рассеянного на флуктуациях плотности в жидкости:

$$I = I_{ad} + I_{is} = \frac{I_0 \pi^2 V}{2\lambda^4 L^2} \left[\left(\rho \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_S^2 \beta_S kT + \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_P^2 \frac{\sigma^2 kT^2}{C_p \rho} \right] (1 + \cos^2 \theta) \quad (1.1.3.)$$

В этой работе будет рассматриваться случай, когда эффективные размеры флуктуации значительно меньше длины волны λ рассеянного света.

В случаях, указанных выше, оптические неоднородности флуктуационного происхождения предполагались статическими, "замерзшими", не зависящими от времени, и поэтому выражение (1.1.3) дает интегральную интенсивность.

Валиев К.А. использовал теорию представлений непрерывных групп вращения для учета свойств симметрии в классическом надбарьерном вращении молекул жидкости [5,6]. Они рассмотрели рассеяние света в жидкости как вращательно - броуновское движение молекул. В этих работах впервые с количественной стороны было рассмотрено деполяризованное рассеяние све-

та как результат поворотного движения молекул жидкости. Авторы рассматривают вращательно - броуновское движение молекул в непрерывной среде. Кинетические свойства молекулы описываются тензором вращательной диффузии:

$$D_{jk} = \frac{1}{2} kT (\beta_{jk}^{-1} + \beta_{kj}^{-1}), \quad (1.1.4)$$

а оптические - тензором поляризуемости β_{jk} , причем главные оси этих тензоров могут не совпадать. Контур линии деполяризованного рассеяния жидкости представляет из себя суперпозицию пяти лоренцевских контуров с полуширинами, определяемыми главными значениями тензора вращательной диффузии и тензором поляризуемости.

В случае осесимметричных молекул контур рассеяния представляет суперпозицию трех лоренцевских контуров. Если главные оси тензоров формы и поляризуемости совпадают, то контур деполяризованного рассеяния света сводится к двум лоренцевским.

Главным приближением теории К.А. Валиева мы считаем описание поворотного движения молекул в сплошной среде, т.е. использование гидродинамического приближения. Анализ характера поворотного движения молекул жидкости весьма важен при построении теории анизотропного рассеяния.

Теория К.А. Валиева по существу развита в газовом приближении. Это приводит к тому, что она не в состоянии описать влияние температуры на интенсивность рассеяния, хотя теорию К.А. Валиева можно сопоставить с экспериментом по большому числу характеристик: по интегральным интенсивностям деполяризованного рассеяния, по числу лоренцевских компонент, по весам и полуширинам компонент.

Аппарат теории представлений непрерывных групп вращения для развития теории скачкообразной вращательной диффузии молекул жидкости был применен Е. Н. Ивановым [7]. Он показал, что уравнение поворотного движения молекул жидкости сводится к уравнению вращательной диффузии только тогда, когда молекулы совершают элементарные повороты на небольшие углы.

По теории В.С. Старунова [8,9] любая анизотропная молекула жидкости находится в потенциальной яме, созданной окружением соседних молекул. Рассматриваемая молекула в потенциальной яме под действием теплового движения совершает, по крайней мере, два типа движений: перескоки из одного квазиустойчивого состояния в другое и упругие качания вблизи квазиустойчивых положений. Вклад этих двух движений в анизотропное рассеяние рассматривается раздельно. Теория развивается для маловязких жидкостей с линейными молекулами с одним моментом инерции.

Расчет спектрального распределения интенсивности деполяризованного рассеяния, возникшего вследствие модуляции света поворотным броуновским движением анизотропных молекул, приводит к формуле:

$$I_z = \frac{3}{4} I_x = \frac{4}{45\pi} \frac{\zeta/6kT}{(1 - \frac{I}{4kT}\omega^2) + (\zeta/6kT)^2 \omega^2} \quad (1.1.5)$$

Здесь $\zeta/6kT$ (ζ - коэффициент внутреннего трения; I - момент инерции; ω - циклическая частота; k - постоянная Больцмана; T - абсолютная температура) отождествляется с одной третью дебаевского времени релаксации.

Упругие качания молекулы рассматриваются как броуновское движение осциллятора в вязкой среде, при этом в добавление к коэффициенту трения ζ вводится постоянная g , характеризующая упругие свойства вибратора. В этом случае спектральная плотность интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$I_z = \frac{3}{4} I_x = \frac{4}{45\pi} \frac{6kT}{g} \frac{\zeta/g}{(1 - \frac{I}{g}\omega^2) + (\zeta/g)^2 \omega^2} \quad (1.1.6)$$

Полученное уравнение по форме отличается от (1.1.5) только заменой kT на g и с точностью до инерционных членов совпадает с результатами теории М.А. Леонтовича [1].

В.С. Старуновым была проанализирована также кинетика трансформации крыла с повышением температуры. При переходе от больших вязкостей к малым, крыло уширяется, а при дальнейшем уменьшении вязкости (сжатый газ; жидкость при высоких температурах) центральная часть начнет сужаться, причем по обе стороны от центра начнут формироваться ротационные максимумы. В пределе при $\beta = 0$:

$$I_z = \frac{3}{4} I_x = \frac{1}{120} \frac{I}{kT} |\omega| \exp(-\frac{1}{8kT}\omega^2) + \frac{1}{45} \delta(\omega) \quad (1.1.7)$$

Автором дается также критерий применимости соотношения (1.1.5)

$$\beta^2 \gg \frac{4kT}{I} \quad \text{для области} \quad \omega < 2\beta \quad (1.1.8)$$

Эти условия выполняются при достаточно больших вязкостях, что имеет место при не слишком высоких температурах.

$$I_z = \frac{3}{4} I_x = \frac{I\beta}{6kT} \frac{1}{(1 - \frac{I}{4kT}\omega^2)^2 + (\frac{I\beta}{6kT})^2 \omega^2} \quad (1.1.9)$$

Нетрудно видеть, что в (1.1.9)

$$\frac{\zeta}{6kT} = \frac{1}{3} \tau_D = \frac{4}{3} \frac{\pi a^3 \eta}{kT}, \quad (1.1.10)$$

где $\frac{4}{3} \pi a^3$ - объем молекулы; η - вязкость жидкости, τ_D - дебаевское время релаксации.

Теория В.С. Старунова развивается для линейных молекул, что ограничивает применимость разработанной теории жидкостями, в которых отсутствует ближний ориентационный порядок, ассоциации. Вместе с тем, эта теория - одна из удачных попыток объяснения сложности контура линии рассеяния и количественного описания удаленных участков крыла контура рассеяния.

Явление рассеяния света на флуктуации плотности или флуктуации энтропии ΔS , или температуры ΔT служило предметом разных теоретических исследований в разных средах, которое вполне может быть применено к любым средам в рамках гидродинамического приближения.

А.И. Ансельм [10] в своей работе, посвященной теории электрооптических явлений в жидкостях, состоящих из анизотропных молекул, предпринял попытку учесть взаимную ориентацию молекул жидкости, где для описания ориентационной упорядоченности в жидкостях была введена функция корреляции ориентации $G(\vec{r}, \Omega)$, в которой расположение любой молекулы относительно другой, выбранной за начало отсчета, задается шестью координатами - тремя проекциями расстояния \vec{r} на осях X, Y, Z и тремя эйлеровыми углами θ, ψ, φ .

Автор показывает, что ориентирующее взаимодействие молекул (корреляции молекул) может быть выражено через параметр корреляции J , определяемый как:

$$J = \iint_{\Omega V} G(\vec{r}, \Omega) \cos^2 \theta d\Omega dV, \quad (1.1.11)$$

где $G(\vec{r}, \Omega) = G_0(\vec{r}, \Omega) + \frac{N_0}{4\pi}$ - есть функция корреляции, определяющая число молекул в заданном элементе объема с ориентацией осей симметрии в телесном углу $d\Omega$; G_0 - функция корреляции, характеризующая отклонения осей молекул от изотропного; θ - угол между осями молекул.

Если считать, что ориентирующее взаимодействие распространяется только на первую координационную группу, состоящую из Z молекул, то параметр корреляции имеет вид:

$$J = \sum_Z \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (1.1.12)$$

Из (1.1.12) видно, что если $\cos^2 \theta < 1/3$, то J будет отрицательным, а при $\cos^2 \theta > 1/3$ - положительным. В первом случае экспериментально это проявляется увеличением, а во втором - уменьшением интегральной интенсивности анизотропного рассеяния света с температурой.

Времена релаксации анизотропии - единственный физический процесс, формирующий крыло линии Рэлея. Определение времени релаксации анизотропии по ширине спектральной полосы - это косвенный метод, и пока не было прямых измерений.

Оптические методы прямого измерения времени релаксации анизотропии начинаются с работ Дюге и Хансена [11]. Оптические методы непосредственного измерения времени релаксации анизотропии в большинстве случаев основываются на явлении, которое обычно называется "Оптическим эффектом Керра", наблюдавшееся впервые Майером и Жиром [12], а также Мейкером, Терхьюном и Саважем [13] и состоящее в том, что короткий импульс интенсивного света вызывает в жидкости, состоящей из анизотропных молекул, двойное лучепреломление, аналогичное тому, которое происходит в постоянном электрическом поле (эффект Керра). Таким образом, это явление позволяет создать оптический "затвор", действующий пока длится импульс интенсивного света.

Долгое время флуктуационные теории опирались на термодинамику, которой чужды такие понятия, как частота и дисперсия. В этих термодинамических теориях были работы, рассчитывающие интенсивность света, рассеянного вследствие адиабатических и изобарических флуктуаций. Было получено соотношение этих интенсивностей - соотношение Ландау-Плачека [14], но теории, описывающей весь спектр молекулярного рассеяния света, не появилось.

За создание теории спектра света, рассеянного вследствие различных флуктуаций, включая и флуктуацию анизотропии, после Леонтовича [1] принялся Рытов на основании своей корреляционной теории тепловых флуктуаций в изотропной среде, который создал фундаментальный труд, изложенный в статьях [15], в которых содержались новые предсказания, такие, например, как крыло сжатия - новый участок спектра, который ранее не наблюдался экспериментально.

Корреляционная теория С.М. Рытова оперирует чисто феноменологическими параметрами. Теория развита на основе теории тепловых флуктуаций, у которых состояние неполного равновесия описывается деформациями, температурой и произвольным количеством скалярных $\xi^{(j)}$ ($j=1,2,3$) и симметричных $\xi^{(k)}$ ($k=1,2,3$) тензорных релаксирующих параметров, т.е. свободная энергия единицы объема среды зависит только от этих переменных.

Приводим наиболее общие формулы, описывающие спектры молекулярного рассеяния в различных поляризациях:

$$I_{VV} = \frac{kT}{2\pi i \omega} \left\{ \frac{1}{\Delta} \left[\frac{Xq^2}{3} \left(\frac{XC}{3} - 2YC + 2ZK\alpha \right) + Y^2 Cq^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - 2YZK\alpha q^2 - Z^2 \left(A + Bq^2 \right) \right] + \sum_j \frac{m_j^2}{\lambda_j} + \frac{2}{3} \sum_k \frac{n_k^2}{\lambda_k} - \text{к.с.} \right\}, \quad (1.1.13)$$

$$I_{VH} = I_{HV} = - \frac{kT}{2\pi i \omega} \left(\frac{X^2 q^2}{4A} + \frac{1}{2} \sum_k \frac{n_k^2}{\lambda_k} - \text{к.с.} \right), \quad (1.1.14)$$

$$I_{HH} = \frac{kT}{2\pi i \omega} \left\{ \frac{q^2}{\Delta} \left[\frac{X^2 C}{2} \left(1 - \frac{\cos \theta}{3} \right) + 2X(YC - ZK\alpha) \cos \theta \right] + \frac{1}{2} \sum_k \frac{n_k^2}{\lambda_k} \sin^2 \theta - \text{к.с.} \right\} + I_{VV} \cos^2 \theta. \quad (1.1.15)$$

Здесь $A = \mu q^2 - \rho_0 \omega^2$, $B = K + \frac{\mu}{3}$, $C = \frac{1}{T_0} \left(\rho C_V - \frac{kq^2}{i\omega} \right)$, где μ – модуль сдвига, ρ_0

– плотность и k – коэффициент теплопроводности, K – модуль сжатия:

$$\Delta = (A + Bq^2)C + K^2 \alpha q^2.$$

Здесь приведено самое общее решение задачи, но в таком общем виде формулы (1.1.13) - (1.1.15) трудно применить к описанию результатов опыта. В них много параметров, представляющих собой величины, которые, в принципе, могут быть получены из независимых опытов.

Для описания спектрального распределения интенсивности в КЛР, а также для проверки внутренней самосогласованности теории, необходимо знать температурную зависимость шести параметров: μ_∞ – модуль сдвига при

$\omega \rightarrow 0$, τ_1 , τ_2 , η , M и $D = \frac{\tau_1 - \tau_M}{\tau_M - \tau_2} \left(\frac{2\varepsilon\mu\eta - \chi_\infty \tau_2}{\chi_\infty \tau_1 - 2\varepsilon\mu\eta} \right)^2$, где χ_∞ – упругооптиче-

ская постоянная при $\omega \rightarrow \infty$, τ_M – максвелловское время релаксации; $\varepsilon = n^2$ – диэлектрическая проницаемость.

По теории С.М. Рытова, интенсивность деполаризованной части рэлеевского рассеяния, так же как и поляризованной, должна всегда возрастать с повышением температуры среды. Однако эксперименты показывают, что такой температурный ход наблюдается не для всех жидкостей.

Недостатком всех микроскопических теорий деполаризованного рассеяния света в жидкости является предположение о независимости ориентации молекул («газовое» приближение), т.е. пренебрежение, ориентирующее взаимодействие. То, что в жидкости имеется ближний «ориентационный» порядок, в настоящее время не вызывает сомнений, так как это доказано несколькими независимыми методами.

За фундаментальной феноменологической работой следует ряд исследований теоретического характера, относящийся к феноменологическому описанию спектра света, рассеянного на различных флуктуациях.

В работах Монтейна [16,17], в которых учитывается тепловая релаксация с одним временем τ и находятся формулы для распределения интенсивности в центральной или рэлеевской линии и компонентах Мандельштама-Бриллюэна. Подробно обсуждается соотношение Ландау-Плачека. Спектры света, рассеянного вследствие флуктуации анизотропии, в этих исследовани-

ях не обсуждаются. Однако к этому времени можно было считать, что количественная феноменологическая теория спектров света, рассеянного вследствие флуктуации различного происхождения, была построена и удовлетворительно описывала результаты опыта.

Авторы работ [18,19] предполагают, что движение молекул жидкости можно разложить на три слабозависимых заторможенных вращения относительно главных осей момента инерции, что даёт некоторое расширение релаксационной теории, которое хорошо позволяет объяснить сложность контура линии деполаризованного рассеяния и одновременно использовать явление рассеяния для получения более детальной информации об ориентационном движении молекул. При этом учитывался факт независимости вращения свободной молекулы относительно трех осей эллипсоида инерции. Авторы исходят из того, что физическая картина анизотропного рассеяния может быть построена путем переноса на жидкость механизма анизотропного рассеяния в газах. Но, в отличие от газов, в жидкости происходит сильное взаимодействие молекул, приводящее, во - первых, к заторможенному вращению, и во - вторых, к возможности появления локальной анизотропии (ближний порядок). Поэтому предполагается, что движение молекул жидкости можно разложить на три слабозависимых заторможенных вращения относительно главных осей момента инерции. Степень заторможенности вращения по разным осям инерции различна как из-за различной формы молекулы (протяженности), так и в силу анизотропии внутреннего поля. Вращение относительно каждой оси приводит к определенному распределению интенсивности. В спектре деполаризованного рассеяния это проявится в том, что контур линии рассеяния будет представлять сумму трех дисперсионных контуров:

$$\mathfrak{S} = \frac{\alpha_1}{\pi} \frac{\sigma_1 I}{\sigma_1^2 + \nu^2} + \frac{\alpha_2}{\pi} \frac{\sigma_2 I}{\sigma_2^2 + \nu^2} + \frac{\alpha_3}{\pi} \frac{\sigma_3 I}{\sigma_3^2 + \nu^2} \quad (1.1.16)$$

Полуширины σ_i ($i=1,2,3$) этих лоренцовских контуров связаны с временами релаксации вращательного движения по соответствующим осям соотношением $\sigma_i = \frac{1}{2 \pi c \tau_i}$; где τ_i - время релаксации ориентации, которое будет

отличаться за счет различия в периодах «свободного вращения» τ_0 и вследствие различия в энергиях активации вращения «U» из-за анизотропии внутреннего поля и анизотропии молекул; I - интегральная интенсивность; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ - веса контуров. В «газовом» приближении (без учета корреляции ориентации молекул) веса составляющих контуров определяются анизотропией поляризуемости молекулы в плоскости, перпендикулярной оси вращения:

$$\alpha_i = \frac{(a_k - a_j)^2}{2g^2} \quad ; \quad i, j, k = \xi, \eta, \zeta \quad , \quad (1.1.17)$$

где $g^2 = [(a_\xi - a_\eta)^2 + (a_\eta - a_\zeta)^2 + (a_\xi - a_\zeta)^2]$ - анизотропия молекулы; a_ξ, a_η, a_ζ - главные значения тензора поляризуемости, а i, j, k - обладают циклическим порядком. Для осесимметричных по поляризуемости молекул ($a_\eta = a_\zeta$), но не

осесимметричных по форме молекул, вращение относительно оси симметрии оптически неактивно. Соответственно, $\alpha_3 = 0$, $\alpha_1^{\text{газ}} = \alpha_2^{\text{газ}} = 0,5$ и контур линии рассеяния представляется двумя лоренцевскими кривыми.

Известно, что вычисленная в газовом приближении интенсивность деполяризованного рассеяния плохо совпадает с экспериментально измеренной. Это расхождение связано с корреляцией в ориентации молекул. Поэтому соотношение (1.1.17) согласно работам [18,19] должно выполняться лучше при высоких температурах, когда степень корреляции должна падать.

Таким образом, контур линии деполяризованного рассеяния согласно [18,19] представляет сумму трех лоренцевских контуров с весами, приближенно определяемыми по (1.1.17). Следует ожидать температурной зависимости α_i , связанной с изменением степени корреляции ориентации молекул. Плюс ко всему этому, предлагаемая модель более детально объясняет температурные изменения параметров по многим пунктам: по числу составляющих компонент для осесимметричных и асимметричных молекул, весам составляющих контуров, температурным изменениям весов, полуширин, интегральной интенсивности контуров и т.д. При обсуждении мы еще вернемся к этой работе и изложим более детально те следствия, которые вытекают из этой модели (модель заторможенного вращения молекулы - ЗВМ).

Микроскопическая теория рассеяния света в жидкостях разработана в работе [20]. В этой работе рассматривается аналогия между спектральной интенсивностью рассеянного света и дифференциального сечения рассеяния. На основе микроскопических расчетов показателя преломления жидкостей получается общее выражение для спектральной интенсивности в виде ряда α , ρ и поляризуемости на единицу объема жидкости. Результат показан в обобщенном виде с помощью теории Ландау-Плачека и выражается в терминах множественной корреляции функций пространства - времени.

В работе А.Ф. Андреева [21] показано, что вблизи критических точек должна наблюдаться критическая опалесценция для симметричного (деполяризованного) рассеяния. Точнее, речь идет о флуктуациях в распределении тепловых флуктуаций с указанными длинами волн по значениям их волнового вектора.

Согласно статистической теории, сечение рассеяния может быть представлено набором корреляционных функций одно-, двух- и многочастотных операторов. Это позволяет интерпретировать на молекулярном уровне введенные феноменологической теорией внутренние параметры и воспользоваться эффективными статистическими методами получения релаксационных уравнений для них. Так, в работе [22] вычислены спектральная и интегральная интенсивность деполяризованного рассеяния света с учетом как диполя индуцированного взаимодействия, так и положения электронных оболочек при столкновении молекул в жидкой фазе. Показано, что в жидкости существует диссипативная мода, ответственная за низкочастотный лоренциан, и колебательная мода, которая обуславливает высокочастотное крыло и зависит от четвертого момента функции корреляции. То есть, речь идет о

сложной форме контура рассеяния. Но нет количественных оценок того или иного механизмов.

В работе [23] развивается теория формы и ширины линий рэлеевского рассеяния молекул, участвующих в ограниченной вращательной диффузии (ОВД). ОВД характеризуется тем, что доступных ориентаций участвующих в ней молекул вообще меньше, чем при обычной вращательной диффузии (ВД). Авторы показывают, что форма линии рэлеевского рассеяния молекулами, совершающими ОВД, представляет собой всегда сумму не более трех (без учета базовой линии) лоренцианов,

$$I_{\text{ВН}}(\omega_f) = \frac{1}{2} [C_1^2 \rho(\Delta\omega, \nu_1^2 (\nu_1^2 + 1) D_R + \\ + C_1^1 \rho(\Delta\omega, \nu_1^1 (\nu_1^1 + 1) D_R] \quad (1.1.18)$$

$$\rho(\Delta\omega, x) = \frac{1}{\pi} \frac{x}{x^2 + [\Delta\omega]^2} \quad , \quad (1.1.19)$$

где ν_i^i и C_i^i - функции угла раскрытия конуса ОВД и коэффициента диффузии D_R ОВД. В работе рассматриваются двухатомные или вообще линейные молекулы. Теория ОВД оперируется ограниченной вращательной подвижностью молекул, но чем накладываются эти ограничения? И кроме того, она развита в гидродинамическом приближении (введение D_R).

ОВД показывает, что для хаотически распределенных осей конусов наблюдаемый контур ДКМРС будет представлять из себя суперпозицию трех лоренцеанов, так же как и в модели ЗВМ, а при упорядоченном расположении осей конусов ($\theta=0$) - один контур. Но как в жидкости спонтанно может наступить такая упорядоченность? Возникновение ОВД, по всей вероятности, может реализоваться в движении отдельных связей в сильно вытянутых молекулах.

Новая по своему характеру гипотеза выдвигается в работе [24]. Предполагается, что крыло линии Релея может представлять собой люминесценцию жидкости, возникающую при поглощении света в тех местах, где происходят сильные флуктуации ближнего порядка, ведущие к заметным локальным изменениям ширины запрещенной зоны. С этой точки зрения авторы утверждают, что протяженность крыла должна зависеть от частоты возбуждения. Здесь не очень понятно, о какой ширине запрещенной зоны идет речь в жидкостях. Вообще люминесцентный механизм исключать нельзя, но для надежного разделения вкладов от люминесценции и рассеяния необходимы временные измерения (время затухания), причем в диапазоне времен 10^{-12} - 10^{-13} с. Пока, насколько нам известно, таких работ при исследовании рассеяния света нет.

В работе [24] показано, что структура умеренно дальней части спектра деполаризованного рассеяния света в простых жидкостях ($\nu k^2 < \omega < 1/\tau_M$) содержит неаналитические вклады, в принципе, не сводимые к набору лоренцианов.

Сечение деполаризованного рассеяния света в простых жидкостях определяется, главным образом, корреляторами неприводимых парных поляризуемостей:

$$I^{VH}(\omega) \sim \frac{1}{2} Vn^2 \{ \langle a_{xz}(1,2;t) a_{xz}(1,2;0) \rangle_{\omega} + n \langle a_{xz}(1,2;t) a_{xz}(1,3;t) \rangle + \frac{1}{4} n^2 \langle a_{xz}(1,2;t) a_{xz}(3,4;0) \exp(iqR_{13}) \rangle_{\omega} \} \quad (1.1.20)$$

Здесь $a_{xz}(1,2,t) = a_2 (|r_1(t) - r_2(t)|) n_x^{12}(t) n_z^{12}(t)$, где $n^{12}(t) = (r_1(t) - r_2(t)) / |r_1(t) - r_2(t)|$, $R_{13} = r_1 - r_2$ - радиус-вектор, задающий относительное расположение пар частиц; $\langle \dots \rangle_{\omega}$ обозначает спектральную плотность корреляционных функций. Предполагается, что падающий луч направлен вдоль оси **X** и поляризован вдоль оси **Z**. Формула (1.1.20) справедлива при условии, что расстояние между частицами значительно меньше длины волны падающего света.

В работе [25] определено температурное поведение релаксационного параметра **R** по спектрам анизотропного рассеяния света в изотропной фазе нематиков ПАА и МББА, связывающего ориентационные и трансляционные моды движения, а также ориентационной вязкости ν . Делается попытка проверить теории для формы линии компоненты $I_{zx}(\omega)$ при условии $q^2 \eta / \rho \Gamma \gg 1$ в изотропной фазе нематиков ПАА и МББА. Для этого случая наблюдается лоренциан шириной $\Gamma / (1-R)$, а спектр компоненты $I_{zx}(\omega)$ можно представить в виде

$$I_{zx}(\omega) \sim \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\Gamma}{1-R} \left[\frac{\Gamma^2}{(1-R)^2} + \omega^2 \right]^{-1} \cos^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.1.21)$$

Здесь Γ - полуширина, ω - разность частот возбуждающего и рассеянного света, θ - угол рассеяния, η - коэффициент вязкости, $q = 2k_i \sin(\theta/2)$, где k_i - волновой вектор возбуждающего света, ρ - плотность.

Из (1.1.21) видно, что спектр компоненты $I_{zx}(\omega)$ рассеянного света состоит из двух частей: лоренциана с полушириной Γ , обусловленного поворотным движением молекул, который не взаимодействует со сдвиговыми движениями, и второго члена, форма линии которого является функцией двух безразмерных параметров - R и $q^2 \eta / \rho \Gamma$.

Ванг [26] разработал уравнения состояния, пригодные для линейных вязкоупругих жидкостей, чтобы описать вид спектров поляризованного и деполаризованного рассеяния света в вязкоупругих жидкостях, состоящих из анизотропных молекул. Ванг был первым, кто ввел коэффициенты связи между вращательными и трансляционными степенями свободы. Теория вводит зависящие от времени обобщенные вязкости, которые могут учитывать эффекты перевода, вращательно-трансляционную связь в гидродинамических уравнениях. Показано, что такая связь приводит к снижению вязкости динамического сдвига, и, таким образом, делает объемную вязкость при определении доминирующим изотропным спектром рассеяния света.

В связи с исследованием проблемы динамики молекул в жидкости на основании спектров деполяризованного рассеяния проведено разделение ориентационных и столкновительных (межмолекулярных) вкладов в флуктуации диэлектрического тензора жидкости, определяющие спектр рассеяния [27]. Предложена простая гидродинамическая модель с несколькими подгонными параметрами, которые могут быть вычислены на основании макроскопической теории молекул. Обсуждена зависимость спектра рассеяния от вязкости жидкости и проанализировано молекулярное поведение некоторых органических жидкостей. Мы не останавливаемся подробно на этой работе, так как она вводит несколько параметров. Известно, что экспериментальная проверка многопараметрической теории всегда затруднительна. А при современной вычислительной технике подгонкой параметров довольно легко можно добиться согласия эксперимента с теорией.

В работе [28] проведено теоретическое и экспериментальное изучение зависимости от температуры и давления интегральной интенсивности I рассеянного света жидкостей на основе тетраэдрических молекул типа CCl_4 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ и бинарных смесей. Показано, что основной вклад в интегральную интенсивность дают взаимодействия "диполь - индуцированный диполь".

Авторы работ [29] дали некоторые гидродинамические уравнения, которые описывают динамику сдвига жидкости, состоящей из анизотропных молекул, как в нормальном, так и в его переохлажденной фазе. Они использовали эти уравнения для анализа 90° , т.е. деполяризованную часть рассеяния света, выполненную в переохлажденной фазе стеклообразующей жидкости, и показали, что информация, получаемая из этого анализа, согласуется с независимыми измерениями вязкости при сдвиге, выполненном на этой жидкости в том же диапазоне температур.

Приведенные теории [26-29] имеют общее, которое связано с теорией методики экспериментов и динамики системы, которая измеряется в рассеянии света, на равных. Одним важным недостатком этих теорий является слишком упрощенное для определения динамики жидкости, хотя феноменология для части рассеяния света является правильным.

Поскольку все упомянутые теории - феноменологические, трудно принять решение, какому из них будет дано "правильное" описание спектров.

Авторы работ [30] разработали микроскопическую теорию рассеяния света для линейных молекул. Они взяли для создания теории следующие корреляционные функции:

$$I^{VV}(q, \omega) \approx a^2 S_{00}''(q, \omega) + g \frac{4\pi}{15} (S_{22}''(q, \omega) + \frac{1}{3} (S_{22}''(q, \omega) - ag \frac{4}{3} \sqrt{\frac{\pi}{5}} (S_{20}''(q, \omega))) \quad (1.1.22)$$

$$I^{VH}(q, \omega) \approx g^2 \frac{4\pi}{15} (\sin^2(\Theta/2) S_{22}''(q, \omega) + \cos^2(\Theta/2) S_{22}''(q, \omega)) \quad (1.1.23)$$

где $S_{ll'}^{mm'}(q, \omega)$ - динамическая корреляционная функция тензорных плотностей.

В микроскопической теории они выполняют все правила динамики жидкости, состоящих из линейных молекул, в отличие от предыдущих феноменологических теорий. Подчеркиваем важность индекса спиральности m для микроскопической теории, показывая, что если $m=1$, то формула соответствует хорошо известной теории Рытова. Отметим, что эта микроскопическая теория только для жидкостей, состоящих из линейных молекул.

Авторы работы [31] связывают наблюдаемый контур в ДКМРС, полученных в экспериментах, с релаксацией анизотропии поляризуемости молекулы или атома и описывают его функцией автокорреляции времени недиагональной компоненты Π_{xz} коллективной поляризуемости, т.е. Π

$$\Psi_{xz}(t) = \frac{\langle \Pi_{xz}(0)\Pi_{xz}(t) \rangle}{\frac{1}{15}N\langle \gamma^2 \rangle}, \quad (1.1.24)$$

здесь N - число молекул, γ - анизотропия поляризуемости. Она равна

$$\gamma^2 = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2) \right] \quad (1.1.25)$$

Коллективная поляризуемость равна сумме молекулярной поляризуемости и поляризуемости межмолекулярных взаимодействий:

$$\Pi = \Pi^M + \Pi^I \quad (1.1.26)$$

Авторы приводят выражение, которое может определять интегральную интенсивность молекулярного рассеяния:

$$I_{Ray} = K \left[(1 + G_{xz})^2 g_2 \langle (\Delta \Pi_{xz})^2 \rangle \right] \quad (1.1.27)$$

Эту формулу авторы используют только для получения значения коэффициента коллективной поляризуемости молекул.

В работе [32] используется динамический метод рассеяния света для измерения как поляризованной, так и деполаризованной части МРС. Эти результаты позволяют извлекать информацию о структуре релаксационных процессов вращательных движений, и могут получать информацию о переводах вращений по соединениям и явлениям молекулярных переориентационных в жидком состоянии типа молекул дифенилметана. Авторы приводят подробную формулу расчета, но эта формула действительна только в регионе с низкой вязкостью.

Изменение формы крыла линии релеевского рассеяния света с влиянием внешнего электрического поля изучается в теоретических работах. Предполагается, что молекулы имеют анизотропные электрические характеристики и не обладают постоянным дипольным моментом. Авторы показывают, что ориентация молекул во внешнем поле приводит к изменению формы и спектрального состава линии рассеяния. Форма крыла релеевской линии является существенно лоренцевской и имеет дополнительные локальные максимумы, положения и пиковую интенсивность, которые сильно зависят от величины поля.

Авторы работы [33] дают теоретическое объяснение коллективной динамики молекул в инертных газах, так как инертные газы и их жидкости представляют собой простейшие системы для изучения и точных исследований коллективной динамики жидкости вещества, и приводят краткое изложение идей и формул, имеющих отношение к описанию акустических возбуждений в простейшем случае одноатомных однокомпонентных жидкостей. Общее выражение для спектра

$$I(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\langle \omega_0^2 \rangle M'(Q, \omega)}{[\omega^2 - \langle \omega_0^2 \rangle + \omega M''(Q, \omega)]^2 + [\omega M'(Q, \omega)]^2} \quad (1.1.28)$$

Здесь $M'(Q, \omega)$ - та функция, которой авторы посвящают эту статью. Они дают экспоненциальную функцию в следующем виде:

$$M'(Q, \omega) = 2B(Q)\delta(t) + (\gamma(Q) - 1)\langle \omega_0^2 \rangle \exp[-\Gamma_T(Q)t] \quad (1.1.29)$$

Авторы не указывают, каковы условия для применения этих формул для жидкостей. Но они вносят свой вклад в теорию коллективной динамики молекул в веществах.

В работах [34] с единых позиций рассмотрены методы разделения переменных, расширенных граничных условий и поточечной сшивки для решения задачи рассеяния света несферическими частицами. Показаны их взаимосвязи и эквивалентность при выполнении условия математической корректности (гипотезы Рэлея). Анализ, обсуждение и сравнение областей применимости методов в ближней и дальней областях проведены как с аналитической точки зрения с опорой на аналитические исследования, так и с практической, базирующейся на численных расчетах.

Интенсивность релеевского рассеяния пропорциональна числу рассеивателей в разреженном газе. В отличие от этого, для жидкостей или твердых веществ при низких температурах, любое боковое рэлеевское рассеяние может быть в значительной степени подавленным. Авторы работы [35] используют модели, чтобы показать, что подавление релеевского рассеяния пропорционально отношению длины межмолекулярной корреляции и расстоянию между молекулами. Они показывают, что длина межмолекулярной корреляции изменяется от нуля для идеального газа до размеров системы для идеально упорядоченного кристалла при нулевой температуре. Для того, чтобы проиллюстрировать важность межмолекулярной корреляции, они изучали ряд решаемых моделей. Но которая из этих моделей для какой системы - в литературе не сказано.

Теоретически был изучен механизм и некоторые свойства компоненты деполяризации слабого рассеяния света от различных классов сред. Исходя от углового распределения степени поляризации, авторы связывают изменение степени деполяризации различной природы. Одним из них является векторное влияние, которое перераспределяет падающий свет на компоненты, а другое - взаимодействие со средой, которая модулирует корреляционные свойства падающего поля. Они также показали, что существует зависимость углового распределения от состояния поляризации падающего, т.е. угловая

диаграмма и ее симметрия зависит как от ориентации, так и от эллиптичности поляризации падающего света. Случайный свет был проанализирован в пространственно-частотной области. Но авторы не дали четкое объяснение каждого механизма.

В работе [36] получены формулы для расчета амплитуды и фактора светорассеяния в приближении Рэлея-Ганса-Дебая различных молекул, имеющих ось вращения, в частности конуса, полушара, параболоида вращения и тела, полученного вращением овалов Кассини. Для этих и других форм частиц проведен сравнительный численный расчет значений факторов эффективности светорассеяния и индикатрисы светорассеяния с использованием параметра эквивалентного радиуса шара. Получено хорошее согласие в области малых углов для индикатрисы светорассеяния всех форм частиц, кроме конуса. Его можно трактовать с точки зрения результатов, полученных из эксперимента.

В работе [37] рассчитаны контуры линий, в которых одновременно учтены столкновения с рассеянием на большие и классические малые углы, а также дифракционное рассеяние молекул на основе квантово-механического выражения для ядра интеграла столкновений и дисперсионного потенциала межмолекулярных взаимодействий. Контурные линии, в которых корректно учтены сильные и слабые столкновения, анализ роли столкновений с рассеянием на большие, дифракционные и классические малые углы определены систематическими погрешностями общепринятой модели сильных по скоростям столкновений и аналитически сделана аппроксимация контура, пригодного для количественной обработки спектров молекул.

Полученный контур применим для обработки большого числа линий колебательно-вращательных спектров молекул, не имеющих постоянного дипольного момента и уширенных теми же или другими молекулами без дипольного момента и нейтральными атомами.

Ограничения применимости полученного приближенного контура в количественной обработке спектров, в первую очередь, связаны с выбором определенного (дисперсионного) типа межмолекулярных взаимодействий.

В работе [38] изучены оптические силы с радиальной анизотропией с помощью обобщенной теории Ми и теории Максвелла методом интегрирования тензора напряжений для падающей плоской волны, и можно увидеть, что оба аналитических и численных результата показывают аномальные модели закона Рэлея вместо известной зависимости от параметра волнового числа и размера, т.е. $F \approx k_0^4 a^6$.

Когда в среде имеется электрический дипольный резонанс, то есть $\epsilon_i = -(\nu_i^1 + 1)$, авторы вводят выражение $F \approx k_0^0 a^2$. Это указывает на то, что оптическая сила не зависит от числа падающей волны и будет полностью усиливаться.

С другой стороны, оптическая сила, действующая на анизотропные молекулы, также может быть полностью подавлена с асимптотикой $F \approx k_0^8 a^{10} F$,

когда будет $\varepsilon_i = (\varepsilon_r + 1)/(2\varepsilon_r)$ и магнитной проницаемостью $\mu_i = (\mu_r + 1)/(2\mu_r)$

В этой работе все результаты были получены для недиссипативного случая. Но довольно трудно наблюдать аномальное поведение оптической силы в реальных диссипативных системах. Можно считать, что эти результаты могут стимулировать дальнейшие экспериментальные и теоретические работы по этим направлениям, так как они предлагают интригующие возможности в оптических ловушках и манипуляциях частиц.

§1.2. О механизме формирования высокочастотной области спектра деполяризованного компонента молекулярного рассеяния света в жидкостях

Деполяризованный свет, рассеянный вследствие флуктуаций анизотропии, в спектре рассеянного света в жидкостях в многочисленных экспериментальных исследованиях был обнаружен в виде довольно широкой полосы с максимумом, совпадающим с положением частоты возбуждающего света и с падающей в обе стороны, простираясь на 200-250 см^{-1} и даже дальше и обычно называемой крылом линии Рэлея. Но количество работ, посвященных дальним участкам ДКМР, как в теоретическом, так и в экспериментальном плане очень мало.

Все изложенные работы §1.1 рассматривают ограниченную спектральную область деполяризованного рассеяния света в жидкостях. Между тем известно, что крыло линии Рэлея в жидкостях простирается до 300 см^{-1} и более. В связи с этим возникает вопрос о природе дальних участков крыльев в ДКМР света в жидкостях.

Формулы теории Леонтовича (1.1.1) дают путь к рациональному сопоставлению теории с опытом. Один из таких способов сопоставления, использованный в [1], состоит в следующем.

По оси ординат откладывается величина, обратная интенсивности $I(\omega)^{-1}$, а по оси абсцисс - ω^2 . Тогда уравнение прямой может быть записано в следующем виде:

$$I(\omega)^{-1} = c^{-1} + \frac{\omega^2 \tau^2}{c} \quad (1.2.1)$$

На рис. 1.2.1 приведен схематический график того, что получается, как правило, в опыте для различных жидкостей для крыла линии Рэлея в широком интервале частот. На типичном графике сразу можно видеть, что существует три участка.

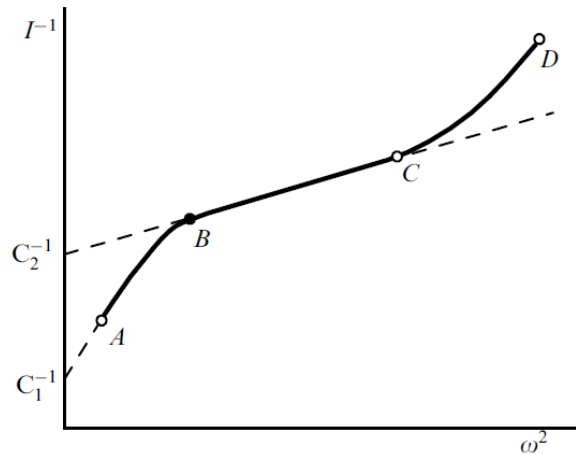


Рис.1.2.1. Типичный график зависимости $I(\omega)^{-1}$ от ω^2 в крыло линии Рэ-
лея.

Два участка с линейной зависимостью: это участки AB и BC . Из этого экспериментального результата следует, что крыло линии Рэля характеризуется, по крайней мере, двумя временами релаксации анизотропии. Участок CD не может быть описан прямой линией, и о природе этого участка есть самые различные точки зрения. Некоторые работы подтверждают, что эта далекая часть крыла линии Рэля описывается экспоненциальной зависимостью интенсивности от частоты, между тем другие авторы полагают возможным описать участок CD степенной функцией. Вопрос этот нельзя считать окончательно решенным, поскольку нет надежного экспериментального исследования этого участка спектра. В области CD интенсивность очень слаба и поэтому в пределах значительных ошибок измерения обе точки зрения могут получить "подтверждение".

Теория В.С. Старунова [8,9] - одна из удачных попыток объяснения сложности контура линии рассеяния и количественного описания удаленных участков крыла контура рассеяния. В.С. Старунов и другие авторы полагают возможным описать участок CD с помощью степенной функции.

В работе И.З. Фишера [39] обсуждается следствие из экспериментального факта экспоненциального убывания интенсивности далеких крыльев (от 200см^{-1} и больше) линий молекулярного рассеяния света. Физическое происхождение этого явления рассматривается как отражение динамики начального бесстолкновительного режима временной эволюции рассеивающей системы. Изложенные соображения делают предложение некоей универсальности экспоненциального закона для всех нормальных систем.

В работе [40] рассматривается вопрос о природе дальней части крыла линии в семействе дизамещенных бензола. Анализ показывает, что наиболее вероятным типом ориентационных движений молекул в жидкостях ароматического ряда являются малоугловые качания, временная эволюция которых реализуется по механизму Френкеля. Окончательно спектр деполаризованного рассеяния света на частотах $\omega > 1/\tau$ определяется выражением

$$I^{VH}(\omega) \sim \left[\frac{3}{5}(\alpha_0^{(2)})^2 + \frac{113}{20}(\alpha_2^{(2)})^2 \right] (K_1(\omega) + K_2(\omega)) + \frac{16}{3}(\alpha_2^{(2)})^2 K_2(\omega) \quad (1.2.2)$$

Из (1.2.2) следует, что спектр может быть аппроксимирован суперпозицией трех, а в случае $I_1 \cong I_2$ двух гауссианов, причем с ростом ω все более весомым оказывается вклад гауссиана с наименьшим моментом инерции молекулы.

Дальние участки ДКМРС бензола и циклопропана в интервале частот 1-300 см^{-1} ($T=293 \text{ K}$) изучены в работе [41]. Показано, что во всех случаях контур линии рассеяния может быть представлен как сумма двух вкладов: узкого, происходящего от флуктуаций ориентации (лоренциан), и широкого, определяющего роль индуцированного взаимодействия и имеющего профиль демпфированного осциллятора (экспонента).

Авторы работ [42-45] при изучении высокочастотной области ДКМР в непростых жидкостях и в области частот 50-260 см^{-1} при различных температурах обнаружили, что дальние участки крыльев ($>30 \text{ см}^{-1}$) состоят из трех экспоненциальных участков с различными параметрами экспонент.

В работах при изучении дальних крыльев ДКМРС в простых, состоящих из сферических молекул, жидкостях и в области частот 30-260 см^{-1} , обнаружили, что дальние участки крыльев состоят из одного экспоненциального участка с различными параметрами экспонент.

Согласно работе [44], в спектральной области 30-250 см^{-1} наблюдалось три экспоненциальных участка, в областях 90-130 см^{-1} [45] и 20-100 см^{-1} [40] - один экспоненциальный участок, а область 50-260 см^{-1} [42] описывается с помощью двух гауссианов и т.д.

Спектры молекулярного рассеяния света поляризованного и деполаризованного составляющих для жидкого аргона были исследованы при температуре 130 K и в интервале частот до 370 см^{-1} . Эти экспериментальные результаты были сопоставлены с различными теориями. Но эти теории не совпадают с полученными в экспериментах данными других веществ.

В работах [46,47] изучались ориентационные и индуцированные вклады движения молекул в низкую область частоты деполаризованной компоненты рэлеевского рассеяния света в переохлажденном орто-терфениле, с помощью метода молекулярной динамики. Авторы в своих исследованиях сделали упор по степеням свободы молекулы ортотрифенила, т.е. дали две модели, каждая из которых рассматривалась отдельно:

а) Модель кольца R, к каждому фенильному кольцу присвоили поляризуемость бензола (ориентационное).

б) Модель зоны S, фенильное кольцо по поляризуемости разделили на шесть зон (вибрационное).

Сопоставляя полученные результаты эксперимента с теорией, пришли к выводам, что их общая форма спектра очень похожа, вибрационные и ориентационные вклады очень похожи как по форме, так и по интенсивности, т.е. для широкого класса жидкостей деполаризованная часть спектра рассеянного

света появляется за счет суперпозиции вибрационных и ориентационных движений молекул.

В работе [48] приведено определение плотностной и температурной зависимостей времени структурной релаксации τ в воде с помощью спектроскопии неупругого ультрафиолетового рассеяния в термодинамическом интервале (1-4000 бар, 253-323 К), в котором наблюдалось несколько водных аномалий. Обнаружены зависимость температуры активации Аррениуса при постоянной плотности и монотонное уменьшение плотности при постоянной температуре. Отмечается, что комбинированное поведение τ с температурой и плотностью показывает, что отличие от предыдущих результатов в исследованном термодинамическом интервале в том, что релаксационный процесс управляется зависимой от плотности свободной энергией активации Гельмгольца скорее, чем простой энергией активации. Экстраполяция наблюдавшейся феноменологии при низких температурах согласуется с гипотетическим фазовым переходом жидкость-жидкость.

Сильные межмолекулярные взаимодействия ближнего порядка в жидкостях приводят к изменению радиуса корреляций ориентации и положения между ближайшими соседними молекулами, но, как правило, предполагается, что такие корреляции распространяются, в большей мере, в виде нескольких молекулярных диаметров. Именно этому предположению посвящены работа Д.П. Шелтона [49]. Приведены результаты экспериментов второй гармоники рассеяния света, т.е. гиперрелеевское рассеяние.

Автор разделяет интенсивность рассеянного света на поперечные и продольные моды и дает следующие выражения:

$$I_{vH} = A_0 + A_T \sin^2(\theta/2) + A_L \cos^2(\theta/2) \quad (1.2.3)$$

$$I_{HH} = A_0[\sin^2 \theta + P^2 \cos^2 \theta] + A_T[1 - (R - 1)\cos \theta]^2 \sin^2(\theta/2) + A_L[1 + (R - 1)\cos \theta]^2 \cos^2(\theta/2) \quad (1.2.4)$$

Затем, автор проводит сопоставление результатов эксперимента с теоретической частью, полученной по вышеуказанной формуле степени деполяризованности рассеянного света, и приходит к мнению, что межмолекулярное взаимодействие дальнего порядка делает свой вклад к рассеянному свету, а именно, к дальней области КЛР. Автор не дает объяснения коэффициентам продольной и поперечной моды и как влияет на это температурное изменение.

В работе [50] изучается функция ориентации корреляции (ФОК) молекулы воды в жидкой фазе с использованием классической функции теории плотности (ФТП). Предложена новая вычислительная процедура для изучения ориентационных корреляций в жидкой воде. Показано, что ФОК демонстрирует масштаб дальнего колебательного действия и доходит до десятков молекулярных диаметров, т.е. около 40 Å, а угловая корреляционная функция затухает колебательным образом, как это было предложено в работе [49]. Также утверждается, что дальние корреляции, в основном в дипольных направлениях, мало зависят от угла поворота.

Полная теория спектрального состава рассеянного света должна ответить на вопрос о температурной зависимости формы контура. Однако в существующих теориях это есть в неявном виде только через температурную зависимость феноменологических коэффициентов типа вязкости. Этого явно недостаточно, так как изменение температуры может влиять не только на изменение параметров, но и на вес того или иного механизма.

Неполный учет всех механизмов рассеяния (трактовка эксперимента с помощью одной теории, особенно - если теория феноменологична) также, естественно, будет приводить к искаженным данным по параметрам, введенным в теорию.

Таким образом, из изложенного выше ясно, что вопрос спектрального состава ДКМРС в жидкостях на сегодняшний день нельзя считать до конца изученным как в теоретическом, так и в экспериментальном планах.

Первоочередная задача - это анализ имеющегося экспериментального материала. В силу общей теории необходима постановка по возможности решающих исследований с целью выявления реальности различных механизмов, оценка весов соответствующих процессов.

С точки зрения эксперимента необходимо проведение тщательных измерений спектрального состава ДКМРС в широком спектральном и температурном интервалах. При этом необходима корректная обработка экспериментальных результатов, позволяющая в наиболее явном виде оценить вклады от различных механизмов, дающих вклад в ДКМРС.

§1.3. Исследование механизмов возникновения ориентационной релаксации молекул в спектрах молекулярного рассеяния света

Очень многие экспериментальные результаты по изучению распределения интенсивности по частотам в спектре света, рассеянного вследствие флуктуации анизотропии, сопоставлялись с релаксационной теорией спектра света, рассеянного вследствие флуктуации анизотропии М.А. Леонтовича [1], и на основании ее определялось время релаксации анизотропии и энергия активации вращательного движения. Особенно много работ в этом направлении было выполнено И.Л. Фабелинским с сотрудниками [3,4]. Ими измерено распределение интенсивности крыла линии Рэлея на различных классах жидкостей и найдены времена релаксации анизотропии и в соответствии с релаксационной теорией сопоставляются значения времени релаксации. Авторы определяют времена релаксации анизотропии по спектру в предположении, что единственный физический процесс, формирующий крыло линии Рэлея, это релаксация анизотропии. Вообще говоря, могут быть и другие процессы, которые могут сделать свой вклад в спектр деполяризованного света, рассеянного в жидкостях.

Непосредственное измерение оптическим методом времени релаксации анизотропии приведены в работах [11-12], где сказано, что короткий импульс интенсивного света вызывает в жидкости, состоящей из анизотропных молекул, двойное лучепреломление, аналогичное тому, как это происходит в по-

стоянном электрическом поле (эффект Керра). Таким образом, это явление позволяет создать оптический "затвор", действующий, пока длится импульс интенсивного света. Применение импульсов интенсивного света пикосекундной длительности дало возможность непосредственного измерения времени релаксации анизотропии. Полученные результаты показывают хорошее согласие для времени релаксации в сероуглероде и сильное расхождение прямых и косвенных измерений времени релаксации для нитробензола по данным работ [4], [8,9] и работы, выполненной с фемтосекундными импульсами [50,51].

Когда на смену традиционным источникам света пришли лазерные источники, обладающие интенсивной линией излучения и с такой степенью монохроматичности, ситуация с наблюдением спектра деполяризованного света, рассеянного в жидкостях, также существенно изменилась.

В экспериментальных работах [52,53] авторы исследовали спектры деполяризованной компоненты рассеянного света в нитробензоле, хинолине, анилине и *m*-нитротолуоле. Авторы наблюдали новое явление, которое состоит в том, что спектр деполяризованной компоненты рассеянного света расщеплен на две компоненты. Расстояние между компонентами этого дублета заметно меньше расстояния между компонентами Манделъштама-Бриллюэна. Температурное поведение такого явления противоречит гидродинамике и не согласуется с максвелловской схемой вязкости. Чтобы подтвердить или опровергнуть интерпретацию экспериментальных результатов, нужны опыты и, в частности, по температурной зависимости положения компонент дублета.

Атаходжаевым А.К. и др. [54,55] измерен контур деполяризованного рассеяния в жидкости с различными степенями симметрии и показано, что в области от 0-40 см⁻¹ наблюдаемый контур ДКМРС в жидкостях представляет из себя суперпозицию двух лоренцианов - "узкого" и "широкого", и найдены времена релаксации анизотропии. В соответствии с релаксационной теорией сопоставляются значения времени релаксации, определяемые из уширения рэлеевской линии и из двойного лучепреломления. Авторы из сопоставления времен релаксации, определенных различными методами, приходят к выводу, что наблюдается вполне удовлетворительное согласие. Однако анализ этих данных показывает, что для некоторых жидкостей расхождения довольно велики. Особенно большая разница наблюдается между временами релаксации анизотропии τ , определенными из контура линии рассеяния и дебаевским временем релаксации τ_D .

Согласно существующим теориям рассеяния света, температурное изменение интенсивности деполяризованной части МРС может происходить по двум причинам: за счет изменения показателя преломления (плотности) жидкости или за счет изменения структуры ближнего порядка (корреляция ориентации молекул).

В экспериментальных работах [54-56] исследована форма и ширина линии рассеяния ДКМРС в ароматических углеводородах в зависимости от

температуры. Определено, что время релаксации τ с повышением температуры уменьшается согласно экспоненциальному закону [57]. Установлено, что с повышением температуры центральная часть контура начинает уширяться при температуре 323-333 К и контур укладывается приближенно на одну линию, но в работах авторов состав контура ДКМРС состоит из двух лоренцианов до 423 К.

Авторы работ [58,59] использовали пикосекундный лазер световых импульсов и наблюдали кинетику оптического эффекта Керра в нескольких жидкостях. Из полученных данных определили молекулярные ориентационные времена релаксации для сероуглерода, бромбензола, нитробензола, толуола, йодметана и смеси сероуглерода и четыреххлористого углерода. Результаты находятся в хорошем согласии с соотношением Дебая между временем ориентационной релаксации и макроскопической вязкости.

Проанализированы спектры (до 300 см^{-1}) Рэлея рассеяния света в трех жидкостях с симметричными молекулами, т.е. в циклопропане, аллене и бензоле в работе [60]. Показано, что полученные результаты не могут быть интерпретированы только ориентационными флуктуациями, но могут показывать хорошее совпадение вместе с вибрационными движениями молекул как затухающий осциллятор.

При комнатной температуре для всех исследованных жидкостей ориентационные коллективные эффекты пренебрежимо малы. При более низкой температуре этот вывод не действует для циклопропана, где результаты, кажется, указывают на постепенное структурирование жидкости. Второй компонент, то есть вибрационное движение молекул, играет существенную роль в крыльях спектра Рэлея. Авторы утверждают, что интенсивность этого компонента считается очень важной и может быть результатом связи между ориентационными и индуцированными переменными, как это было предложено в работе Кейса и Кивельсона [61]. По форме и интенсивности спектра можно сказать, что, кроме двух видов движения, есть и движение столкновительного характера.

Рассмотрены особенности спектров деполяризованного молекулярного рассеяния света в жидкостях вблизи критической точки. Спектр деполяризованного рассеяния вблизи критической точки имеет сложную структуру и представлен тремя линиями с существенно различными значениями и температурной зависимостью ширины. Показано, что сужение крыла линии рассеяния в растворах в окрестности критической точки определяется, главным образом, эффектами двукратного рассеяния. Наложение аппаратных эффектов существенно сказывается на характере наблюдаемого закона сужения.

Большое внимание уделено экспериментальному исследованию молекулярного рассеяния света в жидкостях с анизотропными и изотропными молекулами в работах [62-65]. Излагаются результаты изучения крыла линии Рэлея в жидкостях в разных температурных интервалах. Показано, что наблюдаемый контур деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния в интервале $0\sim 50 \text{ см}^{-1}$ во всех исследованных жидкостях представляет из себя

суперпозицию двух лоренцианов - "узкого" и "широкого"- с соответствующими весами α_i и полуширинами σ_i , зависящими от температуры.

Распределение интенсивности в диапазоне частот $0-5 \text{ см}^{-1}$, в температурном интервале 243-333 К в изомерах ксилолов описывается дисперсионной кривой и ширина контура уширяется с температурой. Отмечено, что в изомерах ксилола, наряду с процессами колебательной релаксации, наблюдается и высокочастотный процесс, в основе которого лежат структурные релаксации, вызываемые процессами ассоциации за счет слабых химических связей типа $\text{СН}\dots\text{С}\gamma$, как в бензоле.

Было изучено ориентационное движение молекул в жидком бифениле, 2,2-бипиридиле и 2,3-бипиридиле в зависимости от температуры, концентрации и природы растворителя. Времена ориентации корреляции были получены от спектров деполяризованного и комбинационного рассеяния света. Сравнение результатов диэлектрической релаксации, полученных с помощью двух методов, и с литературными данными показывает, что деполяризованное рассеяние света контролирует общую молекулярную переориентацию и, в некоторой степени, коллективные движения молекул, в то время как ширины линий комбинационного рассеяния дают время корреляции ориентации для движения одного кольца фенила или пиридина.

В работе [66] динамика молекул бензола и ксилолов в жидком состоянии объясняется по данным колебательной спектроскопии. Времена ориентационной корреляции дополнительного момента (τ_{1R}) рассчитывали, предполагая лоренцеву форму, по формуле:

$$\tau_{1R}=[(\sigma_{ИК}-\sigma_{is})\pi c]^{-1}, \quad (1.3.1)$$

где $\sigma_{ИК}, \sigma_{is}$ - ширина полос в спектрах ИК поглощения и изотропного рассеяния; c - скорость света.

Экспериментально исследована интегральная интенсивность ДКСРС в бензоле температурной области от комнатной до $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ [67]. Установлен немонотонный ход температурной зависимости. В области температур $>30^\circ\text{C}$ наблюдается изменение наклона кривой температурного хода теплоемкости в сторону увеличения. Этот факт автор связывает с повышением упорядоченности структуры жидкого бензола.

В работах [49,50] сообщается о наблюдении сильного аномального рэлеевского рассеяния света. Авторы работы [5,68] утверждают, что данная аномалия не может быть связана с гладкими гомогенными частицами, диффузионно движущимися в жидкости. Аномальное поведение времени релаксации связывают с возникающими при изгибах Н-связей между молекулами воды. Исследована температурная зависимость деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света в бензоле и хинолине. Определено, что аномалия параметров происходит за счет переориентации молекул.

В работе [69] проведены измерения интегральной интенсивности и степени деполяризации молекулярного светорассеяния в хлорбензоле, бромбензоле, *o*-хлортолуоле, *o*- и *m*-дихлорбензолах в интервале температур $20-80^\circ\text{C}$ с шагом 5°C . В данной работе для вышеуказанных галогензамещенных бен-

золов обнаружены особенности, которые можно объяснить изменением локальной структуры исследованных жидкостей в интервале 40 – 50 °С. По результатам авторы сделали вывод, что хлорбензол и бензол имеют аналогичные температурные зависимости параметров молекулярного светорассеяния, и можно предположить, что в этих двух жидкостях светорассеяние определяется агрегатами сходной структуры, и парные угловые корреляции в этих двух жидкостях подобны.

С использованием техники динамического рассеяния света были получены изотропные спектры Бриллюэна в температурном интервале 288 и 358 К для жидкого толуола. Результаты трактовались существующими теориями Маунтина [16,17], которые дают удовлетворительные результаты для объяснения поляризованной части полученных спектров. Кроме того, спектральный анализ обоих частот Бриллюэна и ширины спектров показывают существование процесса релаксации. Процесс релаксации авторы идентифицируют как колебательную релаксацию. Температурная зависимость времени релаксации не согласуется с теориями Маунтина.

В работах [70,71] сделан анализ возможных причин расхождений между теоретическими и экспериментальными результатами по колебательной релаксации в некоторых производных бензола.

Наблюдались, особенно для газовой фазы, некоторые связи между временем релаксации, поглощением и структурой вещества, т.е. для газов - чем больше молекула соединения, тем короче время релаксации. Для жидкостей - чем больше молекула заместителя, тем короче время релаксации и меньше поглощение низкочастотной области.

Также наблюдалось, что существует корреляция между акустическими свойствами дипольных моментов для насыщенных и ненасыщенных соединений. Тем не менее, авторы не смогли дать полное объяснение этих зависимостей и оно требует дальнейших физических исследований подобных циклических и гетероциклических соединений.

Сочетанием различных методов рассеяния света (двойной монохроматор, интерферометр Фабри-Перо, фотонная корреляционная спектроскопия), были измерены спектры деполяризованного рассеяния света для ряда стеклообразующих веществ в температурном интервале от кипения ($T \leq 440$ К) до температуры стеклования $T_{g,v}$ [72].

К полученным результатам по времени корреляции в диапазоне $10^{-12} \leq \tau(c) \leq 100$, которые охватывают весь режим динамики жидкости, т.е. от простой жидкости к стеклообразной, авторы применяют различные формулы проверки зависимости τ от T . Они связывают энергию активации E с температурой и разделяют ее на две части. Одна имеет независимый вклад E_∞ , а вторая зависит от температуры $E_{COOP}(T)$, и она экспоненциально зависима от температуры. Тем не менее, $E_{COOP}(T)$ относят к среднему по ансамблю исследованных жидкостей и она может отличаться от экспериментальных данных. Авторы делают упор на закон Аррениуса, который показал, что при высоких температурах следует принимать во внимание изменение энергии активации

с изменением температуры. Однако авторы предполагают, что высокотемпературная энергия активации E_{∞} определяет энергетический масштаб явления стеклования.

§1.4. Проявление колебательных движений в спектрах комбинационного рассеяния света и его применение к исследованию строения молекул

Исследование рассеяния света в жидкостях позволяет получать чрезвычайно важную информацию о процессах, происходящих в жидкостях и жидких системах. Форма контуров полос в колебательных спектрах веществ в жидкой фазе, которая определяется как ориентационным движением молекул, так и динамикой релаксации энергии внутримолекулярных колебаний. В предыдущих параграфах мы рассмотрели влияние переориентации молекул на контуры полос в спектрах МРС.

Цель этой главы - анализ работ, посвященных изучению вклада внутри- и межмолекулярных взаимодействий в ту часть контура колебательных полос, которая не зависит от ориентационного движения молекул. Возможность экспериментального разделения вкладов ориентации и взаимодействий молекул в контуры колебательных полос открывает широкие возможности использования спектроскопии КРС для изучения вещества в конденсированной фазе.

В спектрах КРС в жидких средах из-за наличия межмолекулярных взаимодействий происходит сдвиг частот внутримолекулярных колебаний, изменение формы спектральных полос (причем, разных в зависимости от поляризации рассеянного света), расщепление полос одних и тех же колебаний атомов в молекуле, сопровождающиеся изменением коэффициента деполяризации полос и т.д.

Все эти изменения связаны с молекулярными процессами в жидких средах. Вопрос о механизмах спектрального проявления этих молекулярных процессов в светорассеянии оказался достаточно сложным, настолько же сложным, как и вопрос о структуре жидкостей и молекулярных процессах в них.

Решение данной проблемы позволит, с одной стороны, понять детали взаимодействия света с веществом, механизмы изменения параметров электромагнитных волн при взаимодействии света с веществом, с другой стороны – получить дополнительные сведения о структуре и свойствах жидкости, а также ММВ.

В этом параграфе представлены теоретические работы, а также разные неэмпирические расчеты для нахождения наиболее общей закономерности влияния ММВ на спектры комбинационного рассеяния света.

Известно, что межмолекулярные взаимодействия проявляются в спектрах молекул самым различным образом, приводя к следующим наиболее характерным явлениям:

- сдвигу полос поглощения и полос КРС;

- изменению интенсивности спектральных полос;
- изменению формы полос, а также их поляризации;
- появлению новых полос в спектрах.

Тензор поляризуемости молекулы может быть представлен в виде ряда по степеням нормальной координаты ν -го колебания Q_ν :

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \frac{\partial \alpha}{\partial Q_\nu} + \dots \quad (1.4.1)$$

и разложен на изотропную

$$\alpha^I = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ij} \quad (1.4.2)$$

и анизотропную

$$\alpha_{jk}^{II} = \alpha_{jk} - \alpha^I \delta_{jk} \quad (1.4.3)$$

части, где δ_{jk} - символ Кронекера ($\delta = 1$ при $j = k$, $\delta = 0$ при $j \neq k$); $j, k = x, y, z$. В явлениях рассеяния света особенно важную роль играют компоненты дипольного момента P_j , наведенные полем падающего излучения ξ_k , которым определяются и компоненты рассеянного излучения, $P_j = \alpha_{jk} \xi_k$, т.е. зависят от соответствующих компонент тензора поляризуемости частицы. Для описания КРС выделена та часть α , которая зависит от Q_ν :

$$\alpha_{jk}(Q_\nu) = (\alpha^I \delta_{jk} + \alpha_{jk}^{II}) Q_\nu \quad (1.4.4)$$

К поворотам, т.е. ориентационной релаксации, связанным с переориентацией молекулы, будут чувствительны только компоненты α_{jk}^{II} , анизотропные составляющие тензора поляризуемости. В системе могут быть и адиабатические взаимодействия молекул, результатом которых являются сдвиги колебательных уровней. Колебательный квант при этом либо передается без изменения с колебательного уровня одной молекулы на идентичный уровень другой молекулы, либо переходит в другие – колебательные, вращательные или поступательные степени свободы системы.

Показана интенсивность изотропной составляющей КР следующим образом:

$$I_{uz}^{KP}(\nu) \approx \int_{-\infty}^{+\infty} Q_\nu^*(0) Q_\nu(\tau) e^{-2\pi i c \nu \tau} d\tau, \quad (1.4.5)$$

где τ - время релаксации; ν - волновое число, $см^{-1}$; c - скорость света. В этой формуле $I_{uz}^{KP}(\nu)$ несет информацию только лишь о колебательной релаксации ν -го колебания молекул. Для анизотропной составляющей КР интенсивность рассеянного света определяется, как:

$$I_{аниз}^{KP}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_p [\alpha^{II*}(0) \cdot \alpha^{II}(\tau)] Q_\nu^*(0) \cdot Q_\nu(\tau) \cdot e^{-2\pi i c \nu \tau} d\tau, \quad (1.4.6)$$

где α^I – изотропная составляющая поляризуемости молекул; α^{II} – анизотропная составляющая поляризуемости молекул; S_p - след матрицы α^{II} .

Теория показывает, что трудность интерпретации влияния ММВ на спектры обусловлена многообразием форм взаимодействия между молекулами в конденсированной фазе.

В спектроскопии комбинационного рассеяния молекулы взаимодействуют с электромагнитным излучением через индуцируемый осциллирующий дипольный момент или через осциллирующую молекулярную поляризуемость. Интенсивность I рассеянного света ν_s является функцией поляризуемости α_{ij} молекулы и для произвольно ориентированных молекул выражается, как:

$$I = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 \nu_s^4 \sum_{ij} \alpha_{ij}, \quad (1.4.7)$$

где I_0 - интенсивность падающего света, а α_{ij} - элемент тензора молекулярной поляризуемости. Молекулярную поляризуемость можно изобразить в виде эллипсоида.

Если молекула находится в статическом электрическом поле, ядра притягиваются к отрицательному полюсу, а электроны - к положительному, что приводит к возникновению в молекуле дипольного момента. Если D – индуцированный дипольный момент, а E - напряженность электрического поля, α - поляризуемость частицы, то D определяется из уравнения

$$D = \alpha \cdot E \quad (1.4.8)$$

Как отмечалось выше, величина поляризуемости зависит от ориентации связей в молекуле по отношению к направлению вектора электрического поля, т.е. поляризуемость анизотропна. Для большинства молекул поляризуемость - тензорный параметр.

С точки зрения квантовой механики, поляризуемость молекулы под действием электромагнитного излучения в направлении ij выражается, как:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{n} \sum_e \left[\frac{(M_j)_{me} (M_i)_{en}}{\nu_e - \nu_0} + \frac{(M_i)_{me} (M_j)_{en}}{\nu_e - \nu_s} \right], \quad (1.4.9)$$

где m и n относятся к начальному и конечному состояниям молекулы, а e обозначает возбужденное состояние, M_i и M_j - моменты переходов электрических диполей вдоль i и j , тогда как ν_e - энергия перехода до e , а ν_0 , ν_s - частоты падающего и рассеянного света.

Выражение интенсивности рассеянного света в виде функции частоты имеет следующий вид:

$$J(\omega_s) = A(\omega_i - \Omega)^4 (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle [\varepsilon^{(s)} \alpha(0) \varepsilon^{(i)} \prod_{or} [\varepsilon^{(s)} \alpha(t) \varepsilon^{(i)}] \rangle_{or} \times \\ \times \langle Q(0)Q(t) \rangle_{vib} \exp(i\omega_s t) dt \quad (1.4.10)$$

Здесь под $\langle \dots \rangle_{vib}$ подразумевается квантовое усреднение и усреднение по ориентационно-трансляционному движению, которое в жидкости рассматривается классически; $\langle \dots \rangle_{or}$ - усреднение по случайным переориентациям молекул. Для выделения вкладов ориентационной и колебательной релаксаций из регистрируемых контуров полос используется методика перпендикулярной геометрии эксперимента.

Авторы работ [73,74] разделили процессы релаксации колебательных состояний на адиабатические и неадиабатические. К первым относятся возмущения, не приводящие к переходу молекул на другой энергетический уровень (сдвиг уровня, сбой фазы). Вторые вызывают изменения состояний молекул (релаксация энергии на диссипативные степени свободы, резонансный обмен колебательными квантами между идентичными молекулами в чистых веществах). Можно выделить две постановки задачи для описания процессов колебательной релаксации. Одна из них ставит целью описание кинетики заселенностей колебательных уровней в системе молекул, т. е. исследуется энергетическая релаксация в системе. Для этого тем или иным способом строятся кинетические уравнения для чисел заполнения. В таком подходе приходится отказываться от точного учета актов резонансного обмена, феноменологически вводя изменяющуюся колебательную температуру. Обычно получаемый здесь результат - экспоненциальная и/или почти экспоненциальная кинетика релаксации полной колебательной энергии. В другой постановке задачи рассматривается модель: молекула в термостате. Молекула для простоты аппроксимируется гармоническим осциллятором, термостат представляет собой систему с непрерывным или дискретным энергетическим спектром. Потенциал взаимодействия молекулы с термостатом является стохастической величиной, аппроксимирующей реальные межмолекулярные связи. Такой подход позволяет оценивать время жизни отдельных молекул в возбужденных состояниях.

К задаче о колебательной релаксации молекул в жидкостях авторы применяли один из наиболее плодотворных методов проекционных операторов в работе [75]. В этих работах параметры колебательной релаксации связаны с характеристиками подвижности молекул в жидкости, т.е. временами релаксации импульса и коэффициентом диффузии.

В настоящее время значительного прогресса достигла лишь теория равновесных свойств простых жидкостей, описывающая системы, для которых взаимодействия между атомами и молекулами могут быть представлены сферически симметричными потенциалами, например потенциалом Леннарда-Джонса или потенциалом твердых сфер. Уже несферичность ММВ делает теорию простых жидкостей трудноприменимой для сложных молекул. Существующие методы расширения теории простых жидкостей базируются,

с основном, на атом-атомном описании взаимодействий сложных молекул, что, с одной стороны, порождает проблему адекватного описания взаимодействий, с другой – проблему построения соответствующих уравнений, в частности, уравнений для атом-атомных функций распределения [76].

Основу ММВ составляют кулоновские силы взаимодействия между электронами и ядрами одной молекулы и электронами и ядрами другой. При больших расстояниях между молекулами, значительно превосходящих размеры самих молекул, когда электронные оболочки молекул не перекрываются, ММВ отсутствуют. При сближении молекул возникают силы притяжения. Эти силы притяжения можно разделить на три вида – электростатические, поляризационные (индукционные), дисперсионные, т.е. типы сил Ван-дер-Ваальса.

Подход, связанный с использованием функции распределения в исследовании жидкостей, содержит в себе принципиальную возможность исследования сложных систем. Такой подход опирается на общие и универсальные для всех структурные характеристики – корреляционные функции, набор которых однозначно связывает структуру жидкостей с макроскопическими свойствами. Фактически, существует два неэкспериментальных метода нахождения функции распределения – это чисто теоретический метод интегральных уравнений и методы численных экспериментов (методы Монте-Карло и молекулярной динамики).

Современные численные методы решения задач многочастичных взаимодействий в жидких средах – статистические и квантово-механические – опираются либо на использование корреляционных функций распределения, либо на применение дискретно-континуальных моделей, сочетающих в себе квантово-механические алгоритмы расчета внутримолекулярных характеристик выделенной частицы и статистический учет ее ММВ с окружением.

С целью идентификации молекулярной полости, отделяющей выделенную частицу от континуальной среды, а также определения такой ее характеристики, как равновесный структурно-энергетический параметр ММВ, используются дополнительные методы. Статистическое обоснование методов идентификации структурно-энергетического параметра остается до настоящего времени одной из проблем количественного описания ММВ в жидкостях.

Благодаря работам [77-80] широко распространялся метод определения параметров линий спектра КРС тензором 2-го ранга. В случае изотропного тензора в спектре комбинационного рассеяния появляются поляризованные линии. Данный тензор КРС инвариантен к повороту координатных осей. Когда тензор анизотропный, появляются деполаризованные линии, форма контура чувствительна к переориентации молекул. Измерения коэффициента деполаризации дает надежную информацию о симметрии нормального колебания. Эксперимент и теоретические расчеты показывают, что в спектрах КРС в изотропную часть тензора вносят вклад только внутримолекулярные и

межмолекулярные взаимодействия. А в анизотропную часть вносят вклад как внутри- и межмолекулярные взаимодействия, так и переориентация молекул. Эти преимущества раскрывают большие возможности для более глубокого анализа внутримолекулярных и межмолекулярных процессов для изучения веществ в конденсированной фазе.

Авторы работ [81,82] показывают, что с образованием водородной связи существенно изменяются параметры колебательного спектра, т.е. образование H -связи в растворе или в чистом веществе изменяет большинство физических и некоторые из химических свойств соединения. Наиболее важными наблюдаемыми эффектами являются смещение частоты в спектре КРС, изменение температур плавления и кипения, изменение растворимости в результате возникновения H -связи между растворенным веществом и растворителем, отклонение от законов идеальных газов и идеальных растворов, изменение диэлектрических свойств и электропроводности и смещение сигнала протонного магнитного резонанса.

В изученных работах выделены следующие главные спектральные признаки при образовании межмолекулярной водородной связи:

1. При образовании водородных связей выделяется теплота - термодинамическая мера энергии H -связи, которую используют для калибровки спектральных методов изучения водородных связей.

2. Во-вторых, расстояние между соседними атомами, участвующими в образовании водородной связи, значительно меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов.

3. При образовании водородной связи полярность связи $A-H$ возрастает, что приводит к повышению дипольного момента молекулярного комплекса в сравнении с расчетными данными, полученными путем векторного сложения диполей молекул $R-A-H$ и $B-Y$.

4. Протоны, участвующие в водородной связи, характеризуются более низкой электронной плотностью, поэтому они деэкранируются, что приводит к существенному смещению соответствующих резонансных сигналов.

5. Для межмолекулярных водородных связей обнаружено смещение кислотно-основного равновесия молекулярного комплекса вправо при повышении полярности растворителя.

Экспериментально довольно легко отличить внутримолекулярную водородную связь от межмолекулярной. Если спектрально фиксируется образование H -связей, а признаков ассоциации нет, это верное указание на внутримолекулярный характер водородной связи. Кроме того, межмолекулярная H -связь (и ее спектральное проявление) исчезает при низкой концентрации вещества в нейтральном растворителе, тогда как внутримолекулярная H -связь в этих условиях сохраняется.

Энергия колебательной релаксации (ЭКР) многоатомных молекул, в отличие от двухатомной молекулы, может происходить через внутренние или межмолекулярные взаимодействия. Чтобы определить механизм колебательной релаксации многоатомных молекул, авторы работы [83] сначала предло-

жили механизм колебания линейной трёхатомной молекулы с жесткой симметрией (А-В-А). Они представили линейный полуклассический (ЛПК) метод для расчета ЭКР. Для жесткой линейно-симметричной молекулы гамильтониан выглядит следующим образом:

$$H_s = \frac{p_a^2}{2m_A} + \frac{p_b^2}{2m_B} + \frac{p_c^2}{2m_A} + \frac{1}{2}k(x_b - x_a - r_e)^2 + \frac{1}{2}k(x_c - x_b - r_e)^2, \quad (1.4.11)$$

где $\{x_a, x_b, x_c\}$ и $\{p_a, p_b, p_c\}$ - координаты относительно центра масс молекулы и импульсов атомов a, b, c , соответственно, m_A, m_B - массы молекулы А и В. Для простоты изгибающий режим пружины не был предусмотрен. После расчета авторы дали три квантово-механических расчета корреляционной функции для симметричной, ассиметричной и внутримолекулярной вибрационной релаксации, соответственно:

$$C_s(t) \approx \int dQ_0 \frac{\langle Q_0 | e^{-\beta H_b} | Q_0 \rangle}{Z_b} \int dP_{n,0} \prod_{j=1}^N \left(\frac{1}{\alpha^{(j)} \pi \hbar^2} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(P_{n,0}^j)^2}{\hbar^2 \alpha^{(j)}} \right] [\delta F_{U,s}(Q_0) + \delta F_{T,s}(P_0) + D_{U,s}(Q_0, P_{n,0}) + D_{T,s}(Q_0, P_{n,0})] \times \quad (1.4.12)$$

$$\times [\delta F_{U,s}(Q_t^{Cl}) + \delta F_{T,s}(Q_t^{Cl})]$$

$$C_{as}(t) \approx \int dQ_0 \frac{\langle Q_0 | e^{-\beta H_b} | Q_0 \rangle}{Z_b} \int dP_{n,0} \prod_{j=1}^N \left(\frac{1}{\alpha^{(j)} \pi \hbar^2} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(P_{n,0}^j)^2}{\hbar^2 \alpha^{(j)}} \right] [\delta F_{U,as}(Q_0) + D_{U,as}(Q_0, P_{n,0})] \delta F_{U,as}(Q_t^{Cl}) \quad (1.4.12)$$

$$C_{ivr}(t) \approx \int dQ_0 \frac{\langle Q_0 | e^{-\beta H_b} | Q_0 \rangle}{Z_b} \int dP_{n,0} \prod_{j=1}^N \left(\frac{1}{\alpha^{(j)} \pi \hbar^2} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(P_{n,0}^j)^2}{\hbar^2 \alpha^{(j)}} \right] [\delta G_{U,s,as}(Q_0) + D_{U,s,as}(Q_0, P_{n,0})] \delta G_{U,s,as}(Q_t^{Cl}) \quad (1.4.13)$$

Авторы сделали трудоемкую работу, но они сами признались, что следующим шагом будет расширение методологии на более реалистичные модели, а также включение таких важных аспектов, как натяжные с перегибами колебаний, а также определение ЭКР более высокого порядка и нелинейной геометрии молекул.

Время жизни ближнего порядка превышает время релаксации внутримолекулярных колебаний. Внутримолекулярное колебание существует в течение времени, когда ближний порядок остается практически неизменным. Поэтому в колебательных спектрах жидкость представляется набором дискретных мгновенных локальных ближних порядков со своим межмолекулярным взаимодействием и положением составляющих внутри огибающей. На основе такой модели жидкости построили теоретический модельный контур полосы в колебательном спектре и проанализировали изменение его формы при различной силе межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотрено влияние межмолекулярных взаимодействий на форму контуров полос в колебательных спектрах жидкостей. Получены выражения, описывающие контуры полос для различных сил межмолекулярных взаимодействий. Показано, что усиление межмолекулярного взаимодействия увеличивает гауссов вклад в форму контура полосы. Эффект наиболее заметен на полосах внутримолекулярных колебаний атомов, через которые преимущественно осуществляется это взаимодействие.

Приведенные выражения применимы только для вычисления второго частотного момента непосредственно по экспериментально зарегистрированному спектру и не требуют предварительной аппроксимации контуров кривыми заданной формы.

В последние годы большое внимание уделяется теоретическому объяснению результатов экспериментальных исследований жидкостей на уровне неэмпирических расчетов моделей динамики колебательных движений жидкого состояния вещества [84-89].

В принципе, приближенное решение электронного уравнения Шредингера для молекулы может быть получено методом Хартри-Фока или одним из методов, учитывающих электронную корреляцию на основе физических и математических законов. Кроме этого, чтобы определить функции базиса есть методы теории функционала плотности (DFT), полуэмпирические методы, методы молекулярной механики. Для этого необходимо знать лишь фундаментальные физические константы, число и сорт атомных ядер. Основная цель квантово-химических расчетов заключается в *ab initio* предсказании структуры и энергии молекул.

Колебательная релаксация двухатомных молекул в газовой, жидкой и твердой фазах изучена в работе [90]. Установлено, что в жидкой и твердой фазах время колебательной релаксации существенно связано со средним межмолекулярным расстоянием: $\tau \sim N^{-1/3}$, где N – фактор плотности частиц.

В работе [91] исследована колебательная релаксация в жидком циклогексаноне, а полученные результаты объяснены с точки зрения параметров молекулярного притяжения и сил Ван-дер-Ваальса. Уширение изотропного контура линии компоненты C=O группы циклогексанона в различных растворителях объясняется на основе дисперсионных сил. Скорость колебательной релаксации коррелировалась с такими параметрами, как вязкость, плотность и показатель преломления. Анализ формы линии изотропной и анизотропной составляющих комбинационного рассеяния дает информацию о сферической симметрии части молекулы.

С целью проверки возможности передачи энергии колебательного движения соседним молекулам, которое определяется вкладом в ширину полос изотропного рассеяния, посвящены работы [92,93]. Авторы ожидали, что с увеличением энергии вклад колебательных движений молекул в ширину поляризованных линий КРС должен возрастать, поэтому были предприняты исследования влияния водородной связи и диполь-дипольного взаимодействия на ширину поляризованных линий КР. В качестве объектов исследования при

выяснении роли водородной связи были выбраны растворы ацетона в воде, метаноле, четыреххлористом углероде и бензоле метил-группы. По экспериментальным данным авторы сделали вывод, что образование водородной связи приводит к увеличению скорости колебательной релаксации, а разрыв Н-связи - к уменьшению скорости колебательной релаксации. Сужение линий КРС в нейтральном растворителе может быть обусловлено уменьшением энергии диполь-дипольного взаимодействия между молекулами.

Методом спектроскопии КРС в работах И.С. Перельгина [94,95] изучены колебательная и ориентационная релаксация некоторых объектов в водных растворах. Показано, что основным механизмом колебательной релаксации является колебательная дефазировка. Взаимодействие аниона с катионом приводит к уменьшению времени колебательной релаксации. Установлено, что переориентация происходит путем прыжковой диффузии без разрыва ион-молекулярных водородных связей. Исследовано влияние самоассоциации на динамику молекул.

В области КРС много экспериментальных работ [96-98] посвящено изучению и анализу спектров комбинационного рассеяния ОН-группы чистой воды, в которых по этим данным можно выделить вклады симметричных и антисимметричных колебаний молекул. С другой стороны, такой же вывод можно сделать на основании результатов квантово-химических моделей.

Сопоставляя результаты из эксперимента и квантово-химических расчетов, авторы работы [96] пришли к выводу, что наблюдаемая широкая полоса в области $3000-3800\text{ см}^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния жидкой воды является результатом суперпозиции двух полос с различными величинами коэффициента деполяризации. Эти два набора колебательных полос формируются за счет образования молекулярных кластеров в процессе фазового перехода газ-жидкость. Одна система полос в жидкой фазе связана с симметричным (низкочастотные) О-Н колебанием молекулы воды. Еще одна система колебательных полос связана с "антисимметричной" (высокочастотной) вибрацией.

Авторы работ [97,98] считают, что представленные результаты можно использовать как основу в смешанных квантовых-механических и классических расчетах молекулярной динамики в жидкой воде. На основе массивного экспериментального набора данных и единой модели релаксации они рассчитали времена релаксации для первых возбужденных состояний валентных колебаний (0,24 пс), вибрации изгиба (0,26 пс) и либрации (0,78 пс).

Взаимодействие молекул в конденсированной среде отчетливо проявляется в молекулярных спектрах. Вместе тем, теория механизмов взаимодействия излучения с веществом, в результате которых колебательные полосы оказываются измененными как по спектральному составу, так и по интенсивности и положению полос в спектрах, еще далека от полной разработки. Прогресс в решении этого вопроса ускорит наше понимание

молекулярных процессов, происходящих в конденсированных средах, что позволит более адекватно описать свойства конденсированных сред.

За последние годы достигнуты определенные успехи в изучении влияния межмолекулярных взаимодействий на оптические спектры. Между тем эти вопросы ещё не нашли достаточно полного и последовательного отражения в литературе, хотя интерес к указанной проблеме непрерывно растет.

В области низких частот КРС могут наблюдаться обычные деформационные колебания, вращательные качания одной части молекул относительно другой (крутильные колебания) и межмолекулярные колебания, вызванные специфическими взаимодействиями между молекулами, например, водородной связью.

Исследования классических и молекулярных моделей для описания структуры конденсированных сред проводятся в течение многих лет по различным направлениям и различными методами. Было выполнено много теоретических и экспериментальных работ в данной области. Достигнуты значительные успехи в понимании природы образования и проявления структуры вещества в спектрах МРС и КРС.

В настоящее время успешно развиваются различные методы экспериментального исследования проявления изменения структуры конденсированных сред, в том числе методы комбинационной и молекулярной спектроскопии, которые положены в основу изучения закономерности ММВ в структуре жидкостей в предлагаемой работе.

Список использованной литературы

1. Leontovich M.A. *Relaxation in liquids and scattering of light* // J.Phys. USSR. 1941. V. 4. N. 6. P. 499-506.
2. Мандельштам Л.И. *К вопросу о рассеянии света неоднородной средой* // Журнал Русского физико-химического общества. Часть физическая. 1926. Т. 58. С. 381-386.
3. Фабелинский И.Л. *Распределение интенсивности в крыле линии Релея в релаксационные явления в жидкостях* // Изв. АН. СССР. Сер. физ. 1945. Т.9. №3 . С.186 - 191.
4. Фабелинский И.Л. *Молекулярное рассеяние света*. Москва, Наука, 1965. 510 стр.
5. Валиев К.А., Эскин Л.Д. *О вращательной диффузии молекул и рассеянии света в жидкостях. Сферические молекулы.* // Оптика и спектроскопия. 1962. Т.12. № 16. С. 758-764.
6. Валиев К.А. *О вращательной диффузии молекул и рассеянии света в жидкостях. Молекулы типа асимметричного и симметричного волчков* // Оптика и спектроскопия. 1962. Т.13. № 4. С. 505-510.
7. Иванов Е.И. *Теория вращательного броуновского движения* // ЖЭТФ. 1963. Т. 45. № 5. С. 1509-1517.
8. Старунов В.С. *Рассеяния света на флуктуациях в анизотропии в мало-вязких жидкостях* // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 18. № 2. С. 300-310.
9. Старунов В.С. *Исследование спектра теплового и вынужденного молекулярного рассеяния света в жидкостях* // Труды ФИАН СССР. 1967. Т. 39. С. 151-212.
10. Ансельм А.И. *Теория электрооптических явлений в неполярных жидкостях* // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. № 6. С. 489-506.
11. Duguay M.A., Hansen J.W. *An ultrafast light gate* // Appl. Phys. Lett. 1969. V. 15. N. 6. P. 192-194.
12. Mayer G., Gires F. *Action d'une onde lumineuse intense sur l'indice de réfraction des liquides* // C.R. Ac. Sci. (Paris). 1964. V. 258. P. 2039-2042.
13. Maker P.D., Terhune R.W., Savage C.M. *Intensity dependent changes in the refractive index of liquids* // Phys. Rev. Lett. 1964. V.12. P.507-509.
14. Landau L.D., Plachek G. *Structure of the undisplaced line of scattering* // Phys. Zs. Sowjet union. 1934. V. 5. P. 172-173.
15. Рытов С.М. *Релаксационная теория рэлеевского рассеяния* // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 6. С. 2154-2170.
16. Mountain R.D. *Spectral distribution of scattered light in a simple fluid* // Rev. Mod. Phys. 1966. –V.38. –p.205-214.
17. Mountain R.D. *Thermal relaxation and Brillouin scattering in liquids* // J. Res. Nat. Bur. Std.- 1966. –V.70A. –p.207-220.

18. Айвазова А.А., Носенко Б.М. *О применении релаксационной теории контура анизотропного рассеяния для изучения структуры жидкости* // Труды ТашГУ. 1964. № 262. С. 59-70.
19. Айвазова А.А. Автореферат канд. дисс. на соискание ученой степени канд. физ.- мат. наук. // ТашГУ. 1966.
20. Tanaka M. *Molecular Theory of Scattering of Light from Liquids* // Prog. Theor. Phys. 1968. V.40. No.5. P. 975-989.
21. Андреев А.Ф. *К теории рэлеевского рассеяния света в жидкостях* // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. № 12. С.713-717.
22. Gallot D., Bratos S., Birnbaum G. *Theoretical study of spectra of depolarized light scattered from dense rages fluids* // Phys . Rev. A: Gen. Phys. 1980. V.22. № 5. P.2230-2237.
23. Иванов И.Е., Шерматов Э.Н. *Деполаризованное рэлеевское рассеяние света и ограниченная вращательная диффузия молекул* // Укр. физ. жур. 1984. Т. 29. № 12. С. 1785-1788.
24. Ачилов М.Ф., Касымджанов М.А., Трунилина О.В., Хабибуллаев П.К. *Структура люминесценции неупорядоченных веществ и крыло линии Рэ-лея* // Доклады АН УзССР. 1985. № 10. С.26-28.
25. Маломуж Н.П. *Спектр деполаризованного молекулярного рассеяния света в простых жидкостях* // Оптика и спектроскопия. 1985. Т.58. №4. С.910-913.
26. Wang C. H. *A continuum mechanics theory of depolarized and polarized Rayleigh-Brillouin light scattering spectra of supercooled liquids* // Mol. Phys. 1986. V. 58. N. 3. P.497-508.
27. Kevilson D. *Depolarized scattering from liquids: rotation, collisions and hydrodynamics* // Statist. Phys. 1988. V. 52. №5-6. P. 1285-1305.
28. Nishra V.K., Singh K.M., Sudhanshu S.N.S. *Study or intermolecular forces in some organic liquids* // Proc. 33rd Solid State Phys. Symp., Bombay. Jan. 1-4.-1991. V. 33. P.102.
29. Dreyfus C., Aouadi A., Pick R. M., Berger T., Patkowski A., Steffen W. *Light scattering by transverse waves in supercooled liquids and application to metatoluidine* // Eur. Phys. J. B. 1999. V.9. P. 401-419.
30. Latz A., Letz M. *On the theory of light scattering in molecular liquids* // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 19. N. 3. P. 323-343.
31. Paolantoni M.,Ladanyi B.M. *Polarizability anisotropy relaxation in liquid ethanol: A molecular dynamics study* // J. Chem. Phys. 2002. V.117. N. 8. P. 3856-3873.
32. Rubio J.E.F., Baonza V.G., Taravillo M., Nunez J., Caceres M. *Dynamic light scattering in liquid and supercooled diphenylmethane* // J. Chem. Phys., 2004. V. 120. N. 3. P. 1426-1435.
33. Bafile U., Barocchi F., Guarini E. *Collective dynamics in noble-gas and other very simple classical fluids* // Condensed Matter Physics. 2008. V. 11. N. 1(53). P. 107–118.

34. Фарафонов В.Г., Ильин В.Б. *О рассеянии света малыми осесимметричными частицами* // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 111. N. 5. С. 863-870.
35. Alberto G.R., Berman P.R. *Rayleigh scattering revisited: From gases to crystals* // Am. J. Phys. 2010. V. 78. N. 1. P. 94-110.
36. Shapovalov K.A. *Light Scattering by Particles with Axis of Symmetry in Rayleigh-Gans-Debye* // Approximation Journal of Siberian Federal University. Mathematics&Physics . 2012. V. 5. N. 4. P.586–592.
37. Кочанов В.П. *Проявления рассеяния молекул на малые углы в контуре спектральных линий* // ЖЭТФ. 2014. Т. 145. № 3. С. 387-404.
38. Ni Y. X., Chen J.K., Gao L. *Anomalous optical forces on the anisotropic Rayleigh particles* // Optics Express. 2014. V. 22. Iss. 22. P. 27355-27364.
39. Фишер И.З. *О законе убывания интенсивности в дальних крыльях молекулярного рассеяния света* // ЖЭТФ. 1981. Т.81. №2. С.540-549.
40. Атаходжаев А.К., Маломуж Н.П., Файзуллаев Ш.Ф. *Особенности крыла линии Рэля в спектрах некоторых органических жидкостей ароматического ряда* // Журнал прикл. спектр. 1991. Т. 54. № 1. С.33-39.
41. Perrot M., Besnard M., Lascombe J. *Orientational and induced depolarized Raleigh scattering of some anisotropic molecules in the their liquid state* // Can. J. Phys. 1981. V.59. N. 10. P. 1481-1486.
42. Atakhodyaev A.K., Malomuj N.P., Fauzullaev Sh.F., Khamitov R., Kleyner I.P. *High-frequency molecular light scattering spectra of liquids and mixtures* // J. Mol. Liq. 1990. V. 45. N. 1–2. P.89–93.
43. Madden P.A., Cox T.J. *A comparative study of the interaction - induced spectra of liquids CS₂. II. Lineshapes* // Mol. Phys. 1981. V. 43. № 2. P. 287-3054.
44. Hegeman B., Baker K. *Temperature and density effects on the collision induced depolarized Rayleigh line shapes of liquid carbon sulfide* // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N. 1. P. 570-571.
45. Bucaro I.A., Litovitz T.A. *Raleigh scattering collisional motions in liquids* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. –N. 9. P.3846-3853.
46. Mossa S., Ruocco G., Sampoli M. *Orientational and induced contributions to the depolarized Rayleigh spectra of liquid and supercooled ortho-terphenyl* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117. N. 7. P.3289-3295.
47. Munir S. Skaf M.S., Vechi S.M. *Polarizability anisotropy relaxation in pure and aqueous dimethylsulfoxide* // The Journal of Chemical Physics. 2003. V. 119. P. 2181-2187.
48. Bencivenga F., Cimatoribus A., Gessini A., Izzo M.G., Masciovecchio C. *Temperature and density dependence of the structural relaxation time in water by inelastic ultraviolet scattering* // J. Chem. Phys. 2009. V.131. N.14. P.144502/1-144502/8.
49. Shelton D.P. *Orientation correlation and local field in liquid nitrobenzene* // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. P. 234506-1-11.
50. Liu Y., Wu J. *Communication: Long-range angular correlations in liquid water* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 041103-1-4.

51. Lotshaw W.T., McMorrow D., Kalpouzoz G.A., Kenney-Wallace G.A. *Femtosecond dynamics of the optical kerr effect in liquid nitrobenzene and chlorobenzene* // Chem. Phys. Lett. 1987. V.136. P. 323-328.
52. Старунов В.С., Титанов Е.В. Фабелинский И.Л. *Тонкая структура в спектре теплового крыла линии Рэлея в жидкостях* // Письма в ЖЭТФ. 1967. - Т.5. - С.317-319.
53. Stegeman G.I.A., Stoicheff B.P. *Spectrum of Light Scattering from Thermal Shear Waves in Liquids* // Phys. Rev. A. 1973. V. 7. N. 3. P. 1160-1177.
54. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. *Спектральное распределение интенсивности в крыле линии рассеяния жидкостей и растворов*. Ташкент. Фан. 1981. 124. стр.
55. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. *Изучение вращательной подвижности и жесткости некоторых молекул с двумя бензольными кольцами* // Укр. физ. журн. 1964. Т 9. №. 5. С. 552-555.
56. Отажонов Ш., Айвазова А.А. *Молекулярное рассеяние света бензолом и параксилолом при высоких температурах* // Труды ТашГУ. Физика. 1973. № 447. С. 27-33
57. Френкель И.Я. *Кинетическая теория жидкостей*. Ленинград. Наука. 1975. 424 стр.
58. Nan-Kwang Nienhuys *Orientalional relaxation of liquid water molecules as an activated process* // J Chem Phys. 2000. V.112.N.19. P.8487-8494.
59. Никифоров Б.Г., Сафиуллин Г.М., Шмелев А.Г., Леонтьев А.В., Лобков В.С. *Оптический контроль ориентационной анизотропии молекул в жидкости* // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т.86, № 10. С.757-761.
60. Perrot M., Besnard M., Lascombae J., Bouachir M. *Orientalional and induced depolarized Rayleigh scattering of some anisotropic molecules in their liquid state* // Can. J. Phys. 1981. V. 59. P. 1481-1486.\
61. Keyes T., Kivelson D. *Low frequency depolarized VH-scattering from liquids composed of anisotropic molecules* // Journal de Physique Colloques. 1972. V. 33. P.C1-231-C1-236.
62. Отажонов Ш., Айвазова А.А., Носенко Б.М. *Молекулярное рассеяние света в жидком диоксане* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т.36. №2. С. 375-378.
63. Алижанов М., Айвазова А.А., Отажонов Ш. *Исследование молекулярной ориентации в хлорбензоле по спектрам рассеянного света* // Изв. АН УзССР. 1988. №3. С.75-78.
64. Алижанов М., Айвазова А.А., Отажонов Ш. *Температурные исследования структуры крыла линии Рэлея в изомерах ксилола* // Изв. АН УзССР. 1990. № 2. С. 90-94.
65. Алижанов М., Отажонов Ш., Айвазова А.А. *Механизмы возникновения флуктуаций анизотропии по спектральным исследованиям ближних и дальних участков крыльев молекулярного рассеяния света молекул парадхлорбензола и парадибромбензола при высоких температурах* // Узб. физ. Журн. 1991. №3. С. 54-57.

66. Перельгин И.С., Михайлов Г.П., Алижанов М., Отажонов Ш. *Динамика молекул бензола и ксилолов в жидком состоянии по данным колебательной спектроскопии* // Ж. прикл. спектр. 1990. Т. 53. № 4. С. 590-594.
67. Рождественская Н.Б., Смирнова Л.В. *Структурные переходы в жидком бензоле* // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 44. № 3. С. 130-132.
68. Steminger R., Bilgram J. *Light scattering at the solid -liquid interface of cyclohexane* // Helv. Phus. acta. 1989. V.62. N. 2-3. P. 215-218.
69. Ланшина Л.В. *Молекулярное рассеяние света и ориентационные парные корреляции молекул в жидких хлор- и бромзамещенных бензолах* // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43. № 6. С. 1084-1087.
70. Elola M.D., Ladanyi V.M. *Molecular dynamics study of polarizability anisotropy relaxation in aromatic liquids and its connection with local structure* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 15525-15541.
71. Linde B. J., Skrodzka E.B., Lezhnev N.B. *Vibrational Relaxation in Several Derivatives of Benzene* // Int. J. Thermophys. 2012. V. 33. P. 664–679.
72. Schmidtke B., Rössler E. *Depolarized light scattering spectra of molecular liquids: Described in terms of mode coupling theory* // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 044511-1-10.
73. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Ступоченко Е.В. *Колебательная релаксация в газах и молекулярные лазеры* // УФН. 1972. Т. 108. № 4. С. 655-699.
74. Осипов А.И., Уваров А.В. *Кинетические и газодинамические процессы в неравновесной молекулярной физике* // УФН. 1992. Т. 162. № 11. С. 1 – 42.
75. Ormonde S. *Vibrational relaxation theories and measurements* // Rev. Mod. Phys. 1975. V. 47. N. 1. P. 193-258.
76. Diestler D.J., Wilson R.S. *Quantum dynamics of vibrational relaxation in condensed media* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 1572-1579.
77. Погорелов В.Е., Лизенгевич А.И., Кондиленко И.И., Буян Г.П. *Колебательная релаксация в конденсированных средах* // УФН. 1979. Т. 127. № 4. С.683-704.
78. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. М.: ИЛ, 1961. 928 стр. С. 34-40.
79. Фабелинский И.Л. *Комбинационному рассеянию* // УФН. 1998. Т. 198. №12. С. 1341-1360.
80. Горелик В.С. *Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света* // СОЖ. 1997. № 8. С. 78-86.
81. Pereigin I.S., Krauze A.S. *On the Effect of Noncoincidence of Maxima in the Spectra of Isotropic and Anisotropic Raman Scattering of Light in Liquids* // J. Optics and Spectroscopy. 1996. V. 81. N. 6. P. 929-934.
82. Муродов Г., Тохадзе Г., Атоходжаев А. К. *Колебательные спектры комплексов Cl_2CO_3 ... HCl со слабой водородной связью при низких температурах* // ДАН Рuz. 1988. №3. С.36-38.
83. Лазарев В.В., Краузе А.С. *Анализ формы контуров полос в колебательных спектрах жидкостей* // Известия Уфимского научного центра РАН. 2013. № 2. С. 27-32.

84. Amado A.M., Ribeiro-Claro P.J.A. *Selection of substituted benzaldehyde conformers by the cyclodextrin inclusion process: a Raman spectroscopic study* // J. Raman Spectrosc. 2000., V.31. P. 971–978.
85. Tuxvatullin F. H., Jumabaev A., Muradov G., Hushvaktov H. A., Absanov A. A. *Raman spectra of C ≡ H vibrations of acetonitrile in aqueous and other solutions. Experimental results and ab initio calculations* // J. Raman Spectroscopy. 2005. V.36. P. 932–937.
86. Rastogi V.K., Palafox M.A., Mittal L., Peica N., Kiefer W., Lang K., Ojha S.P. *FTIR and FT-Raman spectra and density functional computations of the vibrational spectra, molecular geometry and atomic charges of the biomolecule: 5-bromouracil* // J. Raman Spectrosc. 2007. V.38. P.1227–1241.
87. Tuxvatullin F.H., Jumabaev A., Hushvaktov H., Absanov A., Hudoyberdiev B. *Raman spectra and intermolecular hydrogen bonds of quinoline in solutions* // Ukr. J. Phys. 2012. V. 57. N. 2. P. 248-255.
88. Bauschlicher Jr. C.W., Ricca A. *On the calculation of the vibrational frequencies of C₆H₄* // Chem. Phys. Lett. 2013. V.566. P. 1–3.
89. Yunfeng Y., Guodong T., Yonghong H., Lance C.F., Jianyin Z., Yu Z. *DFT studies on the vibrational and electronic spectra of acetylsalicylic acid* // Оптика и спектроскопия 2016. Т. 120. №. 5. С.719-729.
90. Morresi A., Sassi P., Ombelli M., Cataliotti R. S., Paliani G. *Vibrational dynamics in liquid acetonitrile. Temperature and concentration effects in the non-ideal CH₃CN–CCl₄ mixture* // J. Raman Spectrosc. 2000., V.31. P. 577–585.
91. Tuxvatullin F. H., Pogorelov V. E., Tashkenbaev U. N., Jumaboev A., Hushvaktov H., Seit-Enon M., Osmanov S. A. *Intermolecular interaction in liquid dimethylformamide and its manifestation in Raman spectra* // J. Raman Spectrosc. 2003. V. 34. P. 813–818.
92. Tuxvatullin F.H., Pogorelov V.E., Jumabaev A., Hushvaktov H.A., Absanov A.A., Shaymanov A. *Aggregation of molecules in liquid methyl alcohol and its solutions: Raman spectra and ab initio calculations* // Journal of Molecular Structure 2008. V. 881. P. 52–56.
93. Tuxvatullin F.H., Jumabaev A., Hushvaktov H, Absanov A., Hudoyberdiev B. *Raman spectra and intermolecular hydrogen bonds of quinoline in solutions* // Ukr. J. Phys. 2012. V. 57. N. 2. P. 248-255.
94. Перельгин И.С., Михайлов Г.П., Тучков С.В. *Колебательная и ориентационная релаксация молекул γ-бутиролактона* // Хим. Физ. 1998. Т. 17. № 4. С. 25-29.
95. Перельгин И.С. *Колебательная и ориентационная релаксация сульфит-иона в водных растворах* // Хим. Физ. 1998. Т. 17. №5. С. 47-49.
96. Lindner J.,Vohringer P., Pshenichnikov M.S., Cringus D., Wiersma D.A., Mostovoy M. *Vibrational relaxation of pure liquid water* // Chemical Physics Letters 2006. V. 421 P. 329–333.

97. Bakker H.J., Lock A.J., Madsen D. *Strong feedback effect in the vibrational relaxation of liquid water* // Chemical Physics Letters. 2004. V. 384. P. 236–241.
98. Lock A. J., Bakker H. J. *Temperature dependence of vibrational relaxation in liquid H₂O* // J. Chem. Phys. 2002. V. 117 N. 4. P. 1708-1713.

ГЛАВА II. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

§ 2.1. Экспериментальная установка и методика регистрации спектров молекулярного и комбинационного рассеяний света в жидкостях.

§ 2.2. Высокотемпературная кювета для спектроскопии молекулярного и комбинационного рассеяний света в жидкостях.

§ 2.3. Выбор объектов исследований и их характеристики.

§ 2.4. Очистка и приготовление веществ.

Список использованной литературы

ГЛАВА II. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

§2.1. Экспериментальная установка и методика регистрации спектров молекулярного и комбинационного рассеяний света в жидкостях

При исследовании молекулярного рассеяния света особые требования предъявляются к спектральному прибору. Это связано, во-первых, с малостью коэффициента рассеяния ($R \sim 10^{-6}$), во-вторых, при измерениях в широкой спектральной области ($\sim 300 \text{ см}^{-1}$) изменение интенсивности ($\mathfrak{I}_0/\mathfrak{I}_{\text{крыло}}$) происходит не менее, чем на три порядка. Поэтому спектральный прибор должен иметь:

- а) хорошую светосилу и при этом разрешение ~ 10 ;
- б) отсутствие в приборе рассеянного света, что особенно существенно при измерениях дальних крыльев контура рассеяния.

Поэтому наши измерения проводились на приборах ДФС-4 для регистрации спектров деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света, ДФС-12 и STR250 - Лазерный рамановский спектрометр с методом конфокальной микроскопии для спектров комбинационного рассеяний света в жидкостях.

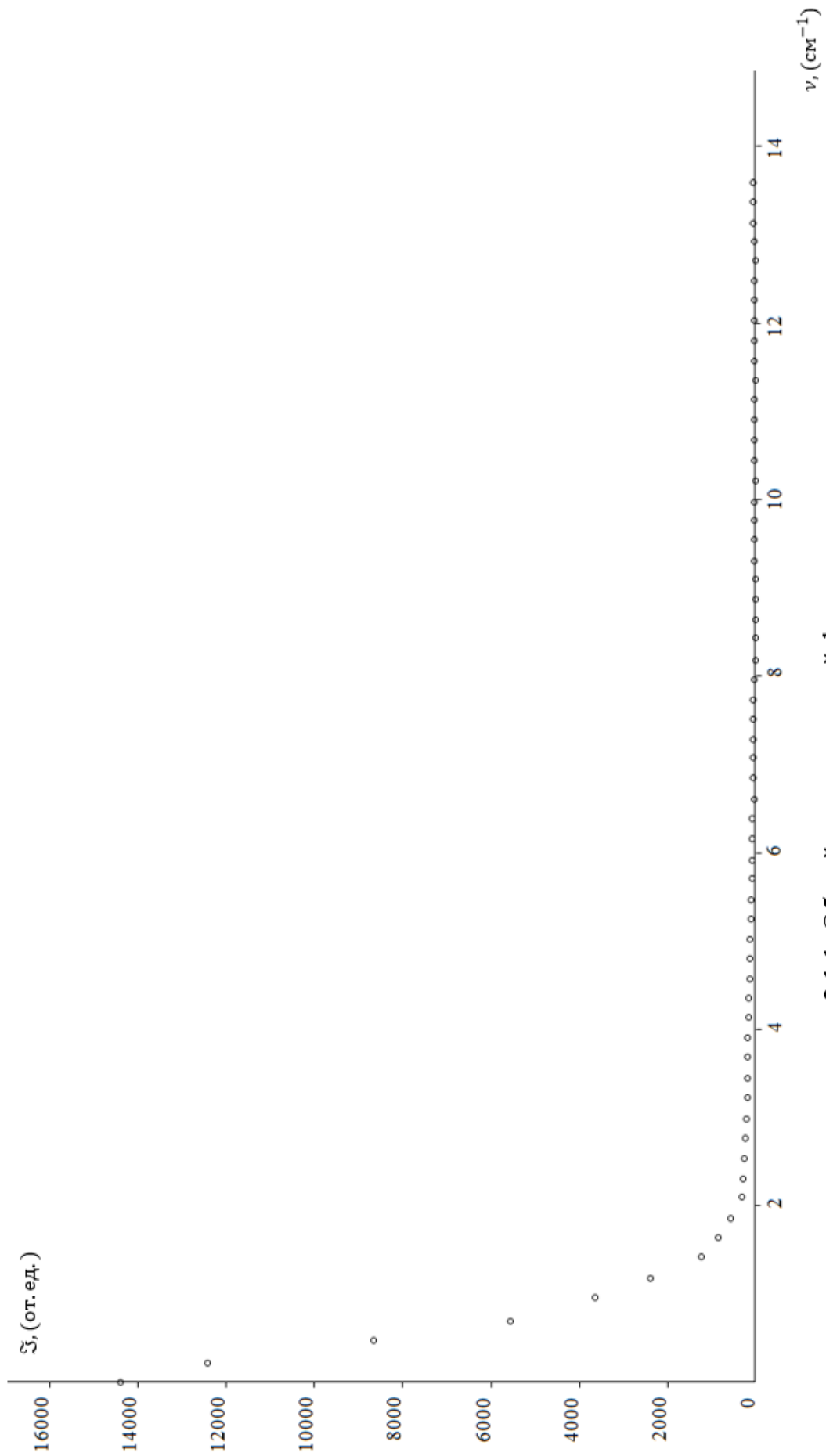
Дифракционный спектрометр ДФС-4 является одинарным. Тем не менее, значительная часть работы была выполнена на нем, а для регистрации дальних участков крыльев ($80\text{-}200 \text{ см}^{-1}$) мы использовали двойной спектрометр ДФС-12.

Дифракционный спектрометр ДФС-4 был выбран в связи с высоким качеством оптики. В этом приборе в качестве диспергирующей системы используется решетка (не реплика) 1200 штрихов на миллиметр и заштрихованная площадь $100 \times 90 \text{ мм}$.

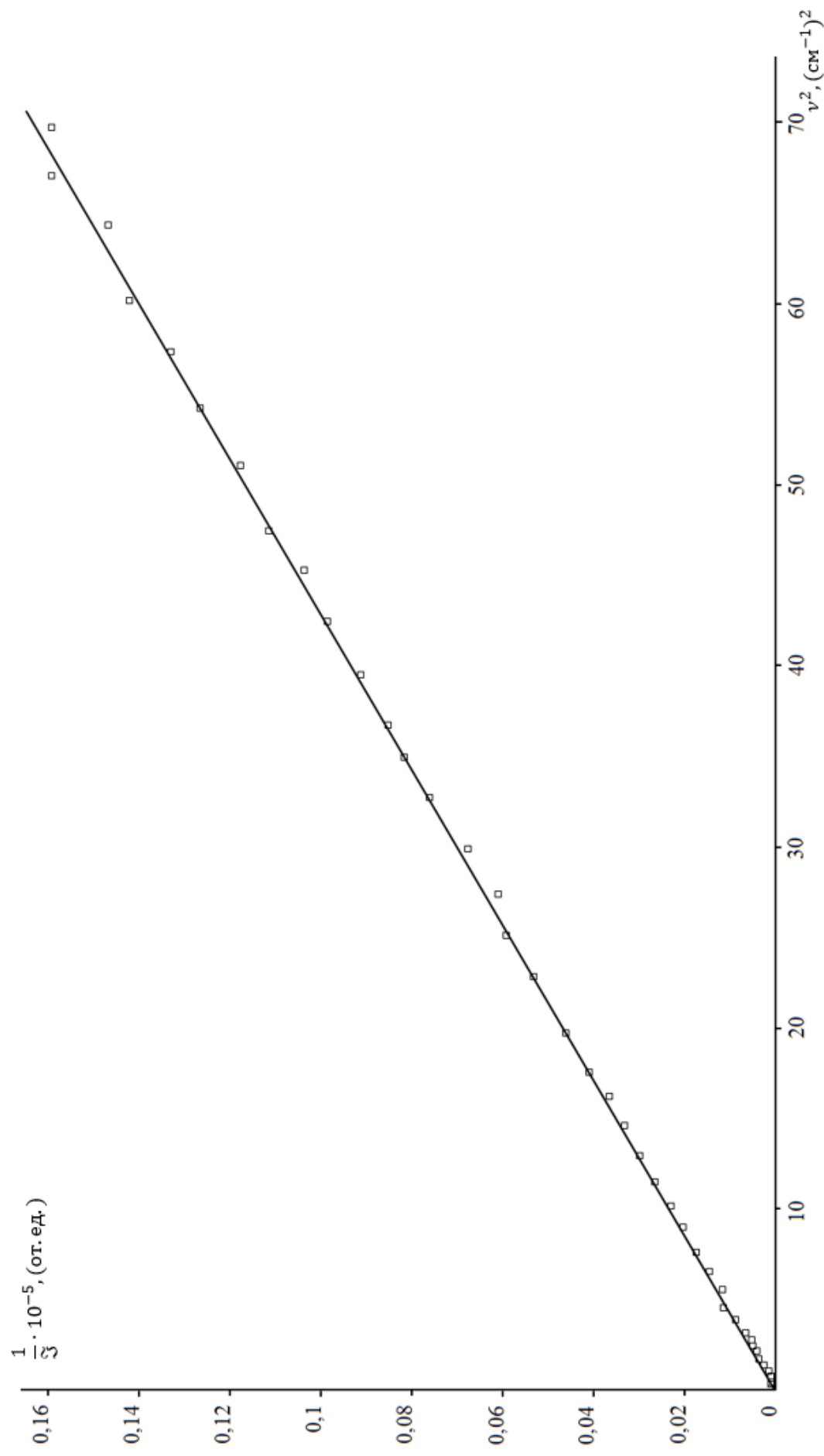
Прибор имеет высокие входную и выходную щели (40 мм), хорошую светосилу 1:10,4 при дисперсии - $6,4 \text{ \AA}/\text{мм}$. Сканирующая приемно-регистрирующая часть прибора была переделана [1]. Образец записи аппаратной функции прибора приведен на рис. 2.1.1.

Рис 2.1.1 представляет запись линии возбуждения 4880 \AA аргонового лазера ЛГ-106М. Запись произведена при ширинах щелей (0.02 мм), что соответствует теоретической спектральной ширине $0,5 \text{ см}^{-1}$. Для контроля фоновых засветок в самом приборе производилась запись линии возбуждения 4880 \AA (аппаратной функции) при работе лазера в режиме максимальной мощности.

Это позволяло определять протяженность "крыла" линии возбуждения. О качестве прибора с точки зрения его реального разрешения можно судить по полуширине аппаратной функции. В нашем случае она составляет $0,7 \text{ см}^{-1}$. А с точки зрения фоновых засветок, как видно из рис. 2.1.1, на интервале от 0 до 10 см^{-1} интенсивность падает в $2 \cdot 10^3$ раз, а на расстоянии 20 см^{-1} интенсивность практически равна нулю. Форма контура аппаратной функции хорошо аппроксимируется лоренцианом (см. рис.2.1.2).



2.1.1.1. Общий вид аппаратной функции



2.1.2. Обратная спектральная плотность аппаратной функции

Как известно, при количественных измерениях параметров контура линии рассеяния существенную роль играет постоянство интенсивности источника света. В качестве возбуждающего света использовали излучение аргонового лазера ЛГ-106 М-1 (2) с длиной волны $\lambda=488$ нм, поляризованное в плоскости рассеяния, с мощностью до ~ 1 Вт. Стабильность генерации лазера контролировалась полупроводниковым фотодиодом (1) в комплекте с гальванометром. Деполяризованная часть рассеянного света выделялась с помощью призмы Николя (4) (рис. 2.1.3). Линза (5) фокусирует возбуждающий пучок света в центр кюветы (7) с исследуемой жидкостью. Изучался спектр, рассеянный под углом 90° . Рассеянный свет конденсором (9) фокусируется на входную щель (10) спектрометра - ДФС-4 (11). Напряжение на ФЭУ подавалось от высоковольтного выпрямителя БСНВ-3. Сигнал с ФЭУ (12) подавался на усилитель постоянного тока (13). Усиленный сигнал записывался самописцем ЭПП-09 (14), который был подключен параллельно измерительному прибору спектрометра (13).

Для получения и автоматической регистрации спектров слабых интенсивностей, т.е. дальней части молекулярного рассеяния света (от $50\sim 60$ до 200 см^{-1}) и спектров комбинационного рассеяния света в жидкостях собрана установка на базе спектрометра ДФС-12 с использованием ФЭУ-79. Схема установки представлена на рис. 2.1.4. Дифракционный спектрометр ДФС-12 по оптическим параметрам имеет следующие характеристики:

- * фокусное расстояние зеркальных параболических объективов - 820 мм;
- * дифракционная решетка (число штрихов на 1 мм, первом порядке) - 1200;
- * относительное отверстие коллиматоров 1:5,3;
- * линейная дисперсия на выходной щели - $5\text{ \AA}/\text{мм}$;
- * размер заштрихованной части - 150-140 мм.

Лазерное **В** излучение фокусировалось в кювету **Н** с исследуемой жидкостью, объективом **Е**₁ с фокусным расстоянием 150 мм. Рассеянный свет из кюветы отображался конденсором **Е**₂ на вход щели **S**₁ спектрометра. Из-за двойного разложения свет, выходящий из прибора, является в большей степени монохроматизированным и дисперсия прибора **К** увеличивается вдвое.

При исследовании дальних участков деполяризованного спектра, где интенсивность по отношению к максимуму уменьшается на несколько порядков, вопрос увеличения чувствительности всей установки приобретает принципиальное значение.

Измерения дальних крыльев контуров ДКМРС проводились в режиме счета фотонов. С целью ослабления сигнала вблизи центра спектра рассеяния и усиления на крыльях время накопления изменилось от 1 до 10 сек. Скорость сканирования выбиралась таким образом, чтобы при односекундной регистрации разрешение было $0,2\text{ см}^{-1}$, а при 10 с - 2 см^{-1} .

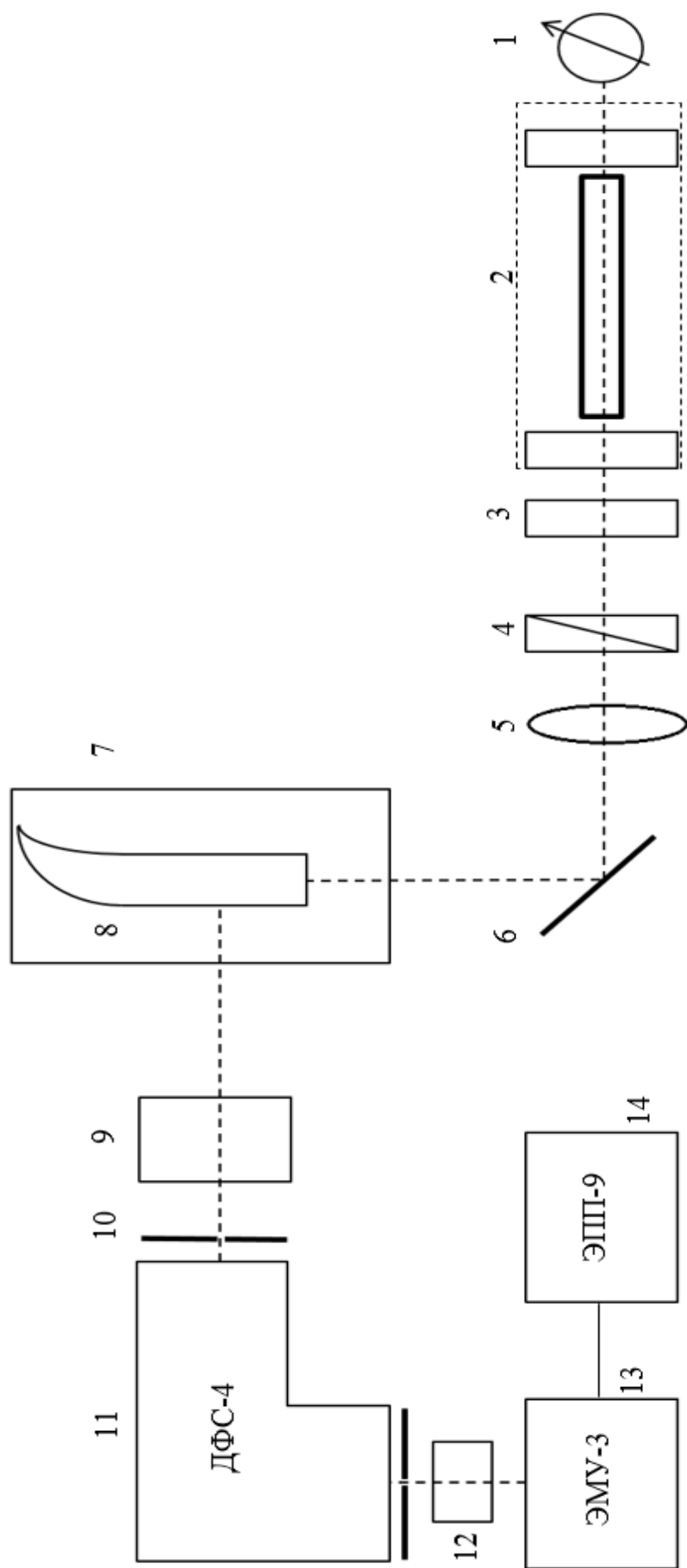


Рис. 2.1.3. Схема экспериментальной установки для фотоэлектрической регистрации ближних участков спектров деполаризованного молекулярного рассеяния света: 1 – полупроводниковый фотодиод; 2 – аргонный лазер ЛГ-106 М-1; 3- пластинка $\lambda/4$; 4 – призма Николя; 5 – объектив ($F = 120$ мм); 6 – зеркало; 7 – высокотемпературная печь; 8 – сосуд с исследуемой жидкостью; 9 – конденсор; 10 – диафрагма; 11 – спектрометр; 12 – ФЭУ; 13 – усилитель; 14 – самописец.

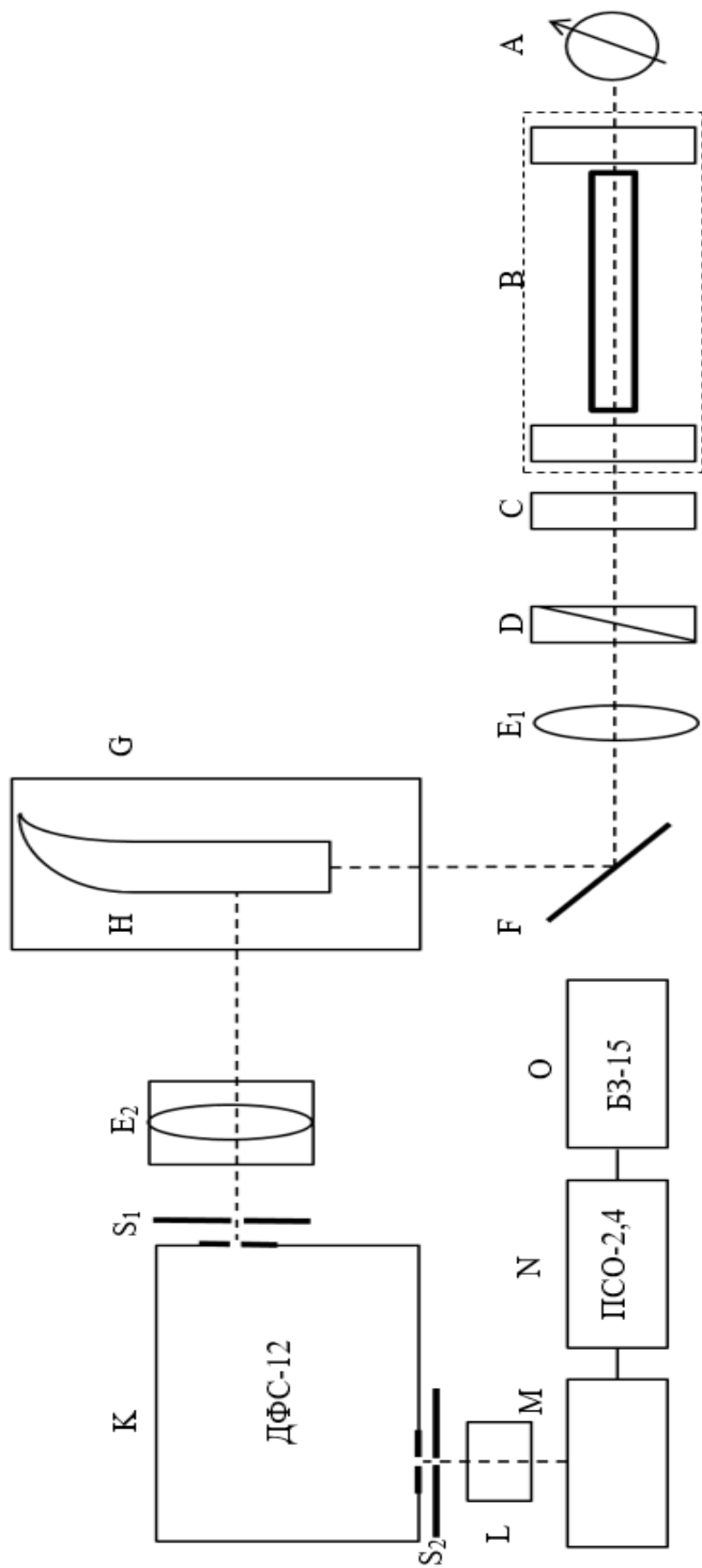


Рис. 2.1.4. Схема экспериментальной установки для фотоэлектрической регистрации дальних участков спектров деполаризованного молекулярного рассеяния света: А – полупроводниковый фотодиод; В – He-Ne лазер; С- пластинка $\lambda/4$; D – призма Николя; E₁ – фокусирующий объектив ($F = 150$ мм); Z – отражательное зеркало; G – высокотемпературный печь; H – сосуд с исследуемой жидкостью; E₂ – конденсор; S₁, S₂ – входная и выходная щель; K – спектрометр – ДФС-12; L – ФЭУ; M – эмиттерный повторитель; N – счетчик фотона; O – цифровая печать.

Все детали осветительной системы тщательно чернились для предотвращения попадания "паразитного" света в спектрометр. Кроме того, вся проецирующая система вместе с поляризатором помещалась в бленды, непроницаемые для построенного света.

Спектры комбинационного рассеяния объектов получены на лазерном сканирующем конфокальном микроскопе (рис.2.1.5). Лазерный рамановский спектрометр STR250 с конфокальной микроскопией представляет собой очень компактную и гибкую систему с высокой чувствительностью для измерения слабого комбинационного рассеяния от разных материалов. Система состоит из спектрометра (07) с фокусным расстоянием 250 мм, механизмом сканирования Черни-Тернера в области спектра $50\text{-}7000\text{ см}^{-1}$, автоматически меняющейся местами тремя разными дифракционными решетками (600; 1200; 1800 число штрихов на 1 мм), разрешающей способностью 1 см^{-1} , с антистатическим эффектом и CCD (08) камерой с охлаждением с температурой -60 C .

В комплекте имеется оптический микроскоп (03) для небольшого образца с пространственным разрешением $<1\text{ мм}$ и возбуждающий лазер (01) для видимой области (532 нм). Система включает в себя удобное для пользователя программное обеспечение для управления и обработки данных на базе платформы Windows. Измерение спектров КРС проводилось в геометрии 180° , т. е. регистрировалось излучение под углом 180° по отношению к падающему свету.

Постановка эксперимента осуществлялась следующим образом: для исследования бензола и его производных использовалась кварцевая кювета. Кварцевая кювета с жидкостью помещалась на предметный столик микроскопа и в нее фокусировался луч лазера. Тем же объективом собирался рассеянный свет.

В качестве примера на рис.2.1.6 а приведена спектры пустой кюветы и на рис.2.1.6 б - ацетона.

§2.2. Высокотемпературная кювета для спектроскопии молекулярного и комбинационного рассеяний света в жидкостях

Большое внимание в работе уделялось изготовлению кювет, т.к. в нашу задачу входило изучение молекулярного рассеяния света в веществах при высоких температурах (вблизи критической). А критические параметры всех исследованных веществ относительно велики (таблица 2.2.1). Поэтому, стандартные заводские кюветы, выпускаемые для изучения рассеяние света в жидкостях, не применимы для таких измерений. Изготавливались две системы кювет из молибденого стекла (толщина стенок 1 мм) - с впаянными окнами и цельнотянутые. Наиболее прочными оказались вторые.

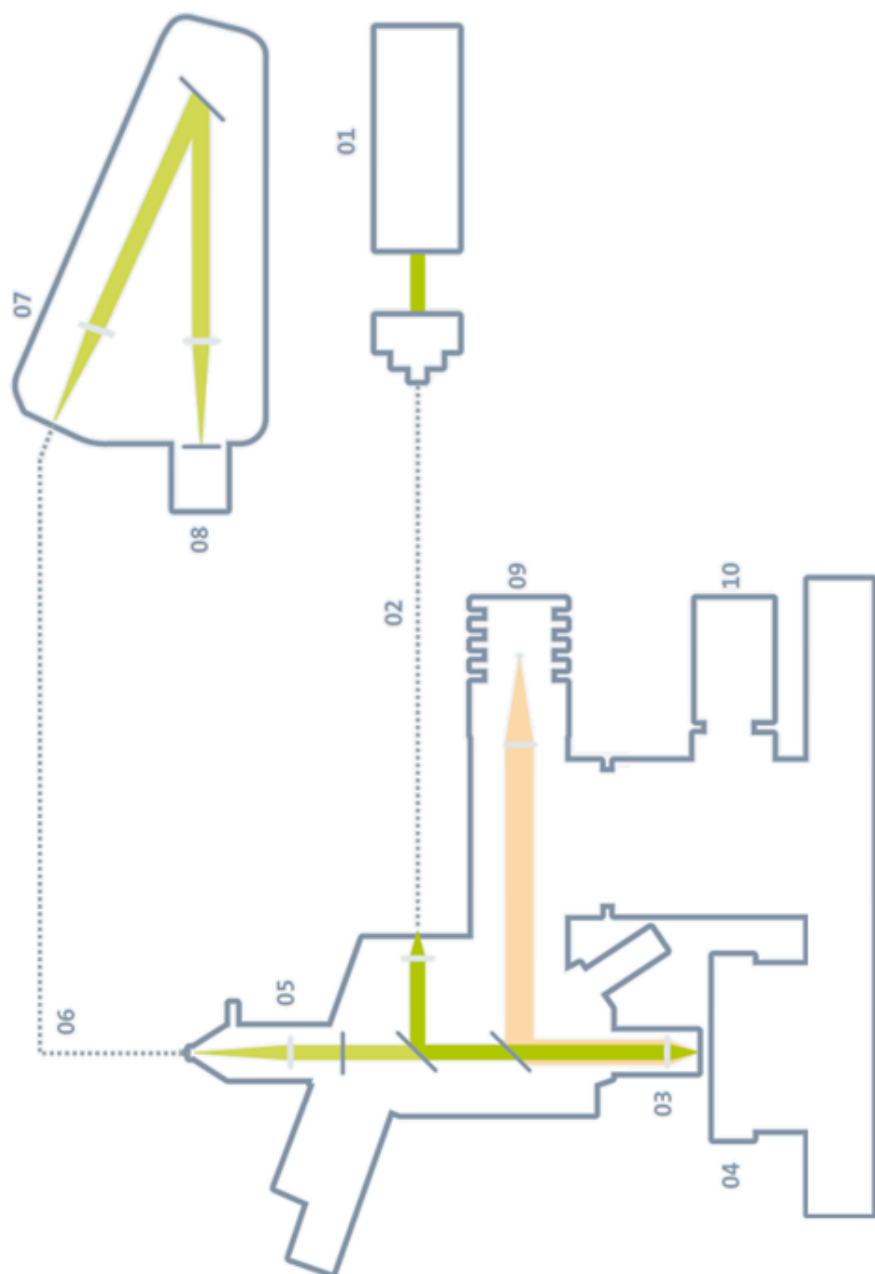


Рис. 2.1.5. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров комбинационного рассеяния света: 01 – возбуждающий лазер; 02, 06 – связь оптического волокна с пропускной способностью до 90%; 03 – настроенный объектив; 04 – столик микроскопа; 05 – набор фильтров; 07 – спектрометр STR250; 08 – пьезоэлектрический детектор; 09 – белое освещение; 10 – винт - фокусировка.

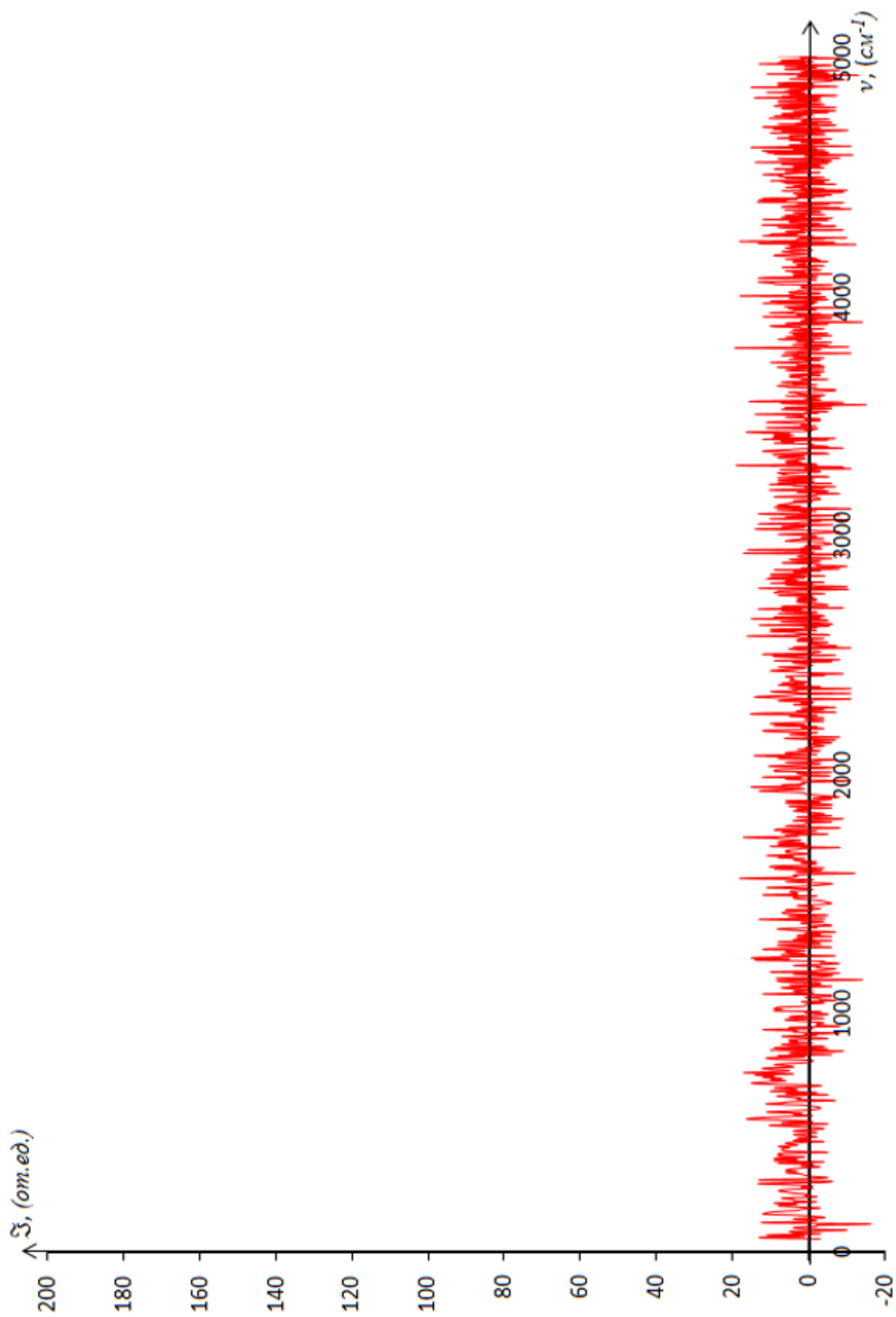


Рис.2.1.6. а) Общий вид спектра КРС для пустой кюветы.

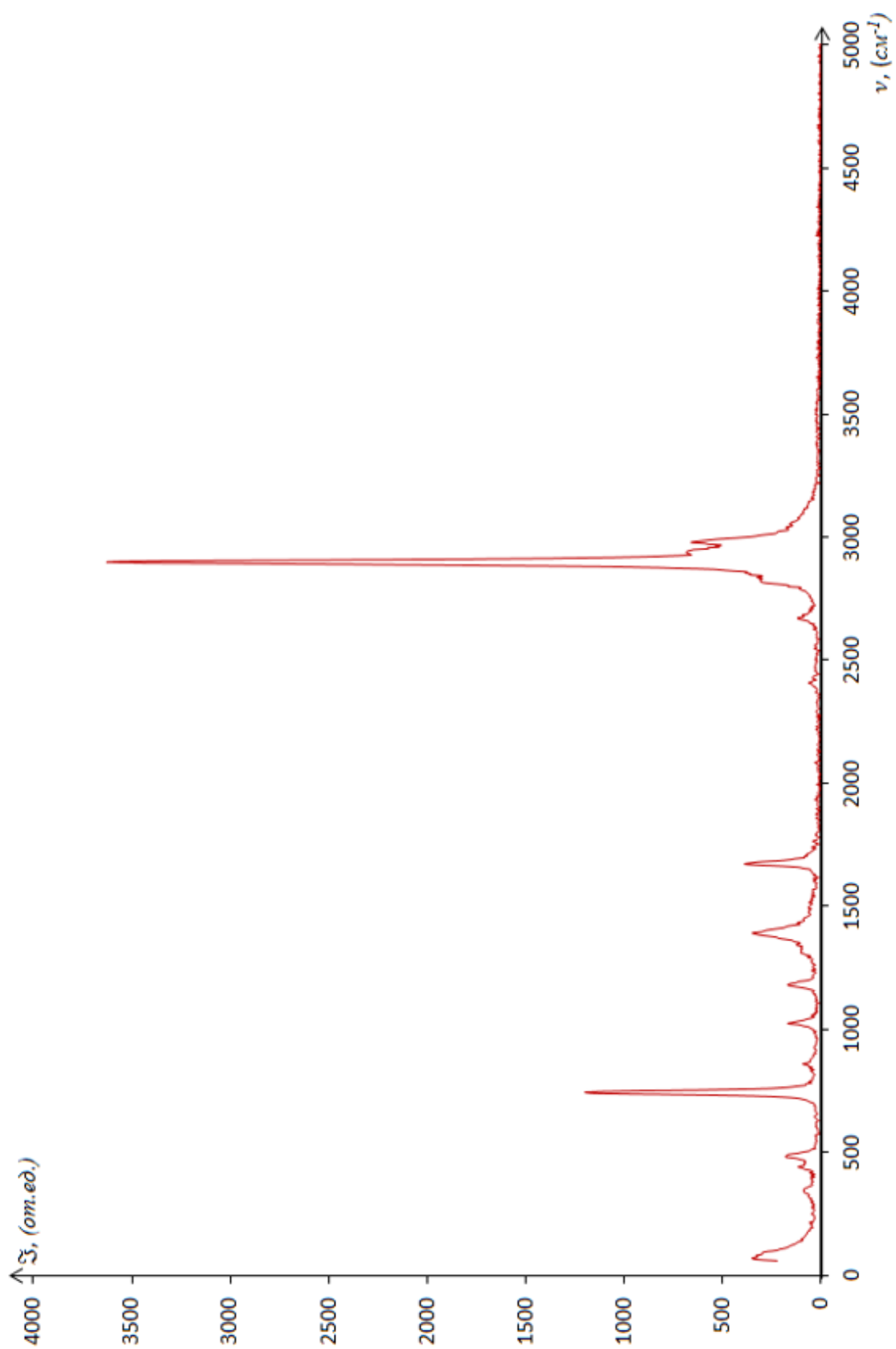


Рис.2.1.6. б) Общий вид спектра КРС ацетона.

Цельнотянутые кюветы [2] приготовлены по следующей технологии.

На конце трубки выдувался шар, который затем в нагретом состоянии прокатывался на полированном графите. Входное окно с наружной стороны шлифовалось и полировалось на воске [3]. Объем "рога" кюветы делался такого же порядка или больше, что и объем рабочей части кюветы (длина рабочей части кюветы ~30 мм, диаметр кюветы-10 мм.). На специальной установке заполненные жидкостью кюветы подвергались испытанию нагревом до критических температур (слабым местом оказывалось окно и место отпайки - конец "рога"). При этих испытаниях находилась и подходящая степень заполнения кюветы жидкостью. Для каждого из исследуемых веществ был свой объем заполнения в зависимости от значения критической плотности жидкости. В частности, в случае бензола мы выбрали соотношение заполненной и свободной частей при комнатной температуре 1:0,8. При таком соотношении допустимый нагрев был ниже критической температуры на 5-10 К. Общий вид такой кюветы представлен на рис.2.2.1.

Измерения велись в широком интервале температур - от комнатной до температур, близких к критическим для каждого из исследуемых веществ.

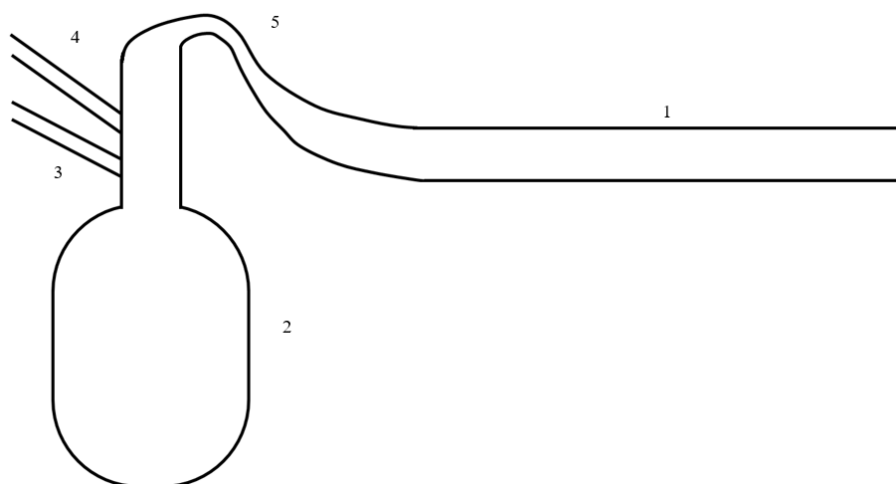


Рис. 2.2.1. Общий вид кюветы.

Кювета с исследуемым веществом помещалась в печь, специально изготовленную в лаборатории для высокотемпературных исследований. Нагрев кюветы осуществлялся снизу и с боков. Такая конструкция печи позволила иметь температурный градиент вдоль рабочей части кюветы не более 0,5 К. Электродпечь имеет снизу и сбоку застекленные узкие окна для входа лазерного луча и выхода рассеянного жидкостью луча. Температура внутри печи контролировалась термопарой, постоянство температуры поддерживалась с помощью специально изготовленного блока терморегулятора.

В системе установки STR250 - Лазерный рамановский спектрометр с конфокальной микроскопией использовались кварцевые кюветы, которые приведены на рис. 2.2.2.

Таблица 2.2.1

№	Вещество	$T_{пл},$ (°C)	$T_{кпл},$ (°C)	$T_{кр},$ (°C)	$n,$ (20 °C)	d^{20}	ϵ	$\eta,$ 20 °C, сПз	$\mu,$ (D)	$P_{кр},$ (атм)	α_1 $\cdot 10^{25}$	α_2 $\cdot 10^{25}$	α_3 $\cdot 10^{25}$	$\alpha_1^{теор}$	$\alpha_2^{теор}$	$\alpha_3^{теор}$	Сим- метрия
1	Бензол C_6H_6	5,53	80,1	289,5	1,5011	0,8736	2,28	0,65	0	48,6	123,1	65,3	123,1	0,5	0,5	0	D_{6h}
2	Бромбензол C_6H_5Br	-30,8	156	397	1,5572	1,4951	5,4	1,13	1,7	44,6	147,4	171,8	81,7	0,62	0,33	0,05	C_{2v}
3	Толуол $C_6H_5CH_3$	-94,99	110,6	320,8	1,4969	0,8669	2,3	0,65	0,39	41,09	136,6	156,4	74,8	0,61	0,35	0,04	C_{2v}
4	АНИЛИН $C_6H_5NH_2$	-5,98	184,4	425,9	1,5854	1,0217	6,89	4,4	1,51	52,4	108,7	118,8	57,8	0,58	0,40	0,02	C_{2v}
5	М-КСИЛОЛ М- $C_6H_4(CH_3)_2$	-47,87	139,1	346	1,4972	0,8641	2,37	0,617	0,37	35	161,3	179,6	83	0,59	0,39	0,02	C_{2v}
6	О-КСИЛОЛ О- $C_6H_4(CH_3)_2$	-25,18	144,4	359	1,5054	0,8802	2,56	0,809	0,62	36	178,3	161,6	85,5	0,39	0,59	0,02	C_{2v}
7	П-КСИЛОЛ П- $C_6H_4(CH_3)_2$	-13,26	138,3	345	1,4958	0,8611	2,27	0,644	0	35	156	182	88	0,62	0,33	0,05	C_{2h}
8	Четыреххлорис- тый углерод CCl_4	-22,99	76,5	283,2	1,4603	1,594	2,23	0,965	0	44,97	105	105	105	0	0	0	T_d
9	П-Дибромбензол П - $C_6H_4Br_2$	86,9	218	397	1,5743	2,261	8,8	1,68	0	41,6	167,3	211,5	105,7	0,66	0,22	0,12	C_{2h}
10	Диоксан $(C_2H_4)_4O_2$	11,8	101,3	311	1,422	1,033	2,2	1,25	0	49	103,6	103,6	76	0,50	0,50	0	D_{2h}



Рис. 2.2.2. Общий вид кюветы для комбинационного рассеяния света.

§2.3. Выбор объектов исследований и их характеристики

Выбор объектов исследования, главным образом, обусловлен, с одной стороны, родственностью их строения (основа - бензольное кольцо), а с другой - различием формы молекул и характера замещения.

Кроме того, вещества, в которых изучаются температурные эффекты, должны удовлетворять следующим требованиям: прозрачность в видимой области света, существование вещества в жидком состоянии в широком интервале температур, химическая устойчивость жидкости к световым и температурным воздействиям; большая анизотропия (наличие четкого спектроскопического проявления ориентационной релаксации молекул в КЛР), бездипольность или малодипольность, что исключает возможное влияние дополнительного ориентирующего взаимодействия.

Структурные формулы всех исследованных веществ приведены на рис. 2.3.1.

Различный характер присоединения метильных и галоидных групп к бензольному кольцу делает их интересными объектами при изучении влияния заместителя на характер релаксационных процессов молекул в жидкой фазе. Анизотропия формы и поляризуемости молекул моно- и паразамещенных бензола изменяется в определенной закономерности. Полученные при этом характеристики рассеяния света позволяют произвести более детальное сопоставление теоретических и экспериментальных значений многих параметров.

Исследовались следующие вещества - бензол C_6H_6 , бромбензол C_6H_5Br , толуол $C_6H_5(CH_3)$, анилин $C_6H_5NH_2$, м-ксилол $m - C_6H_4(CH_3)_2$, о-ксилол $o - C_6H_4(CH_3)_2$, п-ксилол $p - C_6H_4(CH_3)_2$, п-дибромбензол $p - C_6H_4Br_2$, диоксан $p - C_4H_8O_2$, этанол CH_3CH_2OH и четыреххлористый углерод CCl_4 . Параметры, характеризующие эти вещества, приведены в Таблице 2.2.1 [4-7].

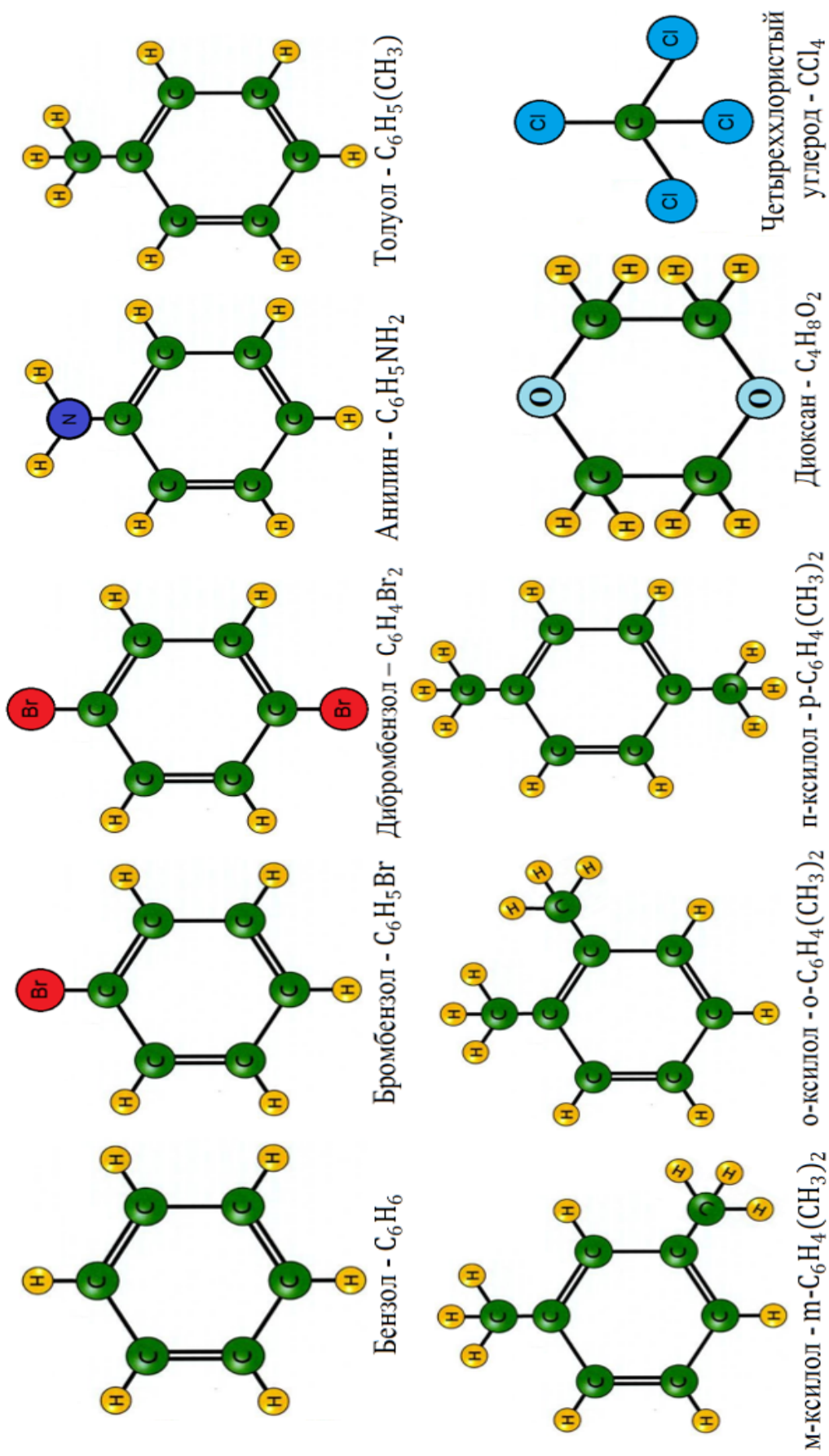


Рис. 2.3.1. Структурные и молекулярные формулы исследованных объектов.

§2.4. Очистка и приготовление веществ

При исследовании молекулярного рассеяния особенное внимание следует обращать на чистоту объектов. "Паразитная" засветка, связанная с присутствием в исследуемых веществах следов воды и различных примесей, а также с наличием различных частиц, приводит к искажению картины межмолекулярных взаимодействий, изменению в спектрах деполяризованного рассеяния и, соответственно, к ошибкам в трактовке этих изменений и получаемых на их основе количественных результатов. В связи с этим все использованные нами вещества тщательно очищались, высушивались и обеспыливались.

Каждое вещество, в зависимости от марки чистоты исходного продукта, очищалось по-разному, согласно [4-10].

Бензол C_6H_6 – исходный продукт был марки "ч.д.а.". На первом этапе выдерживался в контакте с серной кислотой, затем многократно промывался дистиллированной водой и осушался с помощью натрия, затем перегонялся несколько раз. Чистота проверялась по показателю преломления (на рефрактометре ИРФ-23).

Бромбензол C_6H_5Br – исходный продукт был марки "ч.д.а.", засыпали для сушки предварительно прокаленным в течение 3 часов поташем, затем перегоняли на вакуумной установке. Чистоту определяли по показателю преломления и температуре кипения.

Толуол $C_6H_5(CH_3)$ – исходный продукт был марки "ч.д.а.". На первом этапе выдерживался в контакте с серной кислотой, затем многократно промывался дистиллированной водой и осушался с помощью безводного хлорида магния, затем перегонялся несколько раз над натрием. Чистота проверялась по показателю преломления (на рефрактометре ИРФ-23).

Анилин $C_6H_5NH_2$ – классификации "х.ч.", засыпали гранулами едкого калия, настаивали в течение суток, а затем подвергали вакуумной перегонке. Для более полной очистки среднюю фракцию дважды перегоняли над цинком. Чистоту определяли по температуре плавления и по показателю преломления (на рефрактометре ИРФ-23).

м-ксилол $m - C_6H_4(CH_3)_2$, о-ксилол $o - C_6H_4(CH_3)_2$ и п-ксилол $p - C_6H_4(CH_3)_2$ – марки "ч.д.а.", высушивали с помощью натрия и перегоняли несколько раз под вакуумом. Контроль чистоты проводили по показателю преломления, температурам плавления и кипения.

п-дибромбензол $p - C_6H_4Br_2$ – классификации "х.ч.", два раза перекристаллизовывался в бензоле и высушивался. Дальнейшая очистка осуществлялась медленной возгонкой при 301-313 К. Чистота проверялась по точке плавления после окончательной перегонки вещества в рабочую часть кюветы.

Диоксан $p - C_4H_8O_2$ – марка "ч.д.а.". С диоксаном работать опасно в том отношении, что при длительном хранении в диоксане накапливаются взрывчатые перекиси. Поэтому перед очисткой диоксана нами было измерено на хроматографе присутствие перекиси. После этого производилась многократ-

ная перегонка над натрием. Степень чистоты объекта контролировалась по отношению интенсивностей смещенной и несмещенной компонент Манделъштама–Бриллюэна поляризованной части рассеяния и по измерению формы кривой замерзания.

Четыреххлористый углерод CCl_4 – марки "ч.д.а.", несколько раз перегонялся под вакуумом и проверялся на чистоту по показателю преломления и по температурам плавления и кипения.

Этанол C_2H_5OH – марки "ч.д.а.", несколько раз перегонялся под вакуумом и проверялся на чистоту по показателю преломления и по температурам плавления и кипения.

Дальнейшая очистка всех указанных веществ, в основном, освобождение от возможной пыли проводилась при заполнении рабочей части кюветы (рис 2.2.1).

К сосуду кюветы (1) припаивались колбы (2), в которые через трубку (4) заливалась предварительно очищенная жидкость. Затем отросток (4) отпаивался и сосуд подключался к вакуумной установке через трубку (3), которая после достижения желаемого вакуума отпаивалась. Перегонка жидкости из шара (2) в рабочую часть кюветы (1) осуществлялась медленным подогревом шара на водяной бане. Когда в сосуде (1) собиралось некоторое количество жидкости, стенки кюветы ополаскивались, и жидкость сливалась обратно в шар (2). Только после повторения такой операции несколько раз сосуд (1) заполнялся жидкостью до необходимого уровня, и отросток (5) отпаивался. Время такой перегонки составляло от 10 до 15 часов, в зависимости от вещества.

Список использованной литературы

1. Хабибуллаев П.К., Отажонов Ш., Эшчанов Б.Х., Айвазова А.А. *О механизме формирования дальних участков крыльев деполаризованной компоненты молекулярного рассеяния света в жидкостях* // Доклады РАН. 1997/ Т.354. №5. -С.617-618.
2. Отажонов Ш., Алижонов М., Айвазова А.А. *Температурные изменения релаксационных процессов в некоторых жидкостях*. Ташк.гос.ун-т. - Ташкент. -1986 - 15 с. -Деп. В УзНИИНТИ. 0107.86. №489.Уз.
3. Стронг Д. *Техника физического эксперимента*.-Л.:Лениздат. 1948. 663 стр.
4. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: МИР. 1976. 443 стр.
5. Варгафтик Н. Б. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*. -М: Наука. -1972.-720 стр.
6. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.Н. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. М: Наука. 1970.
7. Осипов О.А., Гарновский А. Д. *Справочник по дипольным моментам*. М.: Высшая школа. 1977. 416 стр.
8. Вейсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители. Физические свойства и методы очистки*. М: Изд-во иностр. лит. 1958. 419 стр.
9. Вульфсон Н.С. *Препаративная органическая химия*. М: Хим. лит-ра. 1959. 88 стр.
10. Кейл Б. *Лабораторная техника органической химии*. М: МИР. 1966. 751 стр.

ГЛАВА III. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ И РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИЙ МОЛЕКУЛ

§ 3.1. Методика обработки спектров и расчета параметров вращательной релаксации молекул в спектрах деполяризованного компонента молекулярного рассеяния света.

§ 3.2. Квантово - химические расчеты структуры, электронного строения и спектроскопических параметров молекул

§ 3.3. Динамический расчет интенсивности рэлеевского рассеяния

Список использованной литературы

ГЛАВА III. МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ И РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИЙ МОЛЕКУЛ

§3.1. Методика обработки спектров и расчета параметров вращательной релаксации молекул в спектрах деполяризованного компонента молекулярного рассеяния света

Сложность контура линии деполяризованной части МРС требует максимальной объективности при обработке экспериментального материала. Для этого, в первую очередь, требуется разработка методики разложения экспериментального контура линии рассеяния по компонентам.

Объективное разложение экспериментального спектра уже на три контура при одновременном исключении аппаратной функции представляет задачу практически неразрешимую. Нами был составлен алгоритм решения задачи с методом последовательных приближений и разложения экспериментального контура на две лоренцевские составляющие. Все расчеты были сделаны на компьютерах, полученных в рамках международного научного проекта фонда Международной академии наук (The World Academy of Sciences (Twas)) №15-198 RG/PHYS/AS_I – FR3240287086 «Experimental study of relaxation processes in anisotropic liquids: Analysis of oscillation and orientation spectra» (2015-2017).

Процесс обработки экспериментального спектра для всех исследованных веществ состоял из следующих этапов:

1. Снятие ординат контура линии рассеяния, записанного на диаграммной ленте.
2. Получение ориентировочных данных о количестве лоренцианов и их параметрах, суммой которых можно описать записанный контур при данной температуре графическим методом.
3. Получение истинного распределения интенсивности и сравнение его с записанным спектром.
4. Сопоставление полученных результатов по дальней части контура с имеющимися теориями.

Ординаты центральной части контура линии рассеяния, записанного на диаграммной ленте, снимались с шагом 0.44 см^{-1} . А в дальней части контура, т.е. на крыле, ординаты снимались с шагом 1.1 см^{-1} , поскольку значение интенсивности между соседними точками различалось очень мало.

Весь массив данных ординат контура линии рассеяния, записанного на диаграммной ленте, вносится в компьютер для дальнейшей обработки результатов в программе Фортран [1-3] по нижеприведенному методу обработки.

Установлено, что КЛР в исследованных жидкостях в интервале частот $0\sim 50\text{-}60 \text{ см}^{-1}$ хорошо передается суммой двух лоренцианов [4]:

$$I(\nu) = I_1(\nu) + I_2(\nu) = -\frac{I}{\pi} \left(\frac{\alpha_1 \sigma_1}{\nu^2 + \sigma_1^2} + \frac{\alpha_2 \sigma_2}{\nu^2 + \sigma_2^2} \right) \quad (3.1.1)$$

Из (2.1) видно, что надо определить четыре параметра: I - интегральную интенсивность; σ_1, σ_2 - полуширины; α_1, α_2 - веса составляющих ($\alpha_1 + \alpha_2 = 1$). При этом должно осуществляться наилучшее совпадение между левой и правой частями формулы (2.1) при заданных значениях ν . Для определения контрольных значений параметров составляющих контуров графическим методом экспериментальный контур представлялся в координатах $1/I \sim (\Delta\nu)^2$. При $\alpha_1 \approx \alpha_2, \sigma_2^2 \gg \sigma_1^2$ для области частот $\nu \geq \sigma_2, I_1(\nu) \ll I_2(\nu)$ и, следовательно:

$$I(\nu) = I_2(\nu) = -\frac{I}{\pi} \left(\frac{\alpha_2 \sigma_2}{\nu^2 + \sigma_2^2} \right) \quad (3.1.2)$$

Таким образом, если на графике обратной интенсивности от $(\Delta\nu)^2$ по периферийным точкам провести прямую, то точки пересечения ее с осью частот дадут σ_0^2 - квадрат полуширины, и пересечение с осью $1/I(\nu), I_{02}$ - интенсивность в максимуме (или интегральную интенсивность) "широкой" компоненты. По определенным таким образом σ_2 и I_2 (или $\alpha_2 = I_2/I$) находилось:

$$I_1(\nu) = I(\nu) - \frac{I_2}{\pi} \left(\frac{\alpha_2 \sigma_2}{\nu^2 + \sigma_2^2} \right) \quad (3.1.3)$$

На графике $1/I_1(\nu)$ от $(\Delta\nu)^2$ по точкам проводилась прямая, пересечение которой с осями давало σ_1^2 - полуширину и I_{01} - интенсивность, в максимуме "узкого" компонента (или интегральную интенсивность - $I_1 = \pi I_{01} \sigma_1$).

Контур линии рассеяния, восстановленный при помощи параметров, найденных этим методом, плохо совпадает с экспериментальным. Например, для молекулы параксилола на частоте $\nu = 10 \text{ см}^{-1}$ расхождение составляло 30-35 %, а на участке $\nu = 30 \text{ см}^{-1}$ - 42 %. Поэтому результаты многих авторов для одного и того же вещества, где выводы, например, даже о полуширинах составляющих контуров делались на основе анализа интенсивностей линии рассеяния графическим методом, сильно различаются между собой. Графический метод мы использовали только для предварительной оценки параметров спектра рассеяния и границы между составляющими контурами.

В следующей части работы мы применяли метод, обратный графическому - пренебрежение влиянием "широкой" компоненты на полуширину суммарного контура (в графическом методе пренебрегается роль "узкой" компоненты $I_1(\nu)$ в области $\nu > \sigma_2$). Определив ширину суммарного контура $\sigma_{1/2}$, как:

$$I(\sigma_{1/2}) = \frac{1}{2} I(0) = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\alpha_1}{\sigma_1} + \frac{\alpha_2}{\sigma_2} \right] = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\alpha_1 \sigma_1}{\sigma_1^2 + \sigma_{1/2}^2} + \frac{\alpha_2 \sigma_2}{\sigma_2^2 + \sigma_{1/2}^2} \right] \quad (3.1.4)$$

после элементарных выкладок находим, что с точностью до членов порядка (σ_1/σ_2)

$$\sigma_1 = \sigma_{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{\alpha_2 \sigma_1}{\alpha_1 \sigma_2} \right] \quad (3.1.5)$$

Таким образом, при $\sigma_1 \ll \sigma_2$ и $\alpha_1 \leq \alpha_2$ ширина "узкой" компоненты мало отличается от легко определяемой ширины суммарного контура.

Вычисление σ_2 и $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$ производилось по значениям $I(\nu)$ из области частот $\nu \geq \sigma_2$, где $\sigma_1 < \sigma_2$. Поэтому $1/(\nu^2 + \sigma_1^2) \approx 1/\nu^2$ и (2.1) можно представить в виде:

$$\pi I(\nu) = (1 - \alpha_2) \frac{\sigma_1}{\nu^2} + \frac{\alpha_2 \sigma_2}{\nu^2 + \sigma_2^2} = \frac{\alpha_2 \sigma_2}{\nu^2 + \sigma_2^2} \left[1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{\sigma_1^2 + \nu^2}{\nu^2} \right) \right] + \frac{\sigma_1}{\nu^2} \quad (3.1.6)$$

Обозначив через ΔI

$$\Delta I = \pi I(\nu) - \frac{\sigma_1}{\nu^2} = \frac{\alpha_2 \sigma_2}{\nu^2 + \sigma_2^2} \left[1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{\sigma_1^2 + \nu^2}{\nu^2} \right) \right], \quad (3.1.7)$$

имеем:

$$\frac{1}{\Delta I} = \frac{\sigma_2^2 + \nu^2}{\alpha_2 \sigma_2} \frac{1}{1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \left(\frac{\sigma_1^2 + \nu^2}{\nu^2} \right)} \approx a + b\nu^2 + c \frac{1}{\nu^2}, \quad (3.1.8)$$

где

$$a = \frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\alpha_2} \approx \frac{\sigma_2}{\alpha_2}; \quad b = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{\alpha_2 \sigma_2^2} \approx \frac{1}{\alpha_2 \sigma_2^2}; \quad c = \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2^2}{\alpha_2}; \quad \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{ab}}; \quad \sigma_2 = \sqrt{\frac{a}{b}}$$

Проделанное разложение справедливо, если $\frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2^2 + \nu^2}{\sigma_2} \ll 1$ или $\nu \gg \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$.

Следовательно, $\frac{1}{\Delta I} \approx a + b\nu^2 + c \frac{1}{\nu^2}$.

Третьим членом можно пренебречь и считать, что:

$$\frac{1}{\Delta I} \approx a + b\nu^2 \quad (3.1.9)$$

Действительно, можно оценить величину этого члена. Поскольку разложение справедливо для области $\nu \gg \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$, то при $\sigma_1 = 1.0$, $\sigma_2 = 25$, $\alpha_2 = 0.50$ (средние значения определенных нами параметров) для $\nu = 15 \text{ см}^{-1}$ член $C/\nu^2 = 5$, $a = 50$, $b\nu^2 = 20$, для $\nu = 50 \text{ см}^{-1}$, $C/\nu^2 = 0.5$, $a = 50$, $b\nu^2 = 200$. Подбор параметров a и b проводился по методу наименьших квадратов [65,66] с учетом веса каждого измерения. Вес "g" определялся условием постоянства ошибки измерений интенсивности $\delta I(\nu) = \text{const}$. Поскольку обработке подлежала совокупность уравнений (2.9) для разных частот, то статистический вес каждого уравнения будет:

$$g = \delta\left(\frac{1}{\Delta I}\right) = \frac{\delta(\Delta I)}{(\Delta I)^2} = \frac{\text{const}}{(\Delta I)^2} \sim \frac{1}{(\Delta I)^2} \quad (3.1.10)$$

Нормальные уравнения методом наименьших квадратов принимают вид:

$$\sum \left(\frac{1}{\Delta I} - a - bv^2\right)^2 g = \min \quad (3.1.11)$$

Второй метод обработки - метод последовательных приближений, который реализовался применительно к нашей задаче следующим образом: мы предполагаем, что измеренный контур $\mathfrak{I}(v)$ состоит из двух лоренцевских $\mathfrak{I}_1(v)$ и $\mathfrak{I}_2(v)$.

$$\mathfrak{I}(v) = \mathfrak{I}_1(v) + \mathfrak{I}_2(v) = \frac{S_1 \sigma_1}{\pi} \frac{1}{\sigma_1^2 + v^2} + \frac{S_2 \sigma_2}{\pi} \frac{1}{\sigma_2^2 + v^2} \quad (3.1.12)$$

причем $S_1 \approx S_2$, $\sigma_1 \ll \sigma_2$.

Если выполнены вышеуказанные условия, то в области

$$\left. \begin{aligned} v < (\sigma_1 \sigma_2)^{1/2} = \sigma & \quad \mathfrak{I}_1 > \mathfrak{I}_2 \\ v > (\sigma_1 \sigma_2)^{1/2} = \sigma & \quad \mathfrak{I}_1 < \mathfrak{I}_2 \end{aligned} \right\} \quad (3.1.13)$$

Действительно

$$\frac{\mathfrak{I}_1}{\mathfrak{I}_2} = \frac{S_1 \sigma_1}{S_2 \sigma_2} \frac{\sigma_2^2 + v^2}{\sigma_1^2 + v^2} \approx \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{1 + \frac{v^2}{\sigma_2^2}}{1 + \frac{v^2}{\sigma_1^2}} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}{1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1}} = 1 \quad (3.1.14)$$

Таким образом, в интервале $0 < v < \sigma$ \mathfrak{I}_2 является поправкой к \mathfrak{I}_1 , в интервале $v > \sigma$ \mathfrak{I}_1 - поправка к \mathfrak{I}_2 .

Очевидно, в функции v^2 делается спрямление

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\mathfrak{I} - \mathfrak{I}_2} &= \frac{\pi}{S_1 \sigma_1} (\sigma_1^2 + v^2) & v \ll \bar{\sigma} \\ \frac{1}{\mathfrak{I} - \mathfrak{I}_1} &= \frac{\pi}{S_2 \sigma_2} (\sigma_2^2 + v^2) & v \gg \bar{\sigma} \end{aligned} \right\} \quad (3.1.15)$$

Вычисление параметров S_1 , S_2 и σ_1 , σ_2 производится следующим образом:

а) из экспериментальных данных находим

$$\Sigma = \int \mathfrak{I}(v) dv = S_1 \frac{2 \arctg \frac{v_m}{\sigma_1}}{\pi} + S_2 \frac{2 \arctg \frac{v_m}{\sigma_2}}{\pi} ; \quad (3.1.16)$$

б) строим график $1/\mathfrak{I}(v)$ от $f(v^2)$;

в) выделяем прямолинейные участки, определяющие отрезки A_1 , A_2 , B_1 , B_2 .

$$A_1^0 = \frac{\pi \sigma_1}{S_1}; \quad A_2^0 = \frac{\pi \sigma_2}{S_2}; \quad -B_1^0 = \sigma_1^2; \quad -B_2^0 = \sigma_2^2; \quad (3.1.17)$$

г) вычисляем нулевые приближения

$$\sigma_1^{(0)} = (e_1^0)^{1/2}; \quad \sigma_2^{(0)} = (e_2^0)^{1/2};$$

$$S_1^0 = \frac{\pi\sigma_1^{(0)}}{A_1^0} = \frac{\pi(e_1^0)^{1/2}}{A_1^0} \quad S_2^0 = \frac{\pi\sigma_2^{(0)}}{A_2^0} = \frac{\pi(e_2^0)^{1/2}}{A_2^0} \quad (3.1.18)$$

д) вычисляются $\frac{1}{2}\alpha_1^0 = \text{arctg} \frac{v_m}{\sigma_1^0}; \quad \frac{1}{2}\alpha_2^0 = \text{arctg} \frac{v_m}{\sigma_2^0};$

Находим

$$\Sigma^0 = S_1^0 \frac{\alpha_1^0}{\pi} + S_2^0 \frac{\alpha_2^0}{\pi} \quad (3.1.19)$$

е) Находим нормированные $\bar{S}_1^0; \bar{S}_2^0$

$$\bar{S}_1^0 = S_1^0 \frac{\Sigma}{\Sigma^0}; \quad \bar{S}_2^0 = S_2^0 \frac{\Sigma}{\Sigma^0}$$

$$\frac{\alpha_1^0}{\pi} \bar{S}_1^0 + \frac{\alpha_2^0}{\pi} \bar{S}_2^0 = (S_1^0 \frac{\alpha_1^0}{\pi} + S_2^0 \frac{\alpha_2^0}{\pi}) = \frac{\Sigma}{\Sigma^0} = \bar{\Sigma} \quad (3.1.20)$$

I цикл

а) вычисляются

$$\mathfrak{Z}_1^{(0)}(v) \text{ для области } v > \sigma$$

$$\mathfrak{Z}_{21}^{(0)}(v) \text{ для области } v < \sigma$$

$$\mathfrak{Z}_1^{(0)}(v) = \frac{\bar{S}_1^0 \sigma_1^0}{\pi} \frac{1}{(\sigma_1^0)^2 + v^2}; \quad \mathfrak{Z}_2^{(0)}(v) = \frac{\bar{S}_2^0 \sigma_2^0}{\pi} \frac{1}{(\sigma_2^0)^2 + v^2}; \quad (3.1.21)$$

б) строим график

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{\mathfrak{Z} - \mathfrak{Z}_2^0} = f(v^2) \quad \text{для } v < \bar{\sigma} \\ \frac{1}{\mathfrak{Z} - \mathfrak{Z}_1^0} = f(v^2) \quad \text{для } v > \bar{\sigma} \end{array} \right\}; \quad (3.1.22)$$

в) из прямолинейных участков находим $A_1^{(1)}; A_2^{(1)}; B_1^{(1)}; B_2^{(1)};$

Далее вычисляются $\sigma_1^1, \sigma_2^1, S_1^1, S_2^1$, т.е. первые приближения и т.д.

Критерием качества аппроксимации является совпадение вычисленных значений $\mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}_1 + \mathfrak{Z}_2$ с измеренными.

Скорость сходимости приближений зависит от выбора нулевого приближения. При "удачном" выборе повторяемость значений параметров в пределе ошибок 3% начинается с 3-5 приближений, при "плохой" применимости требовалось 10-12 приближений при ошибке до 6% (в основном, при высоких температурах).

Следует подчеркнуть, что весьма существенным в нашей обработке является возможность нахождения не только полуширин составляющих контуров, но и их весов.

Дальние участки, начиная с области, где не удается лоренцевская аппроксимация, обрабатывались с помощью экспоненциальных функций:

$$\mathfrak{Z}(\omega) = \mathfrak{Z}_0 \exp\left(-\frac{\omega}{\sigma}\right)^P \quad (3.1.23)$$

с разными значениями "P" (1; 2; 2/3). Показателем качества аппроксимации являлось среднеквадратичное отклонение экспериментального контура от расчётного.

Все полученные данные вводились в компьютер и ещё раз рассчитывались в программе MATLAB.

MATLAB - это высокоуровневый язык и интерактивная среда для программирования, численных расчетов и визуализации результатов. Язык, инструментарий и встроенные математические функции позволяют нам исследовать различные подходы и получать решение быстрее, чем с использованием электронных таблиц или традиционных языков программирования.

MATLAB широко используется в таких областях, как:

- обработка сигналов и связь;
- обработка изображений и видео;
- системы управления;
- автоматизация тестирования и измерений;
- финансовый инжиниринг;
- вычислительная биология и т.п.

Язык MATLAB включает в себя математические функции для инженерных и научных операций. Встроенные математические функции используют процессор-оптимизированные библиотеки, предназначенные для ускорения векторных и матричных вычислений.

Доступны следующие операции:

- Интерполяция и регрессия.
- Дифференцирование и интегрирование.
- Системы линейных уравнений.
- Фурье - анализ.
- Собственные значения и сингулярные числа матриц.
- Обыкновенные дифференциальные уравнения.
- Разреженные матрицы.

Мы воспользовались вышеперечисленными возможностями этой программы, сделали расчеты, сопоставили полученные параметры лоренцевских контуров ДКМРС.

MATLAB позволяет нам читать файлы изображений и получать координаты обратной спектральной плотности контура линии ДКМРС от функции квадрата частоты.

Экспериментально наблюдаемый контур рассматриваем как сумму двух лоренцианов (3.1.1) и проведем следующие численные процедуры для поиска параметров контура линии ДКМРС:

1. Для повышения точности вычислений число точек в координатах обратной спектральной плотности контура линии ДКМРС от функции квадрата частоты увеличивается с использованием метода интерполяции кубического

сплайна [5]. В следующих расчетах мы будем рассматривать только интерполированные данные, и эти данные для простоты будем обозначать I^{exp} .

2. Общая площадь контура I^{exp} , т.е. интегральная интенсивность, рассчитывается методом интеграции Гаусса-Лежандра [5].

3. Построим с помощью интерполированных точек график обратной спектральной плотности контура линии ДКМРС от функции квадрата частоты.

4. Используя график $1/I$ от ν^2 , определяется граница x_0 между двумя лоренцианами и вычисляются σ_1 и σ_2 с использованием метода линейной регрессии [5].

5. Для дальнейшего выбора x_0 вычисляется площадь гауссианов S_1 и S_2 с использованием метода интеграции Гаусса-Лежандра.

6. Критерием качества аппроксимации является минимизирование значений

$$\sum_{i=1}^N |I_i^{exp} - I_i^{num}|^2, \quad (3.1.24)$$

где N - общее число точек в $I(\nu)$.

7. Процедуры 4-6 повторяются с помощью варьирования x_0 в интервале 5-10 см^{-1} , пока (3.1.24) не достигнут желаемой точности. Когда достигается наилучшее соответствие I^{exp} и I^{num} , значение α_1 определяется как конечный результат. Минимизация (3.1.24) выполняется алгоритмом Левенберга-Маркварда [6-8].

Полученные результаты применяются для объяснения появления контура линии ДКМРС, т.е. установления закономерности межмолекулярных взаимодействий исследованных объектов.

§3.2. Квантово - химические расчеты структуры, электронного строения и спектроскопических параметров молекул

Квантовая химия - раздел теоретической химии, в котором строение и свойства химических соединений, их взаимодействие и превращения в химических реакциях рассматриваются на основе представлений и с помощью методов квантовой механики. Используя методы квантовой химии, можно описать электронное строение, спектры и другие свойства атомов молекул. Для решения этих задач рассматривают уравнение Шредингера для многоатомной системы. Гамильтониан многоэлектронного атома с n электронами и зарядом ядра Z имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^n T_i + \sum_{i=1}^n V_{Zi} + \sum_{i=1}^n \sum_{j < i} V_{ij}, \quad (3.2.1)$$

здесь T_i - кинетическая энергия электронов, V_{Zi} - потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром между собой, V_{ij} - потенциальная энергия взаимодействия электронов между собой.

Полная энергия атома определяется из выражения

$$E = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (3.2.2)$$

где $H_i = \int \Psi_i [T_i + V_{Zi}] d\tau$ – основной интеграл, представляет сумму кинетической энергии электрона на орбитали i и потенциальной энергии его притяжения к ядру,

$J_{ij} = \iint \Psi_i^2 V_{ij} \Psi_j^2 d\tau_i d\tau_j$ – кулоновский интеграл, представляющий собой среднюю энергию электростатического отталкивания электронов, находящихся на орбиталях i и j ,

$K_{ij} = \int \Psi_i(1)\Psi_j(1)V_{ij}\Psi_i(2)\Psi_j(2)d\tau_i d\tau_j$ – обменный интеграл.

Для нахождения орбиталей Ψ_i применяется вариационный принцип. Определив минимум функционала,

$$\Phi = E - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int \Psi_i \Psi_j d\tau \quad (3.2.3)$$

получим уравнения Хартри – Фока

$H_i(1)(1) +$

$$\sum_{j=1}^n (2\Psi_i(1) \int \Psi_i^2(2) V_{12} d\tau_2 - \Psi_j(1) \int \Psi_j(2)\Psi_i(2) d\tau_2) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (3.2.4)$$

Простейшим типом расчета электронной структуры *ab initio* является схема Хартри-Фока (HF), в которой не учитывается мгновенное кулоновское электрон-электронное отталкивание. В расчет включается только его средний эффект (среднее поле). Это вариационная процедура, поэтому полученные приближенные энергии, выраженные через волновую функцию системы, всегда равны или превосходят точную энергию и стремятся к предельному значению, называемому пределом Хартри-Фока, поскольку размер основания увеличивается [9,10]. Многие типы вычислений начинаются с расчета Хартри-Фока и впоследствии корректируются для отталкивания электрон-электронов, что также называется электронной корреляцией.

Метод Хартри-Фока может быть реализован по-разному, в зависимости от способа размещения электронов по орбиталям. В связи с тем, что атомные орбитали Хартри-Фока не могут быть получены в аналитической форме предлагается аналитическая аппроксимация.

Набор функций, который используется для построения молекулярных орбиталей, называется «Базисный набор».

$$\Psi_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + \dots + c_{in}\varphi_n, \quad (3.2.4)$$

где Ψ_i - молекулярная орбиталь, φ_j - функции некоторого базисного набора (базис). Коэффициенты разложения c_{ij} для $i = 1, 2, \dots, n$ (n - число функций базисного набора) - это вариационные параметры, которые находятся путем решения соответствующих уравнений самосогласованного поля. В простейшем случае, в разложении φ_j представляют собой волновые функции атомных орбиталей, занятых электронами в основном состоянии. Такой базисный набор называется минимальным базисом. Есть разные методы определения функции базисного набора. Один из основных методов - это метод валентных связей определения функции базиса.

В методе валентных связей волновая функция молекулы составляется из волновых функций атомов, составляющих эту молекулу. Физическая идея этого подхода заключается в том, что при образовании молекулы атомы в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию (элек-

троны внутренних оболочек), а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронов внешних оболочек в результате спаривания спинов.

Метод молекулярных орбиталей (МО) основан на том, что для каждого из электронных состояний молекулы как многоэлектронной системы полная волновая функция составляется из произведений волновых функций электронов в соответствии с электронной конфигурацией системы. При использовании метода молекулярных орбиталей полная волновая функция молекулы строится из волновых функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами. Подобно атомным орбиталям, МО представляет собой одну электронную функцию, включающую пространственную и спиновую компоненты - спин-орбиталь. Каждая спин-орбиталь характеризуется своим значением энергии, определяющим последовательность заполнения МО в молекуле.

Кроме описанного выше метода МО для определения функции базиса, существуют методы теории функционала плотности (DFT), полуэмпирические методы, методы молекулярной механики.

Квантово-химические расчеты структуры, электронного строения и спектроскопических параметров молекул всех исследованных объектов были сделаны в двух квантово-химических программных пакетах GAUSSIAN и ORCA, чтобы сравнить полученные результаты.

Квантово-химические программные пакеты GAUSSIAN и ORCA предназначены для расчета структуры и свойств молекулярных систем как в газофазном, так и конденсированном состоянии.

Программа GAUSSIAN составлена из серии ссылок, каждая из которых представляет собой отдельную программу для компьютера. Каждая ссылка выполняет свою специфическую задачу в течение всего расчета и обменивается информацией с другими ссылками программы посредством набора файлов. Ссылки объединены в группы. В программе GAUSSIAN содержится 12 групп ссылок.

В плане предоставляемых возможностей пакет GAUSSIAN является одним из самых мощных и позволяет решать широкий круг задач, связанных с химией, физикой конденсированного состояния, квантовой механикой.

Программа Gaussian может управляться в последовательном или параллельном режиме. Для ввода исходных данных составляют файл-задание. Файл-задание состоит, главным образом, из спецификации задачи и спецификации молекулы. Файл-задание состоит из разделов

- Директивы препроцессора - команды этого раздела включают настройку динамической памяти и определение числа процессоров, которые будут использоваться в параллельном выполнении.
- Спецификация задачи - в спецификацию задачи входят метод расчета и атомный базисный набор, тип решаемой задачи, задание параметров различных процедур программы.
- Заголовок задачи - содержит информацию для идентификации задания

- Спецификация молекулы - в спецификацию молекулы входят заряд молекулы и ее мультиплетность и начальная геометрия молекулы.
- Дополнительные разделы - могут быть включены различные дополнительные задания.

Решение квантово-химической задачи в программе GAUSSIAN в общем случае производится согласно алгоритму, приведенному на рисунке 3.2.1.

Полная оптимизация геометрии молекулы представляет собой поиск минимума полной энергии по всем геометрическим параметрам. В молекуле, состоящей из N -атомов и не имеющей симметрии, число параметров равно $3N-6$ ($3N$ степеней свободы минус трансляции и вращения молекулы, как целого, вокруг трех осей). В двухатомной и линейной молекулах число параметров равно $3N-5$, так как вращение молекулы производится по двум осям. В симметричных молекулах число независимых параметров может быть существенно меньше, но не превышает $3N-6$. Это число независимых параметров определяет размерность пространства, в котором строится поверхность потенциальной энергии. Для изучения структуры и реакционной способности большое значение имеют стационарные точки потенциальной поверхности, в которых первые производные по энергиям обращаются в ноль.

Тип стационарной точки (минимум, максимум, седловая точка) определяется с помощью вторых производных. Диагонализация матрицы вторых производных дает частоты нормальных колебаний, знаки которых и определяют тип стационарной точки. Если частоты всех нормальных колебаний положительны, то особая точка - минимум. Если одно из собственных значений отрицательное, то мы имеем дело с седловой точкой.

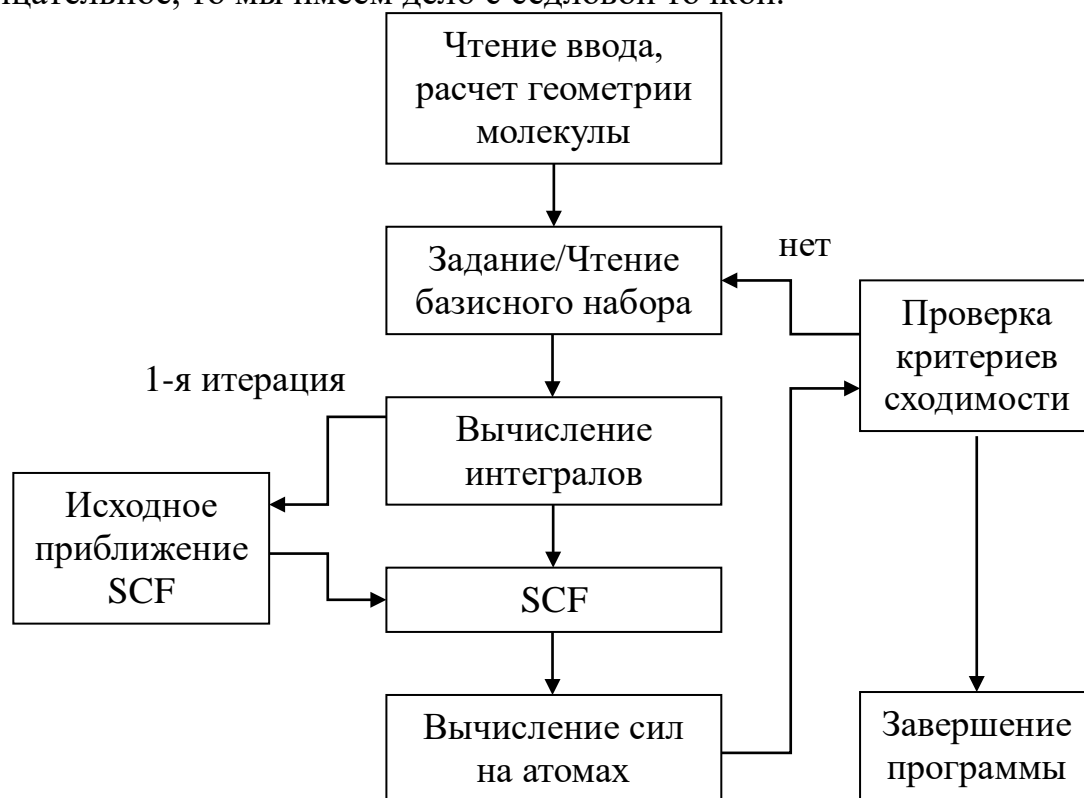


Рис. 3.2.1. Алгоритм решения квантово-химической задачи в программе GAUSSIAN.

В процессе оптимизации геометрии программа производит аналитическое вычисление сил на атомах (первые производные энергии по координатам или градиент). Величина градиента определяет шаг изменения соответствующей координаты, а знак - направление. Совокупность градиентов характеризует направление (вектор) спуска, в соответствии с которым программа определяет новую геометрию молекулы, соответствующую более низкому значению полной энергии. Затем весь цикл вычислений повторяется для каждой новой геометрии до тех пор, пока силы на атомах и изменения геометрических параметров и полной энергии не станут близки к нулю.

По расчету колебаний молекул можно получить ИК и Рамановский спектры колебаний, рассчитать силовые константы, идентифицировать природу стационарных точек поверхности потенциальной энергии, рассчитывать термодинамические величины.

ORCA [11] представляет собой программный пакет *ab initio* для квантовой химии, который содержит современные методы расчетов электронной структуры, включая теорию функциональной плотности (DFT), многомерное возмущение, связанный кластер, многорежимные методы и полуэмпирические методы квантовой химии (SCF-MO). Его основной областью применения являются более крупные молекулы, комплексы переходных металлов. ORCA - это гибкий, эффективный и простой в использовании инструмент общего назначения для квантовой химии с особым акцентом на спектроскопические свойства молекул с открытой оболочкой.

Благодаря удобному стилю, ORCA считается полезным инструментом для химиков, физиков и биологов, которые заинтересованы в разработке полного информационного содержания своих экспериментальных данных с помощью расчетов. Помимо использования теории Хартри-Фока и полуэмпирических методов, в этой системе используются следующие методы:

- Оптимизация геометрии в избыточных внутренних координатах с использованием методов аналитического градиента для всех методов SCF, а также MP2.
- Расчет возбужденных состояний через TD-DFT .
- Скалярные релятивистские подходы ZORA, IORA и Douglas-Kroll-Hess (DKH), эффекты изменения изображения, все электронные базовые множества, эффективные основные потенциалы.
- Модель COSMO доступна во всем пакете для диэлектрического моделирования окружающей среды.
- Интерфейс QM / MM с GROMACS.
- Двойные гибридные функционалы, включая долю нелокальной корреляции. Также доступны аналитические градиенты (эти методы были изобретены группой Grimme).
- Корректные функционалы плотности Ван-дер-Ваальса.

В этой программе нас интересуют спектроскопические расчеты, связанные с ориентационными движениями и межмолекулярными взаимодействиями молекул.

В этом плане программа может определить следующие спектроскопические параметры:

- Абсорбционные и CD-спектры от времени DFT или MR-CI.
- Параметры ЭПР: расщепления нулевого поля, g-тензоры, сверхтонкие связи, квадрупольные тензоры от Хартри-Фока, DFT и MR-CI. Скалярные релятивистские поправки на уровне ZORA.
- Мессбауэровские параметры: изомер-сдвиг и квадрупольное расщепление.
- Обменные константы связи от ДПП с нарушенной симметрией (и анализ пути) или ДП, посвященный разностям.
- ЯМР-параметры: химические сдвиги от HF или DFT (но не с GIAO, IGLO имеется).
- Спектры ИК/Раман, сдвиги изотопов с помощью численных частотных вычислений (HF и DFT).
- Моделирование поглощающих полос и профилей возбуждения резонансного комбинационного рассеяния из расчетов TD-DFT или MR-CI.

Алгоритм решения квантово-химической задачи в программе ORCA аналогичен с предыдущей программой.

Для проведения расчетов в программах необходимо создать входной файл, т.е. файл – задание, содержащий в себе информацию о координатах атомов в молекуле. Входной файл создается с помощью программы GaussView. Эта программа предназначена не только для создания входных файлов, а также визуализации выходных файлов, создаваемых в ходе расчета программы GAUSSIAN и ORCA.

Создать молекулу в программе GaussView можно двумя способами:

- последовательным добавлением атомов;
- последовательным добавлением атомов, циклических и радикальных фрагментов.

Последний способ является более предпочтительным с технической точки зрения. Это объясняется тем, что циклические и радикальные фрагменты, заложенные в базу программу GaussView, имеют геометрическую структуру, близкую к оптимальной, что существенно сокращает время проведения расчета оптимизации геометрических параметров молекул. Особенно это становится заметным с увеличением размера изучаемой молекулярной системы.

§3.3. Динамический расчет интенсивности рэлеевского рассеяния

Точное микроскопическое описание процесса взаимодействия лазерного излучения с молекулярными системами является все еще нерешенной проблемой современной оптики. Причиной подобного является неинтегрируемость (невозможность точного решения) задачи многих тел как в классическом, так и квантовом подходах. К таким сложным процессам относится также микроскопический механизм рэлеевского рассеяния, хотя теории данного типа рассеяния света газами и жидкостями посвящена большая литера-

тура (см. обзоры и монографии [12-15]). К настоящему времени в применении к жидкостям существуют ряд феноменологических и полуэмпирических теорий, которые не связаны непосредственно с детальным механизмом взаимодействия и движения молекул, а также их способом упорядочивания. Более того, ввиду невозможности точного учета процессов хаотизации молекул жидкости, особенно движения молекулярных электронов, весьма трудным является интерпретация спектральных данных [16-18]. Поэтому в данном контексте важным является разработка теоретических подходов на основе приближенного физически наблюдаемых величин. В зависимости от точности, такие методы могут дать реалистические результаты для оценки подобных величин на уровне экспериментальной погрешности, а иногда и значительно лучше экспериментальной погрешности. Более того, такой подход оправдывается тем обстоятельством, что длина волны видимого света существенно превосходит межмолекулярные расстояния и размеры областей ближнего порядка в жидкостях. Однако это не отрицает возможность построения более детальной молекулярной теории и принципиальную возможность тем самым получить более подробную информацию о молекулярной структуре жидкостей на основе экспериментальных данных по интенсивности и спектральному составу рассеянного света.

Один из таких методов был предложен ранее в работе [19] на основе модификации спектроскопического метода по рассеянию нейтронов в жидкости. В данной работе мы модифицируем данный подход к проблеме рэлеевского рассеяния света на молекулярных жидкостях.

Рассмотрим жидкость из N молекул в объеме V и пусть $\mathbf{R}_i(0)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) означают положения частиц в некоторый начальный момент времени и $\mathbf{R}_i(t)$ – их положения в некоторый другой момент. Введем также средние по гиббсовскому ансамблю, определяемые, как:

$$G_1(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, 0) = \frac{1}{N} \langle \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 - \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{R}_i(0)) \rangle \quad 3.3.1$$

$$G_2(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}'_0, 0) = \frac{2V}{N(N-1)} \langle \sum_{1 \leq i < k \leq N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'_0 - \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{R}_k(0)) \rangle, \quad 3.3.2$$

где скобка $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по гиббсовскому ансамблю, отнесенному к начальному (т. е. при $t = 0$) состоянию системы. Очевидно, что вследствие изотропности жидкости (и при пренебрежении поверхностными эффектами) будем иметь

$$G_1(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, 0) = G_1(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|, t), \quad G_2(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}'_0, 0) = G_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_0|, t) \quad 3.3.3$$

Функция $G_1(\mathbf{r}, t)$ описывает среднее трансляционное движение одной частицы, ее самодиффузию. По определению, она представляет собой плотность условной вероятности некоторой произвольной частицы системы быть обнаруженной в момент t возле точки \mathbf{r} , если при $t = 0$ она находилась в точке \mathbf{r}_0 , независимо от положений всех остальных частиц:

$$d\omega(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}_0, 0) = G_1(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|, t) d\mathbf{r} \quad 3.3.4$$

и имеет место условие нормировки

$$\int_{(V)} G_1(|\mathbf{r}|, t) d\mathbf{r} = 1 \quad 3.3.5$$

Из определения $G_1(\mathbf{r}, t)$ также следует, что имеют место предельные свойства:

$$G_1(|\mathbf{r}|, t) \rightarrow \delta(\mathbf{r}) \text{ при } t \rightarrow 0,$$

$$G_1(|\mathbf{r}|, t) \rightarrow 1/V \text{ при } t \rightarrow \infty \text{ или } |\mathbf{r}| \rightarrow \infty.$$

Аналогичным образом функция G_2 пропорциональна плотности условной вероятности некоторой частице быть обнаруженной в момент t возле точки \mathbf{r} , если некоторая другая частица в момент $t = 0$ была фиксирована в точке r_{0s} независимо от положений всех остальных частиц:

$$d\omega(\mathbf{r}, t | \mathbf{r}'_0, 0) = V^{-1} G_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_0|, t) d\mathbf{r} \quad 3.3.6$$

и имеет место условие нормировки

$$\frac{1}{V} \int_{(V)} G_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'_0|, t) d\mathbf{r} = 1 \quad 3.3.7$$

Функция $G_2(|\mathbf{r}|, t)$ является естественным временным обобщением хорошо известной из статической теории радиальной функции распределения $g(|\mathbf{r}|)$ [239, 240], в которую она переходит при малых временах $t \rightarrow 0$:

$$G_2(|\mathbf{r}|, t) \rightarrow g(|\mathbf{r}|) \text{ при } t \rightarrow 0$$

При больших временах или расстояниях

$$G_2(|\mathbf{r}|, t) \rightarrow 1 \text{ при } t \rightarrow \infty \text{ или } |\mathbf{r}| \rightarrow \infty.$$

Далее мы будем иметь дело с суммой

$$G(|\mathbf{r}|, t) = G_1(|\mathbf{r}|, t) + \frac{N-1}{V} G_2(|\mathbf{r}|, t) \quad 3.3.8$$

С точностью до коэффициента N^{-1} она представляет собой плотность условной вероятности обнаружить некоторую частицу в момент t в определенном положении, удаленном на \mathbf{r} от места, где при $t = 0$ была фиксирована какая-либо (та же самая или другая) частица системы.

Функция $G(\mathbf{r}, t)$ является очень важной характеристикой кинетических свойств системы, так как с ее помощью могут быть найдены корреляционные и автокорреляционные функции от аддитивных функций координат и скоростей частиц.

Пусть наша система взаимодействует с плоской монохроматической световой волной с электрическим вектором

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(k_0 r - \omega_0 t)} \quad 3.3.9$$

Главной физической характеристикой взаимодействия светового поля с нашей системой (да и вообще с веществом) является средний дипольный момент, а точнее (для системы молекул) плотность среднего дипольного момента, определяемого как $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t))$, где α - некоторая эффективная поляризуемость отдельной молекулы, находящейся в поле соседних молекул, и которую будем считать независимой (или слабо зависящей) от частоты в области вблизи ω_0 . Поле рассеянных волн определится через вектор Герца $\mathbf{Z}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{E}'(\mathbf{R}, t) = \text{grad div } \mathbf{Z} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{Z}}{\partial t^2} \quad 3.3.10$$

по уравнению

$$\Delta \mathbf{Z} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^4 \mathbf{Z}}{\partial t^2} = -4\pi \mathbf{p} \quad 3.3.11$$

Решая данное уравнения с помощью метода запаздывающих потенциалов, имеем:

$$\mathbf{Z}(\mathbf{R}, t) = \int_{(V)} dr' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \frac{p(\mathbf{r}', t')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}|} \delta\left(t' - t + \frac{|\mathbf{r}' - \mathbf{R}|}{c}\right) \quad 3.3.12$$

Используя разложение поля в интеграл Фурье, имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{E}'(\mathbf{R}, t) = & \frac{\alpha}{2\pi c^2 R} \left(\mathbf{E}_0 - \frac{(\mathbf{E}_0 \mathbf{R}) \mathbf{R}}{R^2} \right) \int_V dr \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \omega'^2 e^{i(\mathbf{k}_0 \mathbf{r} - \omega_0 t')} \times \\ & \times \exp\left\{i\omega' \left(t' - t + \frac{R}{c} - \frac{\mathbf{Rr}}{cR}\right)\right\} \sum_{1 \leq i \leq N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t')) \end{aligned} \quad 3.3.13$$

Тогда, используя соотношение

$$\mathbf{E}'(\mathbf{R}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} \mathbf{E}(\mathbf{R}, \omega) \quad 3.3.14$$

для спектральной интенсивности рассеянного света, можем записать следующее выражение:

$$I'(\mathbf{R}, \omega) = \frac{c}{2T} |\mathbf{E}'(\mathbf{R}, \omega)|^2, \quad 3.3.15$$

где T - время прохождения света. Путем некоторых упрощений и усредняя по гиббсовскому ансамблю, отнесенному к начальному (т. е. при $t = t'$) распределению частиц, вырежение для интенсивности можем привести к виду:

$$I'(\mathbf{R}, \omega) = \frac{\alpha^2 \omega^4 N}{2\pi c^4 R^2} I_0 \sin^2 \gamma \int_{(V)} dr \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \exp\left\{i\left(\mathbf{k}_0 - \frac{\omega \mathbf{R}}{cR}\right) \mathbf{r} - i(\omega_0 - \omega)t\right\} G(|\mathbf{r}|, t), \quad 3.3.16$$

где I_0 - интенсивность падающего излучения и $\cos \gamma = |\mathbf{E}_0 \mathbf{R}|/R|\mathbf{E}_0|$.

Путем замены временной переменной внутренний интеграл в этом выражении можно записать в виде

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot \exp\left\{i\left(\mathbf{k}_0 - \frac{\omega_0 \mathbf{R}}{cR}\right) \mathbf{r} - i(\omega_0 - \omega)t\right\} G\left(|\mathbf{r}|, t + \frac{\mathbf{rR}}{cR}\right), \quad 3.3.17$$

и разложить функцию G в ряд по степеням (\mathbf{rR}/cR) . Вводя обозначения

$$\kappa = \frac{\omega_0 \mathbf{R}}{cR} - k_0, \quad \Omega = \omega - \omega_0,$$

и опуская члены, дающие несущественный вклад, получим:

$$I'(\mathbf{R}, \omega) = \frac{\alpha^2 \omega^4 N}{2\pi c^4 R^2} I_0 \sin^2 \gamma \int_{(V)} d\mathbf{r} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cdot e^{i\Omega t - i\kappa \mathbf{r}} G(|\mathbf{r}|, t), \quad 3.3.18$$

Если пренебречь рассеянием на нулевой угол ($\kappa = 0$), то в данном выражении произойдет замена функции G на $G - 1$, после чего удобно распространить интегрирование по $d\mathbf{r}$ на все пространство, что возможно в связи с быстрым убыванием функции $|G(|\mathbf{r}|, t) - 1|$ с ростом $|\mathbf{r}|$ при всех t . Интегрируя по углам, находим следующее окончательное выражение для интенсивности:

$$I'(\mathbf{R}, \omega) = \frac{2\alpha^2 \omega^4 N}{c^4 R^2} I_0 \sin^2 \gamma \int_0^{\infty} r^2 dr \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} \int_{-\infty}^{\infty} dt (G(|\mathbf{r}|, t) - 1) e^{i\Omega t}. \quad 3.3.19$$

Интересно сравнить полученный нами результат динамической теории с соответствующим результатом статистической теории, в которой временная зависимость коррелятивных функций игнорируется. В рамках статистической теории для интенсивности имеем выражение:

$$I'(\mathbf{R}, \omega) = \frac{\alpha^2 \omega^4 N}{c^4 R^2} I_0 \sin^2 \gamma \delta(\omega - \omega_0) \left\{ 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty (g(r) - 1) \frac{\sin \kappa r}{\kappa r} r^2 dr \right\}. \quad 3.3.20$$

Таким образом, статистическая теория не приводит к изменению частоты света при его рассеянии, в то время как рассмотренная нами динамическая теория приводит к некоторому спектру частот при рассеянии. Нетрудно убедиться, что с точностью до поправок порядка $(v/c)^2$ оба выражения приводят к совпадающим с полными интенсивностями рассеянного света. Данное свойство позволяет уточнить смысл величины a , входящей в наши выражения, а также дальнейшее его упрощение. Заметим, что для видимого диапазона частот функция $(\sin \kappa r)/\kappa r$ практически равна единице во всей области, где $g(r) - 1$ еще отлично от нуля. Поэтому в выражении для интенсивности можно опустить множитель $(\sin \kappa r)/\kappa r$. Тогда, используя соотношение:

$$\beta_T = \frac{v}{k_B T} \left\{ 1 + \frac{4\pi}{v} \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 dr \right\}, \quad 3.3.21$$

где β_T - изотермическая сжимаемость системы, для интенсивности можем написать:

$$I'(\mathbf{R}, \omega) = \frac{\alpha^2 \omega^4 N k_B T \beta_T}{c^4 R^2 v} I_0 \sin^2 \gamma \delta(\omega - \omega_0). \quad 3.3.22$$

Сравнивая это выражением с известным результатом феноменологической теории [234-236], получим, что

$$\alpha = \frac{v^2}{4\pi} \left(- \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_T, \quad 3.3.23$$

где ε - диэлектрическая проницаемость.

Следует отметить, что из-за того, что функция $G(|r|, t)$ не может быть точно вычислена, то теоретический расчет спектра рассеянного света для жидкостей по последнему выражению не представляется пока возможным. Однако некоторые упрощения возможны для случая разреженного газа. Если полностью пренебречь столкновениями частиц, то G_2 , и для G_1 непосредственно из максвелловского распределения скоростей молекул получим:

$$G_1(|\mathbf{r}|, t) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T t^2} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{m|\mathbf{r}|^2}{2k_B T t^2} \right\}, \quad 3.3.24$$

где k_B — постоянная Больцмана и T - температура. Подставляя это в выражение для интенсивности, найдем, что

$$I'_{\text{газ}}(\mathbf{R}, \omega) = \frac{\alpha^2 \omega^4 N}{\pi c^4 R^2} I_0 \sin^2 \gamma \left(\frac{\pi m}{2k_B T} \right)^{1/2} \frac{1}{\kappa} \exp \left\{ - \frac{m(\omega - \omega_0)^2}{2k_B T \kappa^2} \right\} \quad 3.3.25$$

Это является правильным выражением для рассеяния света в идеальном газе с учетом эффекта Доплера и легко может быть получено из элементарных соображений.

В случае конденсированных систем, в принципе, рассчитывать спектр рассеянного света по функции $G(r, t)$ можно было бы путем решения обратной задачи. Действительно, вводя обозначение

$$\frac{I'(\mathbf{R}, \omega)}{I_0 N \omega^4 \sin^2 \gamma} = S(\kappa, \omega) \quad) \quad 3.3.26$$

из выражения для интенсивности обратным Фурье-преобразованием можно получить

$$G(|\mathbf{r}|, t) - 1 = \frac{c^4}{(2\pi)^2 \alpha^2} \int d\kappa \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega e^{-i(\Omega t - \kappa \mathbf{r})} S(\kappa, \omega) \quad 3.3.27$$

или, если проинтегрировать по направлениям κ ,

$$r G(|\mathbf{r}|, t) - 1 = \frac{2c^4}{(2\pi)^2 \alpha^2} \int_0^{\infty} \kappa d\kappa \sin \kappa r \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega e^{-i\Omega t} S(\kappa, \Omega). \quad 3.3.28$$

Это выражение непосредственно может быть использовано для практических расчетов.

Список использованной литературы

1. Гульд Х., Табочник Я. *Компьютерное моделирование в физике: в 2-х частях*. Пер. с англ. - М. Мир -1990. - 749 с.
2. Фейсман А. *Профессиональное программирование на Турбо-Паскале*. - Ташкент. -1992. -270 с.
3. Перминов О.Н. *Язык программирования Паскаль. Справочник*. - М.: Радио и связь, -1989.- 128 с.
4. Хабибуллаев П.К., Отажонов Ш., Эшчанов Б.Х., Айвазова А.А. *О механизме формирования ближних и дальних участков крыльев молекулярного рассеяния света в жидкостях*. // Доклады АН Рuz. -1997. -№6. -с.14-17.
5. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P.. *Numerical recipes in Fortran 90 (2nd ed.): the art of parallel scientific computing*. Cambridge University Press New York, NY, USA 1996.
6. Levenberg K. *A Method for the Solution of Certain Non-linear Problems in Least Squares*.// Quarterly of Applied Mathematics, 1944. V.2. N.2. P.164-168.
7. Marquardt D.W. *An Algorithm for the Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. //SIAM J. Applied Mathematics, 1963.V.11. N.2. P.431-441.
8. Madsen K., Nielsen H.B., Tingleff O. *Methods for Non-Linear Least Squares Problems*. Technical University of Denmark, 2004.
9. Cramer, Ch.J. *Essentials of Computational Chemistry*. Chichester. John Wiley & Sons, Ltd. 2002. pp. 153–189.
10. Cramer, Ch.J. *Essentials of Computational Chemistry*. Chichester. John Wiley&Sons, Ltd. 2002. pp.191–232.
11. Neese F. *The ORCA program system*. //Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2012/ V.2. N.1. P. 73–78.
12. Фабелинский И.Л. *Некоторые вопросы молекулярного рассеяния света в жидкостях*//УФН, 1957. Т.63. С. 355–410.
13. Фабелинский И. Л. *Межмолекулярное рассеяние света в жидкостях* //Труды ФИАН, 1958. Т.9. С.182-312.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М: Физматгиз, 1959. 532 стр.
15. Волькенштейн М.В. *Молекулярная оптика*. М.-Л.: ГИТТЛ, 1951. - 745 стр.
16. Van Hove L. *Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles* //Phys. Rev.1954. V.95. P. 249-262.
17. Фишер И.З. *Статистическая теория жидкостей*, М: 1961. 280 стр.
18. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. М: ИЛ, 1961. 926 стр.
19. Комаров И., Фишер И.З. *К теории рэлеевского рассеяния света жидкостями* //ЖЭТФ, 1962 . Т.43, С.1927-1933.

ГЛАВА IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРА ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

§ 4.1. Результаты экспериментального исследования спектра деполаризованного рассеяния света в ароматических углеводородах.

§ 4.2. О возможных моделях проявления спектра деполаризованной компоненты молекулярного рассеяния света.

§ 4.3. Влияние температуры на релаксацию оптической анизотропии в бромзамещенном бензоле.

§ 4.4. Вращательное движение молекул толуола и анилина по спектрам деполаризованного компонента молекулярного рассеяния света.

§ 4.5. Структурные изменения в жидком пара-дибромбензоле

§ 4.6. Динамика релаксационных процессов в модификациях ксилолов.

§ 4.7. Результаты изучения высокочастотной области спектра деполаризованной компоненты молекулярного рассеяния света в жидкостях.

Список использованной литературы

ГЛАВА IV. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРА ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Сопоставление наблюдаемых закономерностей рассеянного света в исследованных жидкостях в широком температурном интервале позволит сделать определенные выводы о характере теплового движения молекул жидкости, позволит выяснить влияние структуры молекул на рассеяние света, характер внутреннего поля в жидкостях. С целью этого для каждого из исследованных веществ были получены следующие данные:

- форма контура, температурные изменения формы контура;
- температурные изменения интегральной интенсивности;
- температурный ход ширин и весов составляющих контуров деполаризованной части молекулярного рассеяния;
- изменение интенсивности максимума каждой из составляющих контуров с температурой.

Для всех исследованных жидкостей измерения велись в следующем порядке:

- измерение при нагревании от комнатных температур до высоких;
- и обратный цикл при охлаждении.

Время каждого измерения при определенной температуре занимало около 3 часов. Полный цикл измерений для каждого вещества занимал время около 25 часов.

§4.1. Результаты экспериментального исследования спектра деполяризованного рассеяния света в ароматических углеводородах

Бензол.

Эмпирическая формула бензола C_6H_6 свидетельствует о том, что это высоконенасыщенное соединение. Все связи в молекуле бензола равноценны - их длина одинакова и составляет $r(C - C) = 1.40 \text{ \AA}$ и $r(C - H) = 1.0897 \text{ \AA}$, тогда как длина простой связи 1.54 \AA , а двойной – 1.33 \AA . Это свидетельствует о том, что в молекуле бензола нет обычных простых и двойных связей, а электроны двойных связей равномерно распределены по всему бензольному ядру. Валентные углы при sp^2 -гибридизации между 3 σ -связями составляют 120° , поэтому молекула бензола плоская, причем атомы углерода образуют правильный шестиугольник и молекула принадлежит к группе симметрии D_{6h} . Из литературных данных известно, что бензол представляет собой единую систему со специфическим валентным состоянием атомов углерода, со специфическим поведением π - электронов, определяемым всей системой в целом, так как взаимное влияние здесь распространяется по всему кольцу. Центры тяжести всех положительных и отрицательных

зарядов находятся в центре симметрии и, следовательно, в отсутствие электрического поля молекула бензола не имеет дипольного момента [1-4].

Исследование деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света в бензоле проводилось в температурном интервале 293-553 К.

Общий вид контуров деполяризованных компонент рассеяния в зависимости от температуры приведен на рисунке 4.1.1. Кривые нормированы на максимальную интенсивность. Из рисунка 4.1.1 видно, что полуширина наблюдаемого контура с повышением температуры до ~ 423 К расширяется, а дальнейшее повышение температуры приводит к ее сужению.

Вблизи критической температуры ширина очень мало отличается от аппаратной функции (см. рис 2.2.1).

Обратная спектральная плотность контура ДКМРС в бензоле в функции квадрата частоты при различных температурах приведена на рис. 4.1.2.

По графику видно, что ДКМРС в интервале частот 0~60 см⁻¹ в координатных осях $1/\mathfrak{I} \sim \nu^2$ при комнатной температуре (кривая "а") состоит из двух прямых с разными наклонами. Это свидетельствует о том, что контур ДКМРС в бензоле в интервале частот 0~60 см⁻¹ представляет из себя суперпозицию двух лоренцевских контуров. С нагреванием жидкости сложность контура сохраняется, но точка перегиба смещается в низкочастотную область (кривая "б") и при температуре 553 К вес узкого контура очень мал. По всей вероятности в критической точке сложность контура ДКМРС исчезает.

Результаты обработки контура по выше указанной методике приведены в таблице 4.1.1, где σ_1 , σ_2 - полуширины составляющих контуров ("узкого" и "широкого"), соответственно. α_2 - ($\alpha_1 = \alpha_2 - 1$) - вес "широкой" составляющей.

Таблица 4.1.1

№	T, K	$\sigma_1, \text{см}^{-1}$	$\sigma_2, \text{см}^{-1}$	α_2
<i>C</i> ₆ <i>H</i> ₆				
1	293	2,6	23,8	0,46
2	373	4,0	26,2	0,48
3	423	4,8	17,6	0,56
4	473	3,1	15,0	0,63
5	523	1,6	11,9	0,71
6	533	1,4	11,7	0,71
7	543	1,3	12,1	0,72
8	553	1,2	11,9	0,73
		±0.1	±0.5	±0.02

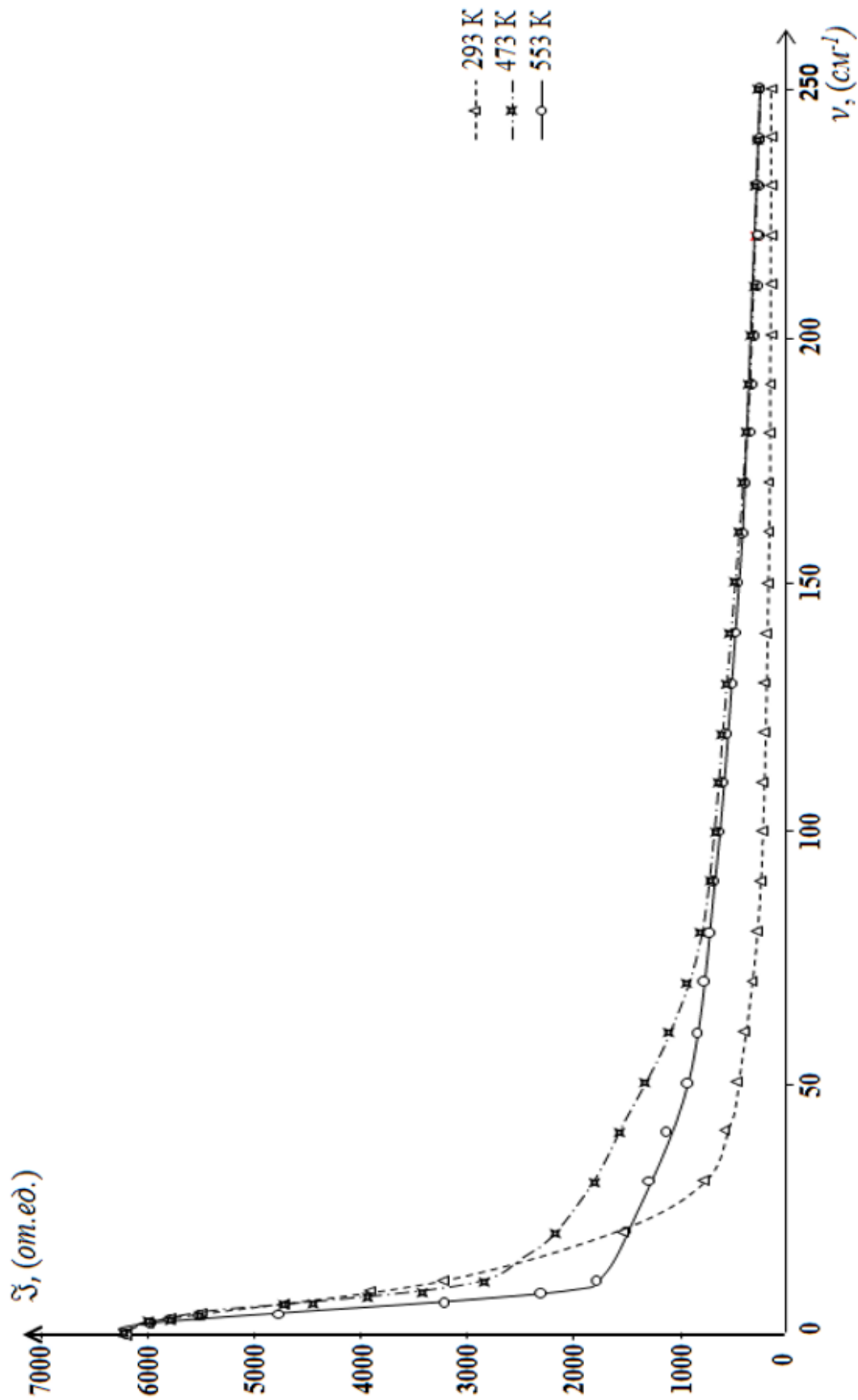


Рис.4.1.1. Общий вид контура ДМРС бензола

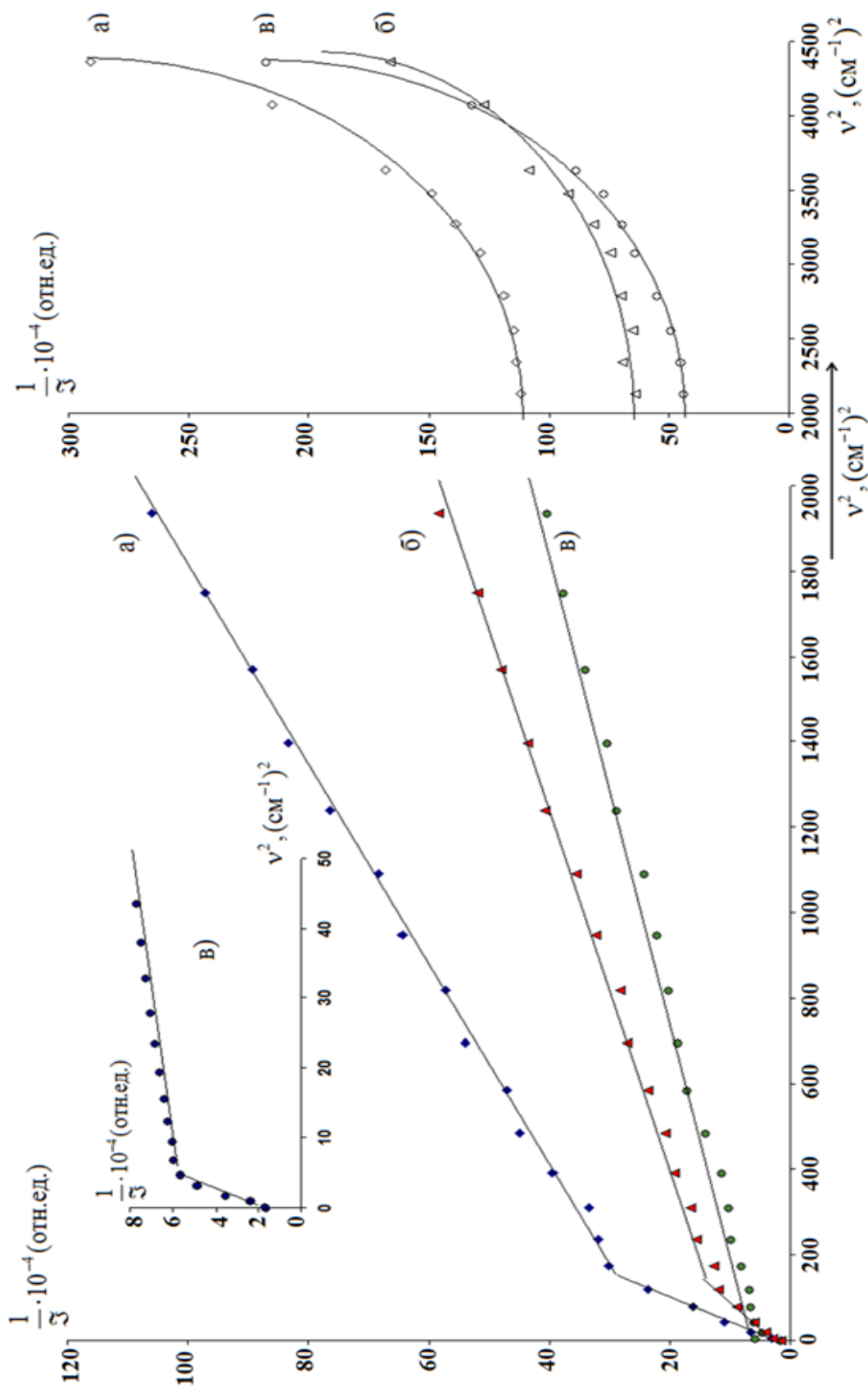


Рис. 4.1.2. Обратная спектральная плотность контура линии ДКМРС в молекуле бензола в функции квадрата частоты при температурах: а) 293 К, б) 423 К, в) 553 К.

Бромбензол.

Молекула бромбензола, являясь производной бензола, по структурной формуле схожа с бензолом - ароматическое кольцо. Но один атом водорода замещен на атом брома. Структурная формула бромбензола C_6H_5Br приведена на рис. 2.3.1. Отметим тот факт, что молекула бромбензола вытянута вдоль вертикальной оси, длина связи $r(C - Br) = 1.8600 \text{ \AA}$ больше, чем $r(C - H) = 1.0897 \text{ \AA}$ [218]. Молекула бромбензола имеет дипольный момент.

Если бензол (симметрия D_{6h}) - есть осесимметричная по поляризуемости молекула, то бромбензол (симметрия C_{2v}) - асимметричный волчок.

Измерения ДКМРС в бромбензоле [5] проведены в температурном интервале 293-623 К, в спектральном интервале 0-60 cm^{-1} .

Результаты эксперимента в виде графика по осям $1/\Im(\nu)$ от ν^2 представлены на рисунке 4.1.3. По графику видно, что ДКМРС в бромбензоле в интервале частот 0-40 cm^{-1} при комнатной температуре (кривая "а") состоит из двух дисперсионных составляющих с разными наклонами. Это свидетельствует о том, что контур ДКМРС в бромбензоле в интервале частот 0-40 cm^{-1} представляет из себя суперпозицию двух лоренцевских контуров. С повышением температуры сложность контура сохраняется, но точка перегиба смещается в область низких частот (кривая "б") и при температуре 623 К узкий контур имеет малый вес (кривая "в").

Температурный ход параметров составляющих контуров, определенных в результате соответствующей обработки, приведен в таблице 4.1.2. (Обозначения такие же, как в таблице 4.1.1, а \Im_1 и \Im_2 - спектральные интенсивности в максимуме, соответственно, «узкого» и «широкого» контуров).

Таблица 4.1.2.

T, K	$\Im_1(om.ed)$	$\sigma_1(cm^{-1})$	$\Im_2(om.ed.)$	$\sigma_2(cm^{-1})$	α_2
C_6H_5Br					
293	3200	1,30	40	25,0	0,17
323	3100	1,40	50	22,5	0,20
373	2800	1,45	70	21,0	0,25
423	2700	1,60	125	17,0	0,30
473	2500	1,90	240	11,0	0,37
523	2400	2,20	500	6,30	0,40
573	1100	2,0	600	5,40	0,50
623	1000	1,60	700	3,50	0,60
	1-1.5%	± 0.1	1-1.5%	± 0.5	± 0.02

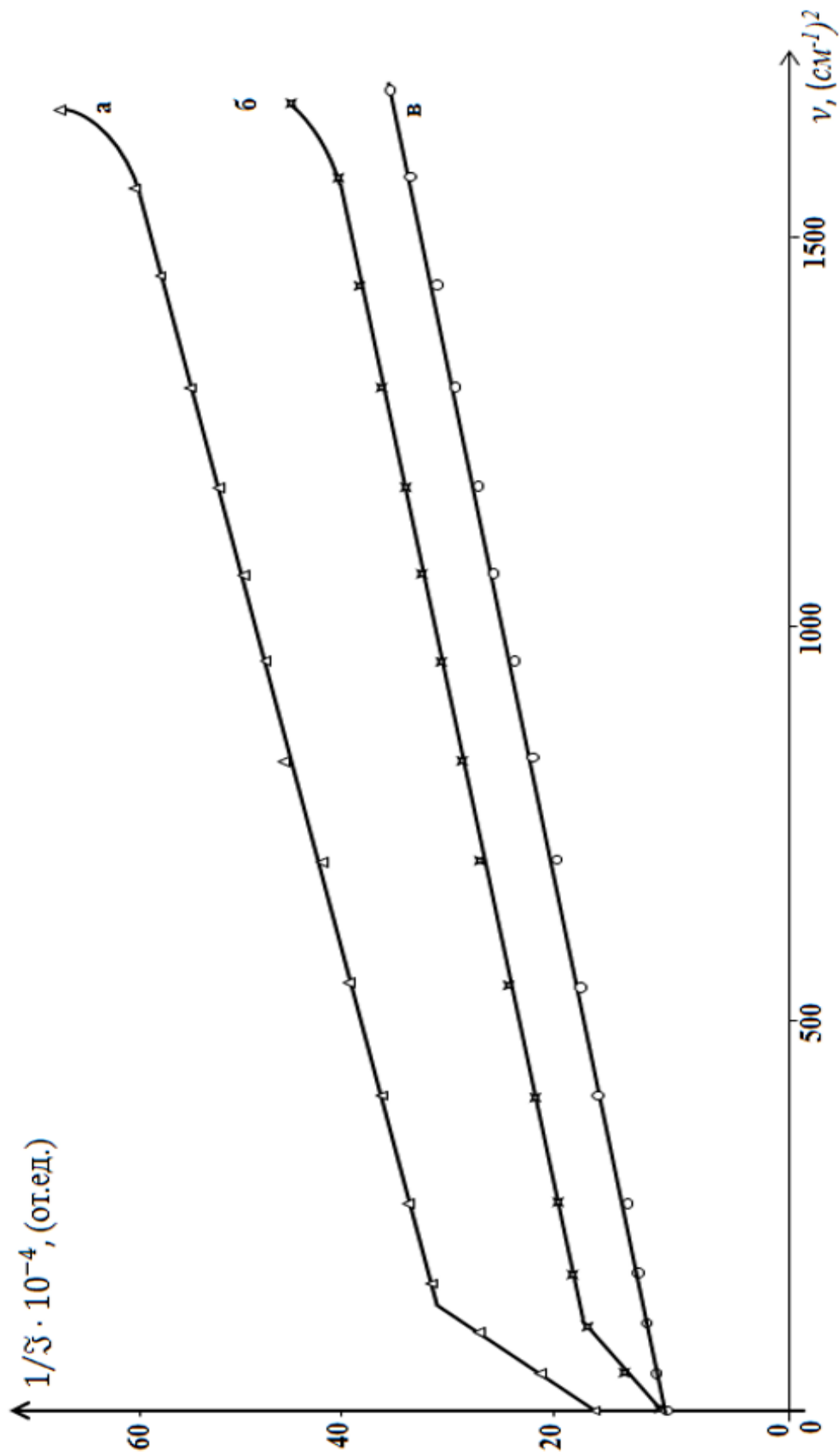


Рис.4.1.3. Обратная спектральная плотность контура линии ДКМРС в молекуле бромбензола в функции квадрата частоты при температурах: а) 293 К, б) 523 К, в) 623 К.

Анилин и толуол.

Азотосодержащий производный бензола анилин $C_6H_5NH_2$ и радикал, образованный при удалении атома водорода из боковой метильной группы толуол $C_6H_5(CH_3)$, схож с бромбензолом симметрией C_{2v} .

Измерения ДКМРС в анилине и толуоле [6] проведены в температурном интервале 293-623 K.

Полученные результаты показали, что контур линии молекулярного рассеяния света в интервале частот 0 до 60 $см^{-1}$ аппроксимируется двумя лоренцианами. Это приведено на рис. 4.1.4 для анилина и рис. 4.1.5 для толуола, где явно видны две области спрямления.

Граница контуров при температуре 293 K находится при $\sim 20 см^{-1}$. С повышением температуры, как и в остальных исследованных объектах, точка перегиба смещается к низким частотам. А при $T = 623 K$ вес узкого контура меньше, чем широкого.

Параметры составляющих контуров, определенные в результате аппроксимации экспериментального контура двумя лоренцевскими кривыми в интервале частот 0-60 $см^{-1}$, приведены в таблице 4.1.3, где σ_1 , σ_2 - полуширины контуров («узкого» и «широкого»), соответственно. α_2 - ($\alpha_1 = \alpha_2 - 1$) - вес «широкой» составляющей, I - интегральная интенсивность контура.

Таблица 4.1.3

T, K	$\sigma_1 (см^{-1})$	$\sigma_2 (см^{-1})$	α_2	I (от.ед)
$C_6H_5NH_2$				
293	0.80	13.0	0.33	34900
373	2.50	13.0	0.40	73500
423	3.40	12.50	0.45	148500
473	3.10	11.80	0.56	157000
523	3.90	12.00	0.62	129400
573	2.50	11.00	0.68	131000
623	1.40	10.00	0.69	121000
	± 0.1	± 1.5	± 0.02	6-8%
$C_6H_5(CH_3)$				
293	1.20	10.00	0.33	8000
373	2.00	11.00	0.37	8500
423	2.60	12.50	0.40	8800
473	4.60	12.40	0.46	9000
523	4.60	12.40	0.49	9300
573	3.60	11.00	0.52	8900
623	1.20	10.50	0.56	7800
	± 0.1	± 1.5	± 0.02	5-7%

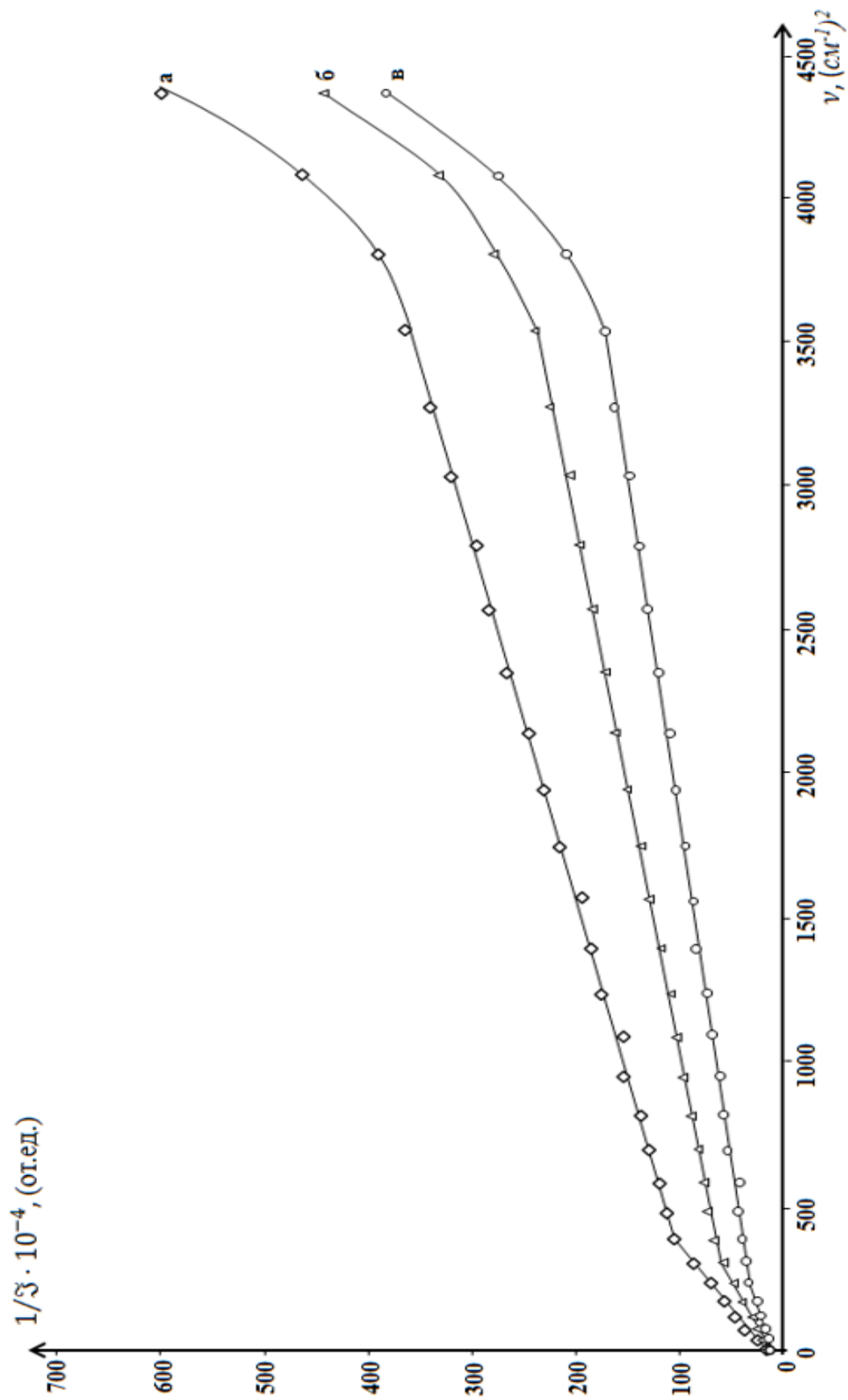


Рис.4.1.4. Обратная спектральная плотность контура линии ДКМРС в молекуле анилина в функции квадрата частоты при температурах: а) 293 К, б) 523 К, в) 623 К.

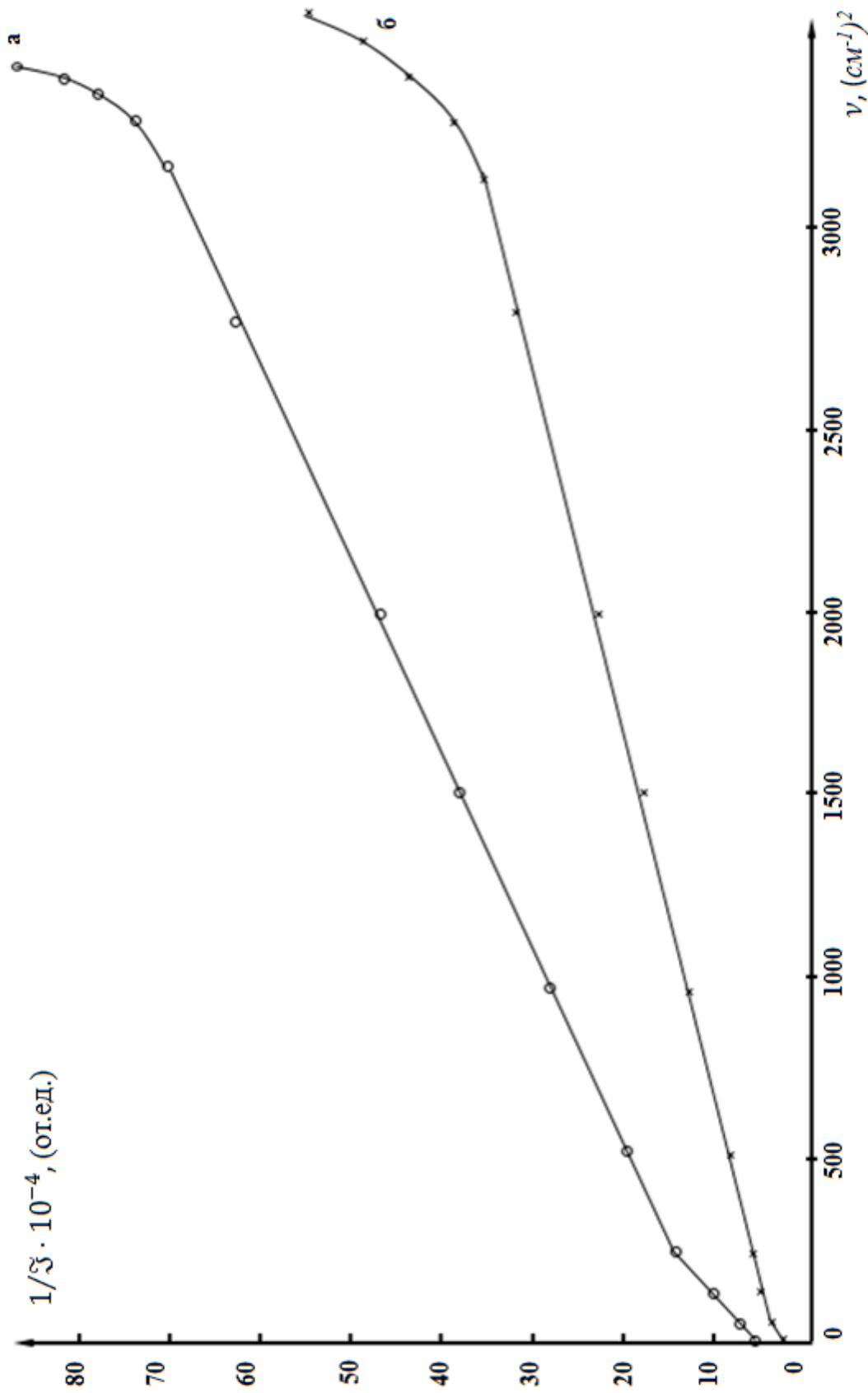


Рис.4.1.5. Обратная спектральная плотность контура линии ДКМРС в молекуле толуола в функции квадрата частоты при температурах: а) 293 К, б) 423 К.

Изомеры ксилола.

Измерение в изомерах ксилола (*m* – $C_6H_4(CH_3)_2$, *o* – $C_6H_4(CH_3)_2$, *p* – $C_6H_4(CH_3)_2$) проводилось в интервале температур 293–613 K [7]. Для молекулы ксилола принята модель, согласно которой один атом водорода каждой метильной группы расположен симметрично в плоскости бензольного кольца, а два атома водорода каждой метильной группы расположены симметрично по обе стороны от этой плоскости (рис 2.3.1).

Молекула мета и ортоксилола принадлежит к группе симметрии C_{2v} , а молекула параксилола - к группе симметрии C_{2h} .

Изменение общего контура в зависимости от температуры метаксилола приведено на рис 4.1.6. Из рисунка видно, что полуширина контура ДКМРС для *m* – ксилола уширяется с повышением температуры до 473, 513, 533 K, а с дальнейшим нагреванием контур сужается.

Форма контуров линии рассеяния в виде обратной спектральной плотности в функции квадрата частоты для различных температур показывает, что в интервале частот от 0 до $\sim 50 \text{ см}^{-1}$ имеются два дисперсионных контура с точкой перегиба около 25 см^{-1} при комнатной температуре (кривые "а"). С повышением температуры точка перегиба перемещается к низким частотам, а вблизи критической температуры узкий контур так же, как и для других жидкостей имеет малый вес.

Температурные изменения параметров составляющих контуров, определенные в результате аппроксимации экспериментального контура двумя лоренцевскими кривыми в интервале частот $0\text{-}60 \text{ см}^{-1}$, приведены в таблице 4.1.4.

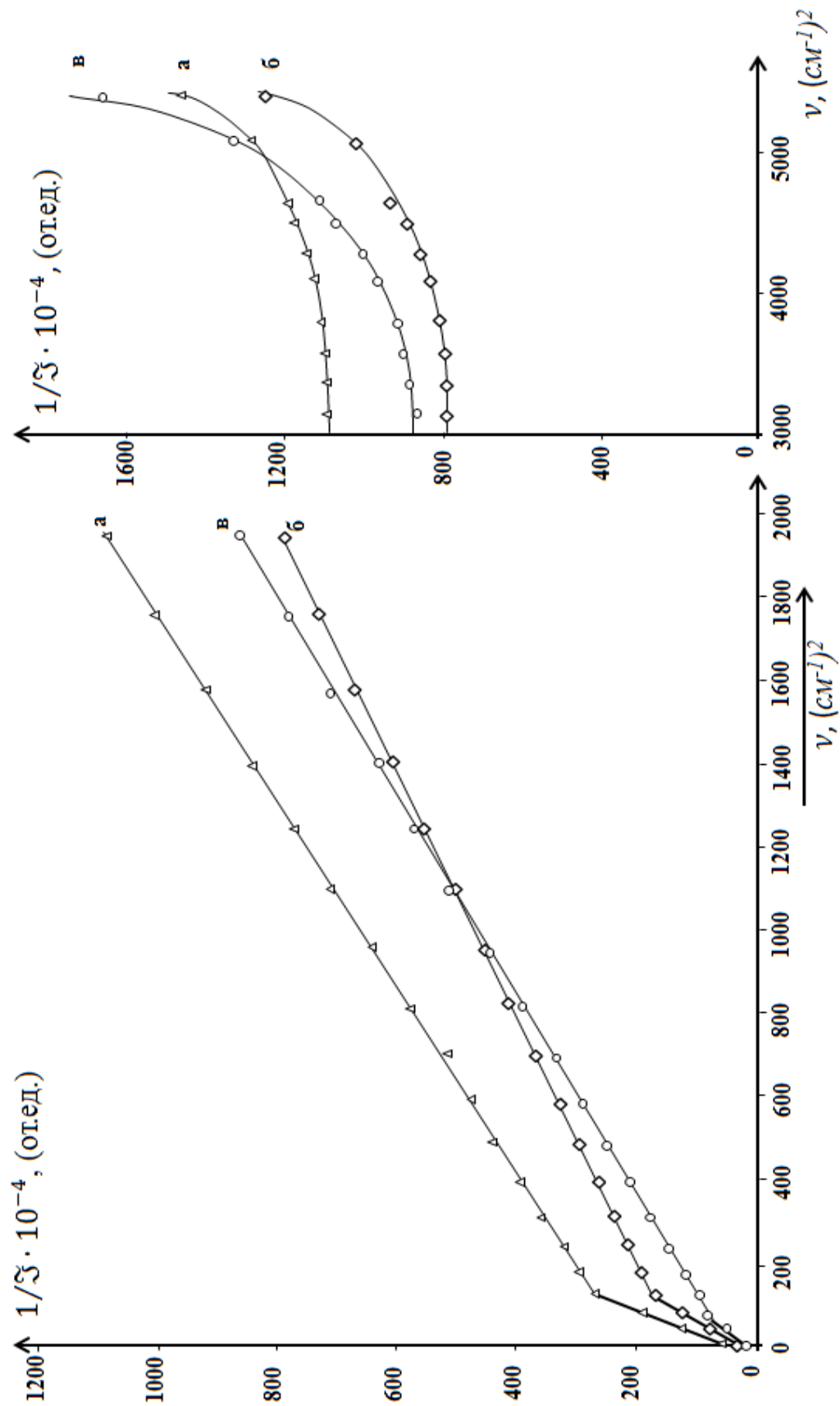


Рис.4.1.6. Обратная спектральная плотность контура линии ДКМРС в молекуле м-ксилола в функции квадрата частоты при температурах: а) 293 К, б) 423 К, в) 533 К.

Таблица 4.1.4.

№	T, K	$\sigma_1, \text{см}^{-1}$	$\sigma_2, \text{см}^{-1}$	α_2
<i>m</i> – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$				
1	293	1.05	26.0	0.21
2	373	1.80	27.0	0.26
3	423	2.50	27.5	0.32
4	473	3.30	27.8	0.39
5	523	2.30	20.2	0.41
6	573	1.90	13.2	0.55
7	593	0.85	11.0	0,65
<i>o</i> – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$				
1	293	0.97	22.0	0.18
2	373	1.85	23.0	0.26
3	423	1.90	23.5	0.38
4	473	2.00	24.0	0.46
5	523	1.80	20.0	0.51
6	573	1.50	16.0	0.60
7	593	0.90	13.0	0.70
<i>p</i> – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$				
1	293	0.90	28.0	0.21
2	373	1.80	29.0	0.26
3	423	2.60	29.8	0.31
4	473	2.90	30.4	0.36
5	523	2.40	30.0	0.42
6	573	1.60	18.0	0.49
7	593	0.90	12.0	0.58
Стат. ошибка		± 0.1	± 1.5	± 0.02

Парадибромбензол.

Парадибромбензол $p - C_6H_6Br_2$ принадлежит к группе дигалоидзамещенных бензола, его геометрическая структура относится к плоской модели с правильным бензольным кольцом и относится к группе симметрии C_{2h} . На основании данных, полученных с помощью электронной дифракции и микроволновых спектров, для парадибромбензола $r(C - C) = 1.41 \text{ \AA}$ и $r(C - Br) = 1.88 \text{ \AA}$.

Эксперименты по изучению ДКМРС в $p - C_6H_6Br_2$ проводились в интервале температур от точки плавления до 623 K . В отличие от изомеров ксилола протяженность крыла линии в этой жидкости несколько уже. Форма контура подобна наблюдаемой в бензоле, т.е. два дисперсионных участка в интервале частот $0-50 \text{ см}^{-1}$ с перегибом около $10-15 \text{ см}^{-1}$. Обратная спектральная плотность контура линии рассеяния в функции квадрата частоты для различных температур приведена на рисунке 4.1.7.

Параметры составляющих контура, определенные методами приведенными в главе 2, показаны в таблице 4.1.5. Динамика температурного хода полуширин и весов составляющих контуров для парадибромбензола такая же, как и у параксилола.

Таблица 4.1.5

№	T, K	$\sigma_1, \text{см}^{-1}$	$\sigma_2, \text{см}^{-1}$	α_2
$p - C_6H_6Br_2$				
1	293	1.00	18.6	0.12
2	373	1.08	19.2	0.15
3	423	1.11	19.8	0.19
4	473	1.14	19.0	0.21
5	523	1.18	17.7	0.26
6	573	0.95	16.0	0,31
Стат. ошибка		± 0.1	± 1.5	± 0.02

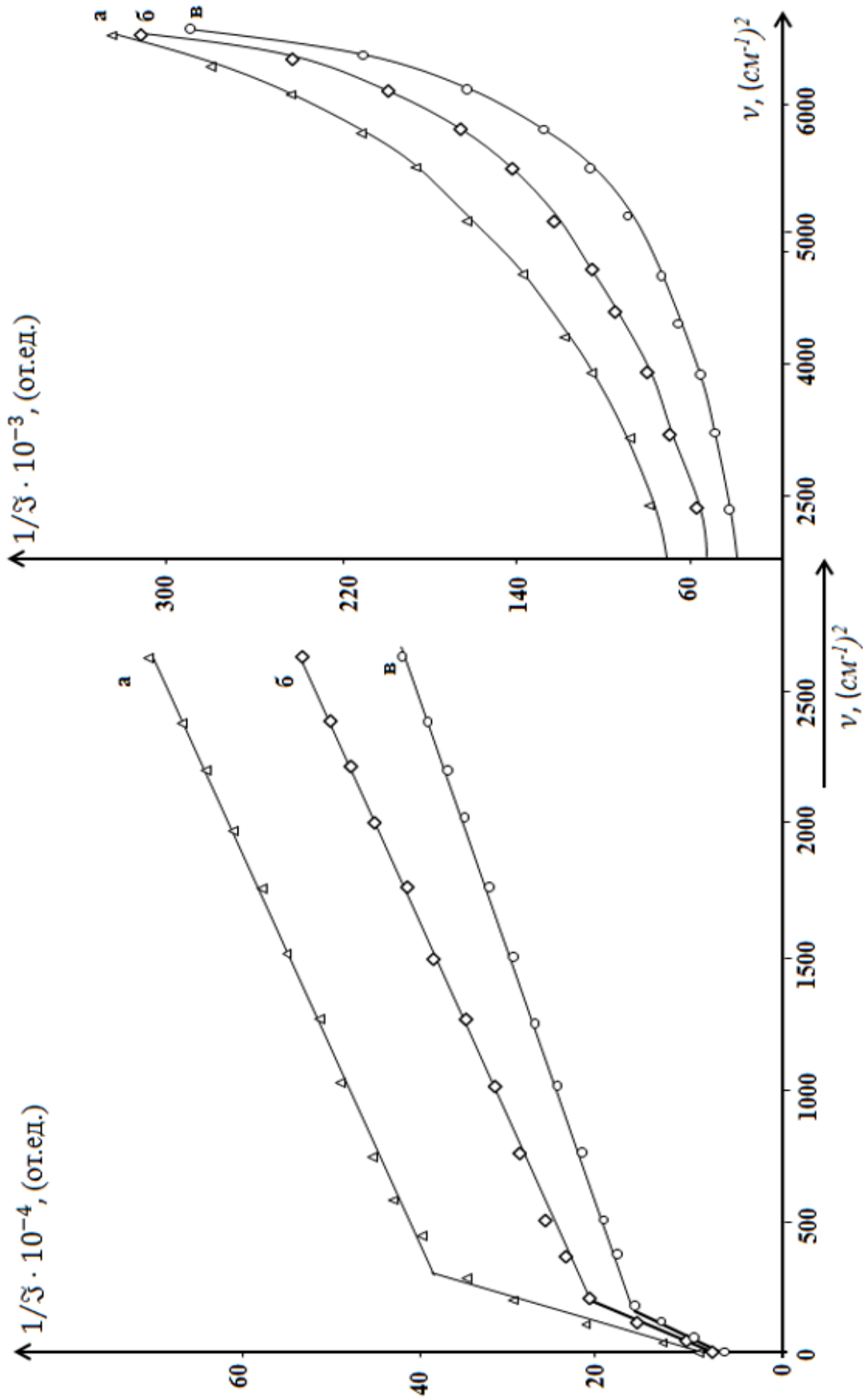


Рис.4.1.7. Обратная спектральная плотность контура линии ДКМРС в молекуле п-дибромбензола в функции квадрата частоты при температурах: а) 293 К, б) 423 К, в) 573 К.

Четыреххлористый углерод.

Молекула четыреххлористого углерода - CCl_4 по симметрии относится к сферическому волчку (симметрия T_d), поэтому флуктуации анизотропии, связанные с переориентациями молекул, оптически должны быть неактивны.

Результаты графического представления записанных контуров в координатах $1/\mathfrak{Z}$ от $(\Delta\nu)^2$ для трех температур представлены на рис 4.1.8. Обработка экспериментальных результатов методом наименьших квадратов дана в таблице 4.1.6.

Таблица 4.1.6

T, K	$\sigma_1, \text{см}^{-1}$	$\sigma_2, \text{см}^{-1}$	$\mathfrak{Z}_1, \text{от.ед}$	$\mathfrak{Z}_2, \text{от.ед}$	α_1	α_2
CCl_4						
293	2.1	22.2	332	34	0.54	0.46
373	2.4	21.5	301	36	0.53	0.47
423	2.7	21.1	254	38	0.50	0.50
473	3.1	21.5	239	31	0.55	0.45
523	2.3	20.4	261	31	0.53	0.47
543	2.1	22.2	391	34	0.56	0.44
Стат. ошибка	± 0.1	± 0.1	± 1.5	± 1.5	± 0.02	± 0.02

Как видно из рис 4.1.8. (кривые а), в области от 0 до $\sim 25 \text{ см}^{-1}$ наблюдаемый контур хорошо аппроксимируется двумя дисперсионными контурами с точкой перегиба в области $\sim 9 \text{ см}^{-1}$. При температуре, близкой к критической (кривая "в" на рис 4.1.8.), практически остается один контур в этой спектральной области.

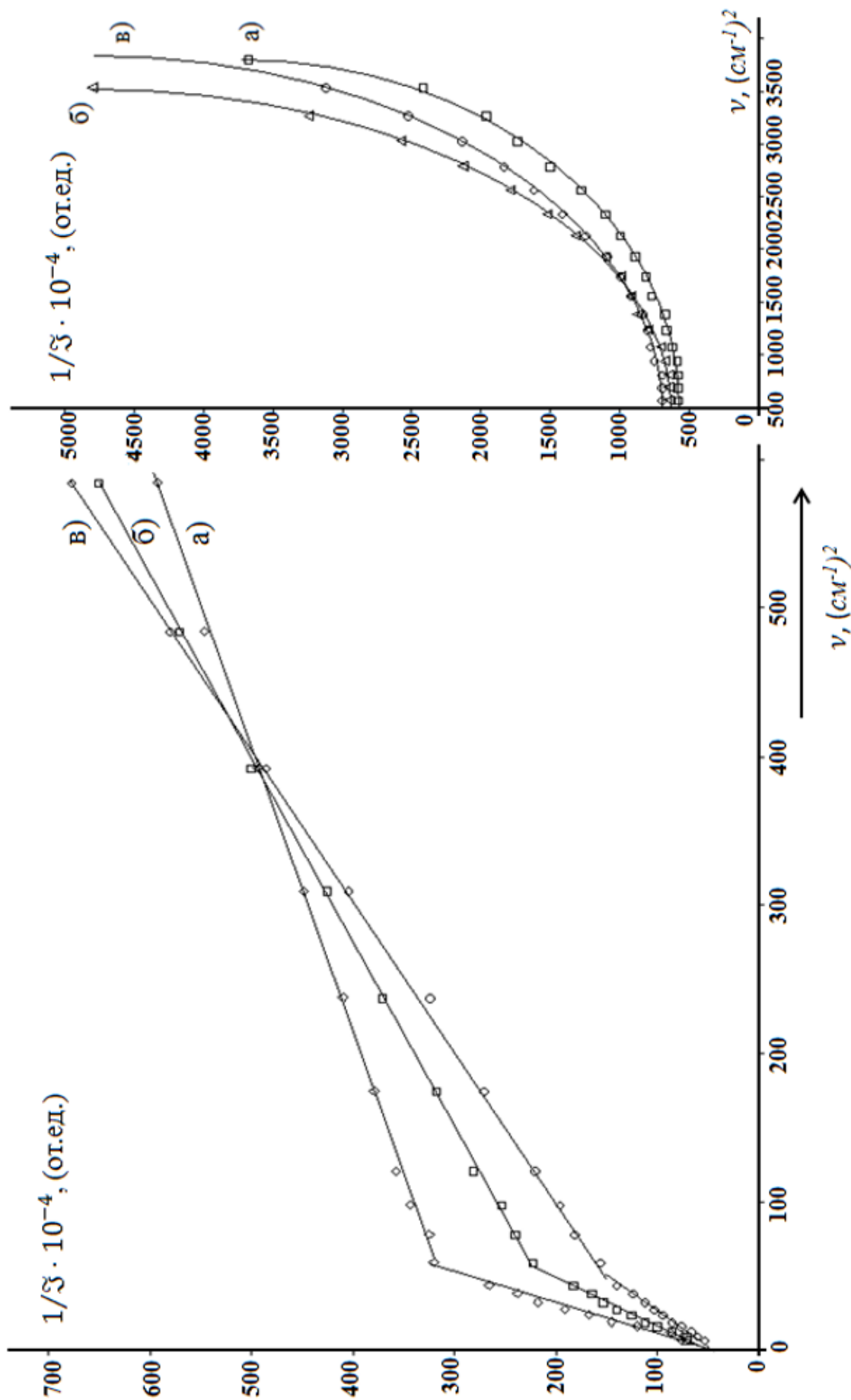


Рис.4.1.8. Обратная спектральная плотность контура линии ДКМРС в четыреххлористом углероде в функции квадрата частоты при температурах: а) 293 К, б) 423 К, в) 543 К.

§4.2. О возможных моделях проявления спектра деполяризованного компонента молекулярного рассеяния света

Согласно литературным данным, в спектральной области $0\sim 50\text{ см}^{-1}$ контур ДКМРС в жидкостях представляет из себя суперпозицию двух дисперсионных контуров – узкого и широкого. Однако механизмы, ответственные за происхождение узкого и широкого контуров, различаются.

В данной работе для всех исследованных веществ при комнатной температуре в частотном интервале $0\sim 50\text{-}60\text{ см}^{-1}$ наблюдаемый контур представляет из себя суперпозицию двух дисперсионных контуров, узкого и широкого [5-12], что согласуется с литературными данными по этим веществам [13-22]. Все дело в трактовке: согласно работам [23-28] узкий контур связывается с переориентациями, а широкий - с вращательными качаниями (вибрациями). Мы же трактуем оба составляющих контура с точки зрения модели заторможенного вращения молекул (ЗВМ) жидкости [7,29].

В основе модели ЗВМ лежит предположение о независимости вращения молекулы относительно трех главных осей моментов инерции. Из-за различной формы молекул (разной протяженности) и в силу анизотропии внутреннего поля торможение вращения по отдельным осям инерции будет различным. Характер вращения при сильном торможении следует представлять как скачкообразные повороты из одного квазиустойчивого положения в другое.

Если в жидкости существует ближний порядок, то повороту около каждой оси соответствует не только вполне определенная анизотропия, но и в среднем вполне определенная анизотропия поля. Это приводит к тому, что каждому из 3-х вращений соответствует свое время релаксации, причем возможно большое различие между их значениями. Независимость вращения по трем осям приводит к наличию в спектре анизотропного рассеяния трех дисперсионных кривых с полуширинами $\Delta\nu$, определяемыми величиной $1/\tau$, где τ - время релаксации анизотропии относительно соответствующей оси. Интенсивность анизотропного рассеяния в "газовом" приближении определяется анизотропией поляризуемости. Следовательно, относительная доля каждого составляющего контура или вес " α_i " в общем рассеянии должен быть пропорционален анизотропии молекулы в плоскости, перпендикулярной той оси, с вращением относительно которой связан контур. Если оси поляризуемости и инерции совпадают, то

$$\alpha_i = \frac{(a_j - a_k)^2}{(a_i - a_j)^2 + (a_j - a_k)^2 + (a_k - a_i)^2} \quad (4.2.1)$$

(a_i - главные значения тензора поляризуемости молекулы).

Выбор осей представлен на рис. 4.2.1.

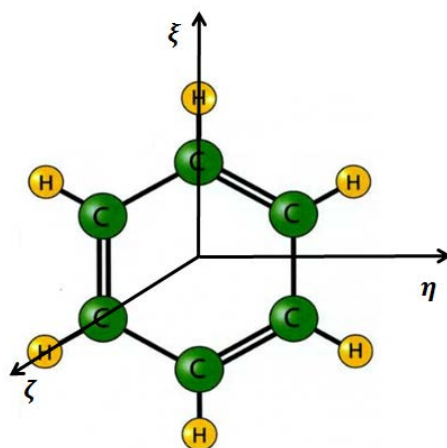


Рис.4.2.1.

Из модели ЗВМ вытекают конкретные следствия:

1. Контур линии анизотропного рассеяния представляет для асимметричного волчка сумму трех дисперсионных контуров; для симметричного по поляризуемости волчка - сумму двух дисперсионных контуров.
2. Появляется возможность оценки весов составляющих контуров " α_i ", поскольку поляризуемость свободных молекул (газовое приближение) для всех исследованных в работе веществ известна. Данные по главным значениям поляризуемости приведены в таблице 2.2.1.

Из рис. 4.1.2-4.1.8 видно, что для бензола и его производных сложность контура ДКМРС сохраняется при повышении температуры, но точка перегиба смещается в низкочастотную область.

Однако при приближении к критическому состоянию практически для всех исследованных жидкостей в координатных осях $1/\sqrt{\Delta\nu^2}$ узкий контур еле просматривается. Полуширина σ_1 , полученная из эксперимента, составляет около $1,1 \text{ см}^{-1}$, что соответствует аппаратной функции прибора ДФС-4.

Отметим, что, согласно модели ЗВМ, в жидкостях, состоящих из молекул типа асимметричных волчков (анилин, бромбензол, изомерах ксилола) наблюдаемый контур должен представлять из себя сумму трех дисперсионных контуров. Но, в силу малости веса третьего контура (см. таблицу 2.2.1), аппроксимация двумя дисперсионными контурами вполне оправдана.

В модели ЗВМ веса составляющих контуров вообще от температуры не зависят, т.к. в этой модели вес определяется только анизотропией поляризуемости, то есть веса вычисляются для свободных молекул в "газовом" приближении. Действительно, поляризуемость молекул - консервативная величина, слабо зависящая от агрегатного состояния, и экспериментально наблюдаемый температурный ход весов (интенсивностей) составляющих контуров может быть вызван в первую очередь изменением корреляций ориентации молекул жидкости [19]. Коэффициент рассеяния R для деполяризованной компоненты в жидкости

$$R \sim g_{\text{газ}}^2 \cdot \gamma, \quad (4.2.2)$$

где $g_{\text{газ}}^2$ -оптическая анизотропия, вычисленная в газовом приближении, а γ -фактор корреляции

$$\gamma = 1/2 \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle, \quad (4.2.3)$$

где θ - угол между осями пары соседних молекул, γ может меняться от 0 (полное отсутствие корреляций) до $\gamma=1$ (полное упорядочение).

Изменение корреляций ориентации молекул жидкости не единственный фактор, влияющий на температурный ход интенсивности ДКМРС. Дело в том, что анизотропия поляризуемости может возникать не только за счет переориентаций, но и вибраций.

В модели ЗВМ вклад этого механизма при вычислении весов составляющих контуров не учитывался. При строгом рассмотрении возникновения флуктуаций анизотропии вклад от вибрационного движения должен учитываться. Всё дело в том, при каких условиях этот механизм имеет большой вес, а когда им можно пренебречь. Особенностью этого механизма является то, что он приводит к флуктуациям более быстрым, чем флуктуации ориентации. Следовательно, флуктуации, связанные с вибрационным движением, должны давать вклад в широкий контур. Вибрационные флуктуации имеют характерное время, слабо зависящее от температуры, но с амплитудой, увеличивающейся с температурой (это при условии, что характер теплового движения молекул жидкости не изменяется во всем температурном интервале существования жидкого состояния). Причем вибрационный механизм приводит к дисперсионной форме контура.

Грубая оценка вклада вибрационного механизма для анизотропных молекул может быть сделана по газовым значениям $\alpha_1^{газ}$, $\alpha_2^{газ}$ и вычисленным из эксперимента α_1 и α_2 при температуре "t" (в пренебрежении эффектами изменения степени корреляции молекул). Учитывая, как говорилось выше, что вибрационный механизм дает вклад только в широкий контур, можно показать, что веса чисто вращательного и вибрационного движения определяются следующими выражениями:

$$\alpha_{\text{вibr}} = \frac{\gamma}{1+\gamma}, \quad \alpha_{\text{вращ}} = \frac{1}{1+\gamma}, \quad \text{где} \quad \gamma = \frac{1}{\alpha_2^{газ}} \left(\frac{\alpha_1^{газ}}{\alpha_1} - 1 \right) \quad (4.2.4)$$

Из полученных данных, к которым мы вернемся позже, видно, что с увеличением температуры вклад вибрационного механизма для бензола, бромбензола, анилина составляет уже большую часть контура.

Известно [30,31], что в критической точке радиус корреляции резко возрастает. Можно предположить, что возрастание радиуса корреляции начинается ещё задолго до критического состояния. Возрастание радиуса корреляции приведёт к тому, что вклад от колебательных мод в контур ДКМРС должен увеличиваться, а от вращательных - уменьшаться. Мы это и наблюдаем в нашем эксперименте: полуширина узкого контура при увеличении температуры увеличивается до температуры, близкой к точке кипения. (В наших измерениях температура кипения для всех исследованных жидкостей выше, чем при нормальных условиях, что связано с большим давлением

насыщенных паров). А при дальнейшем увеличении температуры узкий контур сужается.

Такой температурный ход σ_1 можно объяснить следующим образом: с нагреванием и приближением к точке кипения жидкость всё больше приобретает свойства парообразного состояния: вращение молекул становится более свободным и веса составляющих контуров должны приближаться к газовым значениям. При дальнейшем увеличении температуры состояние жидкости все больше отличается от газообразного и при $T=T_{\text{крит}}$ радиус корреляции стремится к бесконечности. Можно предположить, что в этом температурном интервале изменяется характер теплового движения молекул жидкости. Как уже упоминалось выше, в этом температурном интервале происходит постепенное "вымораживание" вращательных степеней свободы из-за увеличения межмолекулярного взаимодействия (увеличение радиуса корреляции). И все больший вес приобретают колебательные моды - увеличение веса α_2 широкого контура. И при температуре, близкой к критической, практически остается один контур, связанный с вибрационными модами.

Находит объяснение и экспериментально наблюдаемый факт уменьшения полуширин контуров при температурах выше температур кипения для каждой из исследованных жидкостей. Мы это связываем с изменением характера теплового движения молекул: увеличение радиуса корреляции, как отмечалось выше, приводит к "вымораживанию" вращательных степеней свободы. Отсюда постепенный переход от сложной формы контура (два дисперсионных) к простой (один контур). В критической точке должен быть один контур с полушириной, близкой к полуширине аппаратной функции.

В данном параграфе, исходя из вышесказанного, анализируются форма и ширина контура ДКМРС в бензоле (C_6H_6) – симметричный волчок (группа симметрии D_{6h}), в четыреххлористом углероде (CCl_4) – сферический волчок (группа симметрии T_d) [251].

ДКМРС в CCl_4 нами исследовалась в температурном интервале 293-473 K, в спектральном интервале 0-70 cm^{-1} , в C_6H_6 – в температурном интервале 293-553 K, в спектральном 0-70 cm^{-1} . На рис.4.1.2 и 4.1.8. представлены образцы записанного контура ДКМРС в координатах $1/\Im(\nu)$ от $(\Delta\nu)^2$ для трёх температур для C_6H_6 и CCl_4 , соответственно.

Чисто внешне графики для C_6H_6 и CCl_4 выглядят идентично: две области спрямления (каждой области соответствует свой дисперсионный контур ДКМРС). Но для C_6H_6 перегиб наблюдается при $\sim 13 cm^{-1}$, а для CCl_4 $\sim 9 cm^{-1}$. Это говорит о том, что узкий контур в бензоле имеет большую протяженность, чем в CCl_4 .

В таблице 4.1.1 и 4.1.6 обращает на себя внимание факт слабой температурной зависимости σ_1 в CCl_4 по сравнению с C_6H_6 . Это может быть связано, главным образом, с тем, что в CCl_4 интенсивность деполяризованной компоненты рассеяния очень мала, с увеличением температуры интегральная интенсивность падает и при этом возрастает вклад аппаратной функции в центральную часть. Поэтому основное внимание мы обращаем на темпера-

турную зависимость ширины σ_2 широкого контура. Из таблицы 4.1.6 видно, что в CCl_4 σ_2 практически от температуры не зависит, в отличие от температурного хода σ_2 в C_6H_6 . Если широкий контур целиком обязан вибрационному механизму, то, как отмечалось выше, температурной зависимости ширины не должно наблюдаться. В C_6H_6 широкий контур должен быть связан как с флуктуациями ориентации, так и с вибрациями. Причем, с увеличением температуры роль вибрационного механизма должна возрастать.

Грубая оценка вклада вибрационного механизма для анизотропных молекул может быть сделана по главным значениям составляющих поляризуемости a_i и вычисленным весам составляющих контуров ДКМРС α_1 и α_2 (α_1 – вес узкого контура, α_2 - вес широкого контура).

В таблице 4.2.1 приведены вычисленные значения $\alpha_{\text{виб}}$ и $\alpha_{\text{вращ}}$ для нескольких температур в бензоле, м-ксилоле, анилине [12,32,33].

Из таблицы видно, что с увеличением температуры вклад вибрационного механизма $\alpha_{\text{виб}}$ для бензола, анилина становится весьма существенным.

Можно предположить, что с увеличением температуры и приближением к критическому состоянию контур ДКМРС в жидкостях, состоящих из анизотропных молекул, должен представлять из себя в спектральном интервале 0-60 см^{-1} одну дисперсионную кривую, связанную с вибрационным механизмом. В пользу такого утверждения говорят и экспериментальные данные по температурному ходу ДКМРС в бензоле при $T = 553 \text{ K}$ (критическая температура для бензола $T = 562,5 \text{ K}$). На рис. 4.1.2 кривая «в» соответствует температуре 553 K. Видно, что в координатах $1/\Im(\nu)$ от $(\Delta\nu)^2$ практически наблюдается одна прямая, то есть наблюдаемый контур ДКМРС довольно хорошо передается одним дисперсионным контуром. Узкий контур имеет малую полуширину σ_1 и малый вес α_1 . И это проявление узкого контура мы связываем с аппаратной функцией.

Эти экспериментальные данные - прямое свидетельство того, что вблизи критического состояния жидкости меняется характер теплового движения молекул жидкости. Вращательные степени свободы молекул «вымораживаются», остаются только вибрационные, причем вибрации, связанные с кооперативным движением молекул.

Таблица 4.2.1.

Бензол							
T, K	$\alpha_{\text{газ}}^2$	$\alpha_{\text{газ}}^1$	$\alpha_{\text{экс}}^2$	$\alpha_{\text{экс}}^1$	γ	$\alpha_{\text{виб}}$	$\alpha_{\text{вращ}}$
423	0,5	0,5	0,56	0,44	0,27	0,21	0,79
474	0,5	0,5	0,63	0,37	0,70	0,41	0,59
525	0,5	0,5	0,71	0,29	1,45	0,59	0,41
536	0,5	0,5	0,71	0,29	1,45	0,59	0,41
547	0,5	0,5	0,72	0,28	1,57	0,61	0,39
558	0,5	0,5	0,73	0,27	1,70	0,63	0,37
Бромбензол							

T, K	$\alpha_{\text{газ}}^2$	$\alpha_{\text{газ}}^1$	$\alpha_{\text{экс}}^2$	$\alpha_{\text{экс}}^1$	γ	$\alpha_{\text{виб}}$	$\alpha_{\text{вра}}$
523	0,33	0,62	0,41	0,59	0,15	0,13	0,87
574	0,33	0,62	0,5	0,5	0,73	0,42	0,58
625	0,33	0,62	0,58	0,42	1,44	0,59	0,41
М-КСИЛОЛ							
T, K	$\alpha_{\text{газ}}^2$	$\alpha_{\text{газ}}^1$	$\alpha_{\text{экс}}^2$	$\alpha_{\text{экс}}^1$	γ	$\alpha_{\text{виб}}$	$\alpha_{\text{вра}}$
573	0,38	0,59	0,47	0,53	0,30	0,23	0,77
594	0,38	0,59	0,51	0,49	0,54	0,35	0,65
605	0,38	0,59	0,53	0,47	0,67	0,40	0,60
616	0,38	0,59	0,55	0,45	0,82	0,45	0,55
АНИЛИН							
T, K	$\alpha_{\text{газ}}^2$	$\alpha_{\text{газ}}^1$	$\alpha_{\text{экс}}^2$	$\alpha_{\text{экс}}^1$	γ	$\alpha_{\text{виб}}$	$\alpha_{\text{вра}}$
423	0,41	0,58	0,43	0,57	0,04	0,04	0,96
474	0,41	0,58	0,45	0,55	0,13	0,12	0,88
525	0,41	0,58	0,49	0,51	0,33	0,25	0,75
576	0,41	0,58	0,54	0,46	0,64	0,39	0,61
627	0,41	0,58	0,6	0,4	1,10	0,52	0,48

§4.3. Влияние температуры на релаксацию оптической анизотропии в бромзамещенном бензоле

В данном параграфе анализируется форма и ширина контура ДКМРС в бромбензоле (C_6H_5Br) в широком температурном интервале – от комнатных температур до температуры, приближающейся к критическим [5,34]. Оба объекта является производным бензола, по структурной формуле схожим с бензолом-ароматическое кольцо. Но один атом водорода заменён на атом брома и хлора. Структурные формулы приведены на рис.2.3.1.

В первую очередь, нас интересовала форма контура ДКМРС, т.к. именно с ней связаны релаксационные процессы, происходящие в жидкости.

Результаты эксперимента представлены на рис. 4.1.3. Из графика видно, что ДКМРС в бромбензоле в интервале частот 0-40 $см^{-1}$ в координатных осях $1/\mathfrak{S} \sim \nu^2$ при комнатной температуре (кривая «а») состоит из двух прямых с разными наклонами. Это свидетельствует о том, что контур ДКМРС в бромбензоле в интервале частот 0-40 $см^{-1}$ представляет из себя суперпозицию двух лоренцевских контуров. С нагреванием жидкости сложность контура сохраняется, но точка перегиба смещается в низкочастотную область (кривая «б») и при температуре 623 K (критическая температура 670 K) практически остаётся один контур (кривая «в»). Некоторый намёк на узкий контур, вероятно, есть проявление аппаратной функции.

Разработанная методика разложения контура ДКМРС на составляющие и предложенная нами модель ЗВМ жидкости, объясняющая сложность кон-

тура ДКМРС, позволили нам дать не только качественную картину теплового движения молекул жидкости, но и оценить веса (вклады) от каждого из механизмов и их температурные изменения.

Как видно из таблицы 4.1.2, полуширина узкого контура с повышением температуры от 293 до 523 К монотонно увеличивается, а широкого - уменьшается. Такой температурный ход укладывается в нашу модель ЗВМ жидкости. Действительно, узкий контур мы связываем с вращением относительно осей η и ζ . Относительно этих осей молекула вращается своей наиболее протяженной частью. Поэтому это вращение значительно более заторможено, чем вращение относительно оси ξ , с которым связывается широкий контур. В связи с этим температура более сильно влияет на узкий контур и слабо - на широкий.

Однако при температуре $T = 573\text{ K}$ и далее наблюдается аномалия в температурном ходе полуширины узкого контура – контур сужается, а для широкого контура скорость изменения полуширины в этом температурном интервале увеличивается по сравнению с ходом при более низких температурах.

Кроме того, согласно модели ЗВМ, веса составляющих контуров, вычисленные в газовом приближении (исходя из главных значений поляризуемости свободных молекул), должны приближаться к теоретическим значениям при температурах, близких к критическим, поскольку обычно критическое состояние в физике рассматривается как состояние, близкое к газовому.

Однако наши экспериментальные результаты не согласуются с этой точкой зрения. Например, вес широкого контура α_2 , найденный из эксперимента, близок к $\alpha_2^{\text{теор}}$ при $T=423\text{ K}$, а при более высоких температурах значительно увеличивается. Все эти аномалии не укладываются в рамки модель ЗВМ. По всей вероятности, при температурах выше 423 K характер теплового движения молекул жидкости меняется.

С нагреванием состояние жидкости становится неравновесным. При приближении жидкости к критической температуре степень неравновесности сильно возрастает. Известно, что в неравновесном состоянии начинают проявляться коллективные степени свободы [35]. И чем больше неравновесность, тем влияние коллективных степеней (коллективных мод) существеннее. Вблизи критического состояния в основном, вероятно, доминируют коллективные моды. А поэтому уменьшение полуширины наблюдаемого контура ДКМРС в бромбензоле можно связать именно с перестройкой структуры жидкости (возрастающим влиянием коллективных степеней свободы).

При $T=523\text{ K}$ включается дополнительный механизм возникновения флуктуации анизотропии – появляются коллективные моды. В первую очередь, коллективные моды должны сказываться на низкочастотном контуре. Это и наблюдается (колонка 3 в таблице 4.1.2). При $T=573\text{ K}$ в полуширине узкого контура наблюдается аномалия - начинается сужение с повышением температуры. Тот температурный сдвиг, который имеется между резким сужением широкого контура (σ_2) и аномалией узкого, можно, вероятно, объ-

яснить различными весовыми соотношениями между механизмом модели ЗВМ и коллективными модами. Вблизи критического состояния механизм модели ЗВМ, вероятно, уже не работает, и все определяется коллективными модами. Отсюда можно понять и тот факт, что сложность контура ДКМРС при высоких температурах исчезает, т.е. форма контура претерпевает дальнейшее упрощение (рис.4.1.3, кривая «в»).

Наличие температурного хода весов лоренцевских составляющих свидетельствует о том, что вес контура в жидкости определяется не только анизотропией тензора поляризуемости, но и корреляцией ориентации молекул жидкости. С повышением температуры веса составляющих контуров ДКМРС могут меняться за счёт изменения корреляций ориентации молекул [11]. Коэффициент рассеяния R для ДКМРС в жидкости $R \approx g_{\text{газ}}^2 \gamma$, где $g_{\text{газ}}^2$ - анизотропия молекулы, вычисленная в газовом приближении, γ - фактор корреляции $\gamma = \frac{1}{2} \overline{(\cos^2 \Theta - 1)}$, Θ -угол между осями пары соседних молекул, γ может меняться от 0 (полное отсутствие корреляции) и $\gamma=1$ (полное упорядочение).

Изменение корреляций ориентации молекул жидкости - не единственный фактор, влияющий на температурный ход ДКМРС. Дело в том, что анизотропия поляризуемости может возникнуть не только за счёт переориентаций молекул, но и вибраций. В модели ЗВМ при вычислении весов составляющих контуров вклад этого механизма не принимается во внимание. При строгом рассмотрении возникновения флуктуаций анизотропии этот вклад должен быть учтен.

§4.4. Вращательное движение молекул толуола и анилина по спектрам деполяризованного компонента молекулярного рассеяния света

Современная теоретическая молекулярная спектроскопия, в основном, является, в сущности, спектроскопией изолированных молекул, т.е. молекул, не находящихся под влиянием межмолекулярных взаимодействий. Между тем, в подавляющем большинстве экспериментальных работ оптические и другие физические свойства молекул изучаются в конденсированных средах (растворы, жидкости, твёрдые тела). Исследуемая молекула находится при этом под воздействием не только поля световой волны, но также и поля межмолекулярных сил, окружающих частиц среды. Поэтому наблюдаемые на опыте спектры характеризуют в этом случае уже не саму молекулу, а систему «исследуемая молекула – среда». Все это делает изучение вопроса о влиянии межмолекулярных взаимодействий на спектроскопические свойства конденсированных тел и образующих их молекул весьма важным и актуальным как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Приведем экспериментальные результаты в жидкостях толуола и анилина [6,12], молекулы которых обладают одинаковой симметрией C_{2v} , имеют одну основу (бензольное кольцо), но отличаются по связям.

Поскольку вес третьего контура α_3 , вычисленный по формуле (4.2.1), обоих веществ очень мал (2-4%), то наблюдаемый контур рассеяния каждой жидкости можно представить суммой двух дисперсионных контуров (узкий и широкий), причём узким будет контур, связанный с вращением относительно осей μ и ζ . Выбор осей для молекулы толуола представлен на рис.4.4.1.

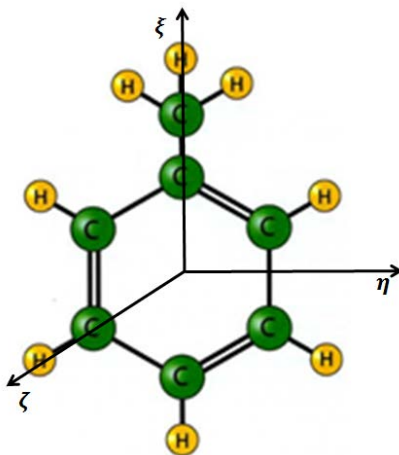


Рис.4.4.1.

Дело в том, что полуширины составляющих контуров (σ_i) определяются характерными временами скачкообразных переходов из одного квазистационарного положения в другое. Относительно осей μ и ζ молекулы анилина и толуола вращаются своей наиболее протяженной частью, и поэтому эти вращения будут наиболее заторможены, соответственно значение времени релаксации анизотропии по этим осям будут больше, чем по оси ξ . Широкий контур связывается с вращением относительно оси ξ – оси облегченного поворота.

Исследования показали, что наблюдаемый контур линии ДКМРС для толуола и анилина представляет собой (в координатах $1/I$ от ν^2 , где I – спектральная плотность контура линии ДКМРС) сумму двух дисперсионных составляющих в интервале от 0 до 60 см^{-1} при комнатной температуре. С нагреванием жидкости граница перегиба перемещается к низким частотам (рис.4.1.4. и рис.4.1.5).

В таблице 4.1.3. приведены результаты обработки экспериментальных контуров дисперсионных составляющих (α_1 , α_2 и σ_1 , σ_2), полученные разложением экспериментального контура на составляющие методом последовательных приближений.

Закономерности температурного хода параметров составляющих контуров для обоих веществ носит одинаковый характер. Так, узкий контур (σ_1) обнаруживает резкую температурную зависимость; полуширина широкого контура (σ_2) от температуры зависит слабо. Такой температурный ход полуширины находит естественное объяснение в рамках МЗВ: узкий контур связывается с вращением относительно осей μ и ζ (лежащей в плоскости кольца) наиболее затрудненного поворота, поэтому закономерно ожидать, что с увеличением температуры (при нагревании жидкости) происходит разморажи-

вание движения по этим осям. Полуширина широкого контура, связанного с вращением относительно оси ξ (проходящего через углеродные вершины кольца) – ось облегченного поворота – от температуры зависит слабо в силу почти свободного вращения. Соответственно, значения полуширины составляющих контуров времени релаксации анизотропии по осям μ , ζ и ось ξ будут сильно отличаться.

Рассмотрим значения веса и их температурный ход. С нагреванием жидкости наблюдается падение интенсивности узкого контура (интенсивности в центре) и увеличение интенсивности широкого контура (периферийных участков). Сопоставление теоретических и экспериментальных значений веса составляющих контуров (табл.2.2.1 и 4.1.3) показывает, что при комнатной температуре значения весов α_1 и α_2 для обоих веществ отличаются от $\alpha_1^{\text{теор.}}$ и $\alpha_2^{\text{теор.}} + \alpha_3^{\text{теор.}}$. С повышением температуры расхождение уменьшается: при температуре 373 K вычисленные $\alpha_1^{\text{теор.}}$ и экспериментальные значения α_1 почти совпадают: дальнейшее повышение температуры снова приводит к расхождению. Это может быть связано с тем, что в процессе рассеяния наблюдается не только вращательное движение, но и другие его виды, в частности, вибрационное движение [25,26]. Следует отметить, что единой точки зрения на природу крыльев контура ДКМРС нет. Так в работе [36] узкий контур связывается с флуктуациями ориентации, а широкий – с вибрационным движением. В работе [37] широкий контур связывается с вращательным броуновским движением, узкий – с эффектом Максвелла, возникающим под действием термоупругих волн. Некоторые авторы [15] данную часть крыла связывают с вращательными качаниями молекул. Несоответствие между значениями $\alpha^{\text{теор.}}$ и полученными экспериментально для высоких температур вещества мы связываем с вкладом в ДКМРС вибрационного механизма. Этот механизм будет давать вклад в периферийные участки контура, так как характерное время вибрационного движения не меньше характерного времени заторможенного вращения и вес вибрационного механизма возрастает с повышением температуры.

Используя данные таблицы 4.1.3, для 473 K получаем в случае толуола $\alpha_{\text{виб}} = 0.49$, в случае анилина $\alpha_{\text{виб}} = 0.44$, т.е. чуть меньше половины широкого контура связано с вибрационным механизмом.

Имеется ещё одно экспериментальное указание на то, что с приближением температуры жидкости к критической в ДКМРС начинает участвовать новый механизм. Дело в том, что аппроксимация контура ДКМРС в толуоле и анилине двумя дисперсионными контурами при комнатной температуре хорошая. С ростом температуры степень аппроксимации ухудшается, причем, в основном на периферийных участках. Этот факт указывает, что вклад вибрационного механизма при низких температурах ещё мал.

Наши исследования температурно-частотного поведения спектра ДКМРС свидетельствуют о проявлении спектров рассеяния света процессов, связанные со структурными перестройками жидкости.

Предложенная нами модель заторможенного вращения молекул в жидкости хорошо объясняет наблюдаемые экспериментально закономерности как по числу контуров, так и по температурному ходу параметров составляющих контуров для объектов с закономерно-изменяющимися структурами молекул.

Различными авторами контур ДКМРС связывается с такими процессами, как броуновское поворотное движение, заторможенное вращение, вибрации, сдвиговые деформации и т.д. Безусловно, все эти механизмы вносят свой вклад в спектры ДКМРС, и задача заключается в установлении главных механизмов в конкретных условиях эксперимента.

§4.5. Структурные изменения в жидком парадибромбензоле

Известно, что жидкости, как практически неупорядоченные системы, не поддаются строгому теоретическому анализу, как кристаллы, где, благодаря трансляционной симметрии, пространственно-групповой анализ позволяет создавать строгую теорию кристаллического состояния, что дало возможность, в свою очередь, широкому научно-теоретическому прогрессу.

В то же время создание строгой теории жидкого состояния веществ – несомненно, актуальная задача, для решения которой необходимо прежде всего получить надёжные экспериментальные данные по структуре жидкости.

Тепловое движение молекул жидкости является источником возникновения в ней определенных групп ближнего порядка. Известно, что в жидкостях при температурах, близких к точке кристаллизации, молекулы совершают колебания около положения равновесия. Однако указанные положения равновесия не являются строго фиксированными, т.е. они скачкообразно изменяются. Если вероятность пребывания молекулы в потенциальной яме пропорциональна, $\exp\left(\frac{U}{kT}\right)$, где U - высота потенциальной ямы, то время пребывания в данном равновесном состоянии, согласно Я.И. Френкелю, равно $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$. Следовательно, время релаксации анизотропии определяется состоянием жидкости, и, в частности, температурой.

С этой точки зрения представляет интерес изучение характера теплового движения молекул жидкости вблизи точки кристаллизации. В связи с этим нами было исследовано изменение ширины линии деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света в температурном интервале, близком к точке кристаллизации.

В качестве объекта исследования был выбран парадибромбензол – $C_6H_4Br_2$, так как его молекулы - бездипольные, что исключает возможное влияние дополнительного ориентирующего взаимодействия. Кроме того, это вещество имеет удобную для работы температуру плавления. В таблице 2.2.1

приведены некоторые физико-химические параметры для парадибромбензола.

Как видно из таблицы, температура кристаллизации парадибромбензола составляет $360,7\text{ K}$ и асимметричная молекула $a_1 \neq a_2 \neq a_3$.

При исследовании спектра деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света в жидком парадибромбензоле нами установлен факт немонотонной температурной зависимости времен релаксации анизотропии [11]. Результаты измерения времён релаксации приведены на рис. 4.5.1.

Из рисунка видно, что в области температур от 423 до 388 K экспериментальные точки ложатся на прямую. Это означает, что зависимость τ от T хорошо передаётся формулой Френкеля. Величина периода вращательных качаний, определенная по углу наклона графика, равна $\tau_0 = 0,02 \times 10^{-12}\text{ с}$. В области $388\text{--}378\text{ K}$ наблюдается уменьшение времени релаксации с температурой и свидетельствует о происходящих в жидкости структурных изменений.

По-видимому, такого рода превращения вызваны усилением межмолекулярного взаимодействия в наблюдаемом температурном интервале. Изменение межмолекулярного взаимодействия, по всей вероятности, находит отражение и в аномальном поведении времени релаксации анизотропии, наблюдаемом в данной работе. Мы считаем, что подобное изменение может быть вызвано двумя причинами: либо изменением ближнего порядка, либо проявлением структурной конфигурации молекул.

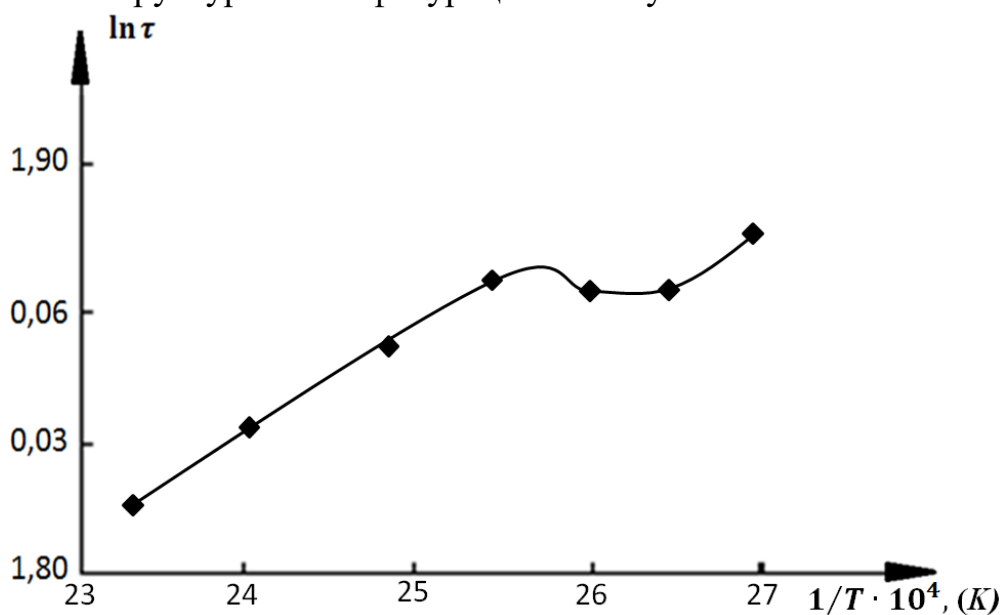


Рис. 4.5.1. Температурный ход времени релаксации анизотропии п-дибромбензола.

Возможность макроскопического проявления структурных переходов в жидкой фазе рассмотрена в работе [12].

Оба отмеченных типа изменений должны сказаться и на интенсивности рассеяния. Поэтому в указанном интервале температур нами была исследована интегральная интенсивность деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света. На 4.5.2 приведена зависимость \mathfrak{S} от T .

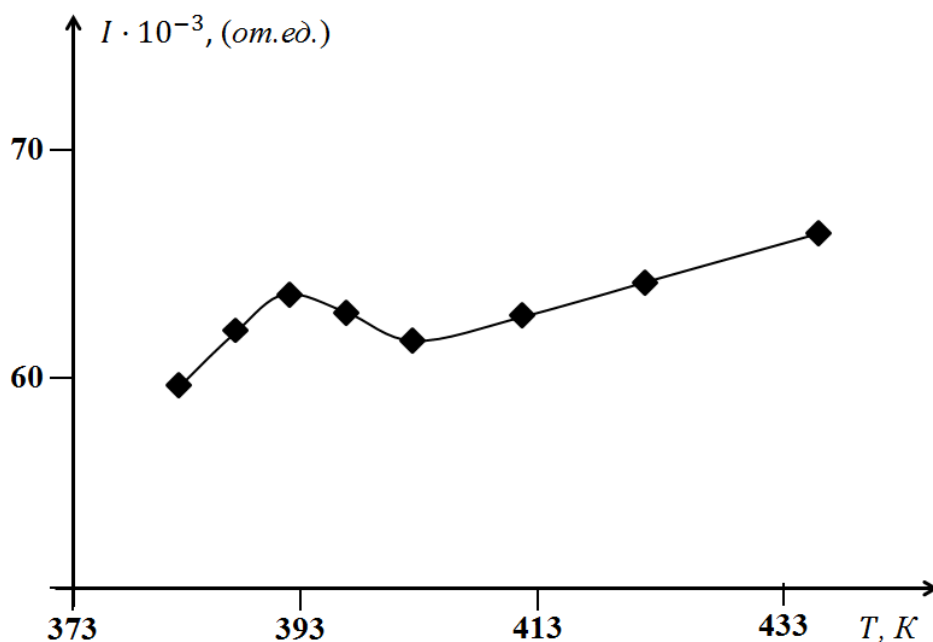


Рис.4.5.2. Кривая зависимости интегральной интенсивности рассеянного света от температуры п-дибромбензола.

Видно, что и в этом случае наблюдается немонотонный ход температурной зависимости, причём его аномалия несколько сдвинута по сравнению с аномалией времени релаксации. Эта разница может быть объяснена следующим образом: интенсивность рассеянного света является одним из наиболее чувствительных параметров изменения свойств вещества. Вероятно, эти изменения начинаются при 407 K и протекает в температурном интервале, равном $8\text{-}10\text{ K}$. При этом минимальное значение интенсивности рассеянного света имеет место при минимальной неоднородностей вещества, а минимальная величина времени релаксации анизотропии наблюдается в момент окончания процесса изменения.

Учитывая, что интенсивность рассеяния света зависит от показателя преломления, мы провели измерения показателя преломления п-дибромбензола в том же интервале температур с помощью метода, описанного в работе [38]. При этом оказалось, что показатель преломления не обнаруживает аномалию. Очевидно поэтому аномальное поведение интенсивности рассеяния не обусловлено ходом показателя преломления в этой же области.

§4.6. Динамика релаксационных процессов в модификациях ксилолов

Колебательная и ориентационная спектроскопия является одним из наиболее информативных экспериментальных методов изучения жидкого состояния вещества и позволяет получить информацию, зачастую недоступную другими экспериментальными методами исследования.

Данный параграф посвящен систематическому рассмотрению зависимости молекулярных спектров от межмолекулярных взаимодействий молекул в изомерах ксилола в жидком состоянии по спектрам ДКМРС в широком температурном интервале (293 K - 593 K) [7].

Исследования показали, что наблюдаемый контур линии рассеяния для всех изомеров представляет собой (в координатах $1/I$ от ν^2 , где I - спектральная плотность контура линии деполяризованной части МРС) сумму двух лоренцовских в интервале частот от 0 до 50-60 см^{-1} с границей раздела около 25 см^{-1} при комнатной температуре (рис.4.1.6). С нагреванием жидкости граница перегиба перемещается к низким частотам и при температуре, равной 593 К, находится около 5 см^{-1} .

С повышением температуры жидкости центральная часть контура линии рассеяния расширяется. Максимальное уширение приходится для мета-, пара-и ортоксиллола на температуры -473, ~513, -533 К, соответственно. Выше этих температур у всех модификаций ксилолов контур перестаёт уширяться, наступает процесс сужения и ширина узкого контура имеет близкие значения - 0,8-0,9 см^{-1} . Сужение начинается в верхней части «узкого» компонента в области 0-5 см^{-1} , далее переходит к периферийным участкам и сопровождается уменьшением интенсивности в максимуме «узкого» компонента.

Тщательный количественный анализ показал, что при высоких температурах полуширины центральной части контура МРС приближаются к полуширине изотропной составляющей МРС. Такой переход может быть ускорен ещё тем, что при повышении температуры следует ожидать уменьшения высоты потенциального барьера вследствие уменьшения ориентирующего действия молекул друг на друга. Вращательно-тепловые движения молекул должны принимать форму, близкую той, которая имеется в сжатом газе. Дело в том, что в жидкости с повышением температуры характер теплового движения молекул должен меняться. Вращение молекул относительно главных осей моментов инерции становится более свободным. Переход от заторможенного к более свободному вращению должен вести к видоизменению формы линии рассеяния.

Молекулы пара-, мета-, ортоксиллола близки по макроскопическим параметрам (вязкость, плотность, сжимаемость и др.). Поэтому, если исходить из того, что молекулы жидкости совершают тепловое движение (броуновскую вращательную диффузию) в поле, созданном гидродинамическими силами вязкого трения, то лоренцовские составляющие контура деполяризованной части молекулярного рассеяния этих веществ не должны сильно различаться по своим параметрам, в первую очередь, по полуширинам составляющих контуров, т.к. последние определяются анизотропией внутреннего поля и анизотропией молекулы.

Анализ же сопоставления экспериментальных данных при различных температурах показывает (таблица 4.6.1), что отношение полуширин σ_1/σ_2 исследованных жидкостей при низких температурах заметно отличаются друг от друга.

Таблица 4.6.1

Т, К	σ_1/σ_2		
	паракилол	метаксилол	ортоксилол
293	31	25	23
373	16	15	12
473	10	8	12
593	13	13	14

Разница в полуширинах, т.е. во временах заторможенного вращения, вызывалась разной протяженностью молекулы относительно двух главных осей момента инерции. Это объясняется тем, что с увеличением разветвленности молекулы увеличивается и анизотропия, и моменты инерции. Как следует из формулы Френкеля, время релаксации $\tau \sim \exp(U/kT)$, ширина контура $\sigma \sim 1/\tau$ экспоненциально зависят от высоты потенциального барьера "U" (энергии активации), разделяющего квазиустойчивые ориентации молекул [39]. Ясно, что повороты молекул более протяженной частью будут сопровождаться более тесным сближением периферийных окружений. В силу разной зависимости сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния необходимость более тесного сближения повлечет увеличение "U", а следовательно, уменьшение ширины контуров.

Перейдем к сопоставлению экспериментальных результатов с существующими теориями. В таблице 4.6.2 приведены веса составляющих $\alpha_\xi, \alpha_\eta, \alpha_\zeta$ анизотропии молекулы, вычисленных по формуле (4.2.1).

Таблица 4.6.2

Вещество	α_ξ	α_η	α_ζ	α_2		
				T=293K	T=473K	T=593K
п-С6Н4 (СН3)2	0,33	0,62	0,05	0,21	0,36	0,58
ш-С6Н4 (СН3)2	0,39	0,59	0,02	0,21	0,39	0,65
о-С6Н4 (СН3)2	0,59	0,39	0,02	0,18	0,46	0,70

Выбор осей для молекулы паракилола то же самое, как и для бензола и для остальных молекул

Как видно из табл. 4.6.2, экспериментально найденное значение веса «широкого» контура (α_2) несколько ниже теоретического (α_η) при комнатной температуре. Но улучшается с увеличением температуры жидкости и веса приближаются к теоретическим значениям. При высоких температурах наблюдается некоторое отступление, совпадение ухудшается.

К объяснению этого факта можно привлечь вибрационный механизм рассеяния [40]. С повышением температуры роль вибрационного механизма увеличивается (за счет амплитуды вибрации). Этот механизм будет давать вклад в периферийные участки контура, так как характерное время вибрационного движения не меньше характерного времени заторможенного вращения, и вес вибрационного механизма возрастает с повышением температуры.

Есть предположение о том, что в жидкостях может осуществляться ещё и коллективное движение молекул за счет слабых химических связей типа $CH \dots C_{\pi}$. Поэтому мы считаем, что модель заторможенного вращения должна быть дополнена учетом коллективного движения молекул.

Тогда «узкий» контур будет сверткой двух лоренцовских контуров - одного контура, связанного с заторможенным вращением молекулы относительно оси затрудненного поворота η , и второго, связанного с коллективным движением молекул за счет слабых химических связей.

При повышении температуры «размораживается» заторможенное вращение молекул и рвутся слабые химические связи. При температуре несколько выше точки кипения жидкостей, вероятно, уменьшается энергия связи, и вес «узкого» контура связывается с вращением относительно оси симметрии, перпендикулярной плоскости молекулы. В пользу этого свидетельствуют приведенные величины весов составляющих контуров (значения α_2 приближаются к α_{η} , табл. 4.6.2). При дальнейшем повышении температуры и приближении ее к критической характер теплового движения молекул опять меняется.

Здесь коллективное движение проявляется в увеличении размеров флуктуирующих микрообъемов, на которых происходит рассеяние, и известно, что это приводит к уменьшению ширины контура, что мы и наблюдаем экспериментально. Обнаруженный эффект, выявленный при высоких температурах, говорит о том, что анизотропия внутреннего поля по трем осям эллипсоида инерции будет одинаковой, с чем и связаны близкие значения ширины и степени деполяризации при высоких температурах для всех модификаций ксилола (см. например, степень деполяризации пара-, мета-, ортоксилола при $T=593$ К, (рис.4.6.1)

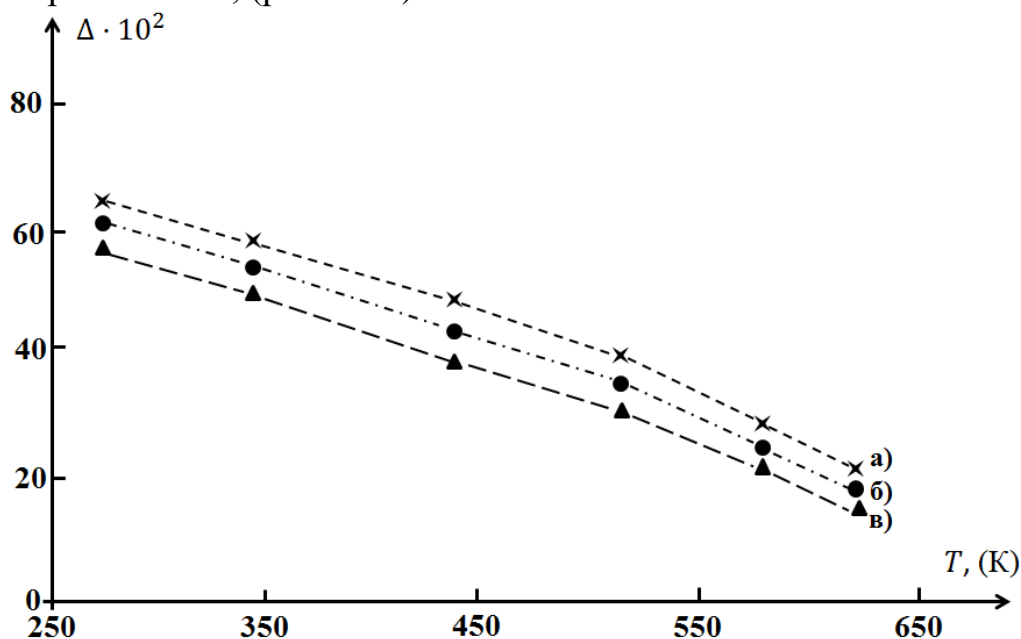


Рис. 4.6.1. Зависимость степени деполяризации МРС в пара (а), - мета (б), - ортоксилоле (в) от температуры.

В пользу увеличения размеров флуктуирующих микрообъемов, на которых происходит рассеяние, свидетельствуют проведенные нами температурные исследования спектральной интенсивности ДКМРС на двух длинах волн - 488 и 628 нм.

Согласно теории Рэлея, интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света. Здесь рассеяние рассматривается в рассеивающем объеме V , малом по сравнению с λ^3 ($V < \lambda^3$).

На рис.4.6.2 приводятся полученные путем непрерывной регистрации температурные зависимости спектральной интенсивности для частот 5 и 10 см^{-1} от центра в параксилоле для двух длин волн.

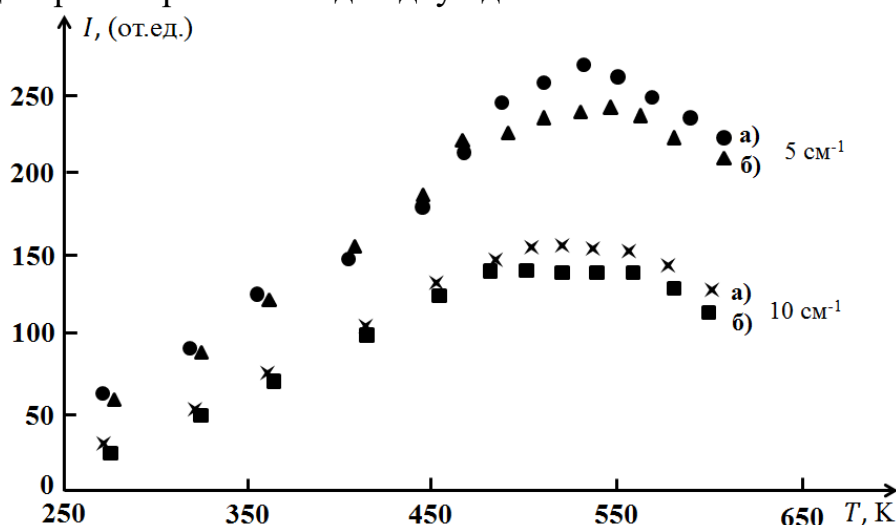


Рис. 4.6.2. Частотно-температурные зависимости спектральной интенсивности в параксилоле для двух длин волн: а) - 488 нм; б) - 628 нм.

Как видно из рис. 4.6.2, с нагреванием жидкости интенсивность растет и в области 520 К обнаруживаются отчетливые максимумы интенсивности, положение которых на шкале температур зависит от частоты: с уменьшением частоты их положение сдвигается в сторону низких частот и происходит постепенное возрастание величины наблюдаемых максимумов. Также видно, что при высоких температурах характер зависимости интенсивности от температуры для двух длин волн резко отличается друг от друга.

Выявленные экспериментальные зависимости после наступления процесса сужения центральной части контура показали, что с повышением температуры зависимость $I \sim 1/\lambda^4$ будет сохраняться до тех пор, пока выполняется $V < \lambda^3$, где V - рассеивающий объем, λ - длина волны возбуждения.

При еще более высоких температурах процесс сужения центральной части продолжается, но зависимость $I \sim 1/\lambda^4$ нарушается и становится близкой к зависимости $I \sim 1/\lambda^2$. Можно предположить, что с этого момента наступает увеличение размеров флуктуирующих микрообъемов, на которых происходит рассеяние, вследствие чего меняется характер зависимости от λ .

Представляет интерес изучение характера теплового движения молекул вблизи критической температуры. С этой целью нами было исследовано изменение ширины линии и интегральной интенсивности молекулярного рас-

сеяние света (МРС) в параксилоле $p-C_6H_4(CH_3)_2$ в температурном интервале, близком к критическому.

Молекула параксилола принадлежит группе симметрии C_{2h} , и критическая температура $T_{кр}=618 K$.

Из полученных экспериментальных результатов установлен факт немонотонности температурной зависимости времени релаксации τ , найденной по узкому лоренциану (рис. 4.6.3). Начиная с определенной температуры (523 K), экспоненциальное уменьшение τ переходит в рост, что свидетельствует о происходящих в жидкостях структурных изменений, связанных с перестройкой ближнего порядка, с конфигурацией молекул, изменением структурных флуктуаций микрообъемов жидкости, проявлением рассеяния на колебательно-возбужденных молекулах при высоких температурах.

Отмеченные типы изменений должны сказаться и на интенсивности рассеяния. При измерении интегральной интенсивности также наблюдается аномалия в той же области, что и время релаксации.

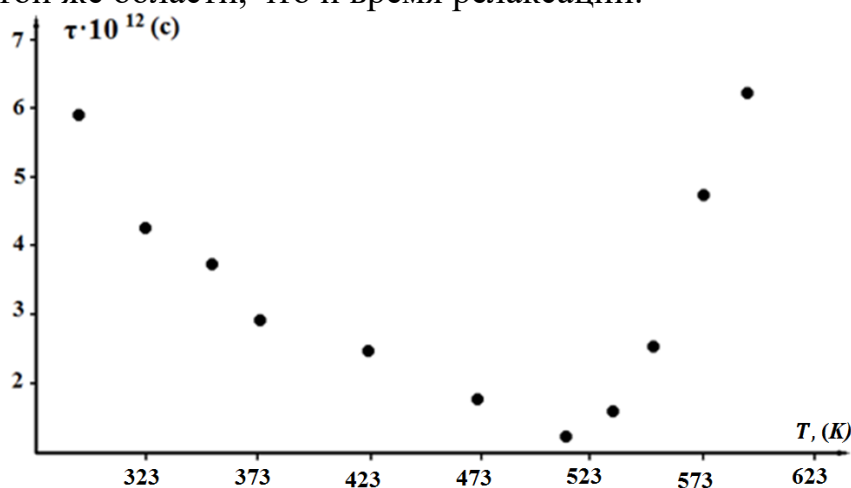


Рис. 4.6.3

Результаты приведены на рис.4.6.4. Как показали исследования, энергия ориентационного взаимодействия для многих веществ невелика – $U < 2$ ккал/моль (U , определенная по углу наклона зависимости времени релаксации от температуры $\ln \tau - 1/T$ для параксилола равна 1,5 ккал/моль).

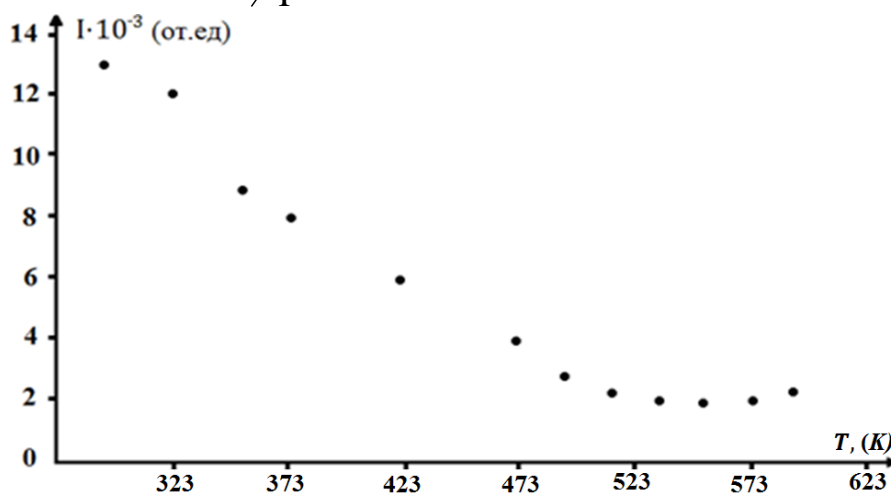


Рис.4.6.4

При низкой температуре вращательное движение молекул жидкости имеет характер вращательной диффузии и состоит из вращательно–колебательного движения молекул и сравнительно редких переориентаций. При таких условиях из–за большого взаимодействия с соседями молекула не может вращаться свободно.

Однако при повышении температуры энергия, приходящаяся на вращательное тепловое движение молекул повышается и все больше приближается к величине энергии ориентационного взаимодействия.

С момента, когда энергия вращательных качаний, измеряемая величиной kT , становится равной высоте потенциального барьера ориентационного взаимодействия, картина вращательного движения молекул может существенно измениться. Здесь должен наступить переход от вращательных качаний к свободному движению. Вращательно–тепловое движение молекул должно принимать форму, близкую к той, которая имеется в сильно сжатом газе, и это приводит к уменьшению ширины контура « σ », (к росту τ , так как $\tau \approx 1/2\pi c\sigma$), что мы и наблюдаем экспериментально при высоких температурах.

§4.7. Результаты изучения высокочастотной области спектра деполяризованного компонента молекулярного рассеяния света в жидкостях

Изучение структуры крыла линии деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света (КЛДКМРС) позволяет получить информацию об ориентированном движении молекул в жидкости.

Сложность КЛДКМРС в жидкостях является твёрдо установленным фактом. Экспериментально доказано, что центральная часть контура (0-50 см^{-1}) носит дисперсионный (лоренцевский) характер. Кроме того, установлена (§1.2) большая протяженность КЛДКМРС в жидкостях и растворах (~до 250 см^{-1}). Дисперсионный контур не может объяснить такой протяженности, так как у такого контура не существует второго момента.

Как следует из вышеизложенного, наши экспериментальные результаты показывают, что действительно протяженность крыла не ограничивается областью 50-60 см^{-1} , а занимает большой спектральный интервал. При этом падение интенсивности на крыльях не подчиняется дисперсионному закону. На графиках 4.1.2-4.1.8. это хорошо иллюстрируется. Для бензола и его производных эта область начинается с 40-60 см^{-1} , для четыреххлористого углерода с ~25 см^{-1} .

Наша обработка экспериментальных результатов проходила в два этапа. На первом этапе выделяемые спектральные интервалы аппроксимировались по дисперсионному закону и находилась область, в которой дисперсионная аппроксимация не работает. Результаты такой обработки для бензола и его производных [9] приведены в таблице 4.7.1, где первая колонка - интервал аппроксимации, \mathfrak{I}_0 (вторая колонка) - интенсивность в максимуме, σ - полуширина контура (третья колонка).

Таблица 4.7.1

	ν , см^{-1}	\Im_0 , от.ед.	σ , см^{-1}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0-12	44300	1,76
	12-24	8730	16,36
	24-52	4570	32,93
	52-76	3445	29,98
	76-181	-101	мнимое
м- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	0-14	50020	3.23
	14-29	8700	19.96
	29-65	3450	27.96
	65-80	-278	мнимое
	80-185	-525	мнимое

Анализ таблицы 4.7.1 показывает, что для всех веществ с определенной области частот параметры аппроксимированных контуров по дисперсионной зависимости приобретают нефизические значения (мнимость).

На втором этапе осуществлялась аппроксимация периферийных участков экспериментального контура по затухающей экспоненте в степени P . Результаты такой обработки представлены в таблице 4.7.2, где обозначения следующие: первая колонка – исследуемый объект, вторая – интервал аппроксимации, третья – время релаксации, четвертая – показатель экспоненты, пятая – среднеквадратичное отклонение экспериментальных результатов от просчитанных по параметрам.

Таблица 4.7.2

Вещество	ν , см^{-1}	$\tau \cdot 10^{12}$ с	P	Z^2
C_6H_6	94-156	1.41	1	21.5
		0.45	2	9.90
	70-190	1.09	1	16.5
		0.42	2	11.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	60-150	2.50	1	70.0
		2.00	2	8.50
	60-200	2.90	1	81.1
		2.10	2	10.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	60-150	1.80	1	45.0
		1.30	2	5.50
	60-200	2.00	1	71.1
		1.88	2	9.40
м- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	78-209	1.30	1	15.4
		0.30	2	10.6
	88-200	1.88	1	71.1
		0.32	2	10.4
о- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	60-170	2.00	1	4.80
		0.40	2	3.20
	80-170	1.65	1	13.5
		0.50	2	12.0

Выбор показателя экспоненты $P=1,2,3/2$ связан с имеющимися в литературе теоретическими работами [28,41,42] по падению интенсивности в дальних крыльях.

Анализ таблицы показывает, что, начиная с $\nu \sim 60 \text{ см}^{-1}$, лучшая аппроксимация для бензола и его производных $P=2$, то есть затухание интенсивности в крыльях происходит по гауссиану. В качестве критерия аппроксимации мы брали среднеквадратичное отклонение Z^2 . И именно эта величина для $P=2$ наименьшая для всех изученных нами веществ. При этом следует отметить, что в каждом случае используемый массив точек при обработке результатов составлял от 110 до 150.

В четыреххлористом углероде выход на затухающую экспоненту с $P=2$ отмечается раньше, чем в бензоле и его производных, в области $\sim 25 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4.1.8.). Такое различие можно объяснить тем, что в бензоле и его производных экспоненциальное затухание в области $25-40 \text{ см}^{-1}$ вуалируется механизмом ориентационной анизотропии, вес которого в этом спектральном интервале велик.

Остановимся на возможном объяснении механизма происхождения дальних участков крыла рассеяния света в жидкости. То, что для дальних крыльев должен работать механизм, отличный от центра, это очевидно. Дело в том, что дисперсионный контур при больших отстройках от центра спадает как ω^{-2} . В реальных физических системах должен существовать механизм, "обрезающий" крыло лоренциана.

Для объяснения этого механизма мы воспользовались идеей Фишера [41] о том, что дальние крылья деполаризованной компоненты молекулярного рассеяния света в жидкости несут на себя информацию о начальном бесстолкновительном этапе временной эволюции рассеивающей системы. Поясним это.

В любом эксперименте наблюдаемые величины (в нашем случае это интенсивность рассеянного света) получаются как результат усреднения по макроскопическому числу квантовых систем, причем каждая система может состоять из большого числа частиц, то есть ансамбля частиц. Для описания ансамбля частиц вводится матрица плотности " ρ ". Если недиагональный матричный элемент " $\rho_{вне}$ " отличен от нуля, то это означает, что некоторые из частиц ансамбля находятся в суперпозиционных квантовых состояниях

$$|\psi\rangle = c_n |\varphi_n\rangle + c_m |\varphi_m\rangle + \dots \quad (4.7.1)$$

Матричный элемент имеет вид:

$$\rho_{nm} = c_n c_m^* = |c_n c_m| \exp[i(\Theta_n - \Theta_m)] , \quad (4.7.2)$$

где c_n и c_m - коэффициенты, а Θ_n и Θ_m - фазы этих коэффициентов. Выражение (4.7.2) обращается в нуль в случае, если один из коэффициентов c_n или c_m равняется нулю или же разность фаз $\Delta\Theta = \Theta_n - \Theta_m$ имеет сильно отличающиеся значения для разных частиц ансамбля и распределена равномерно.

Отличие ρ_{nm} от нуля возможно в тех случаях, когда между фазами разных частиц в ансамбле существует корреляция, то есть имеется когерентность. Но даже, если в какой-то момент времени образовался ансамбль скоррелированных частиц, то со временем должна наступить дефазировка как следствие любого физического процесса, по-разному воздействующего на разные частицы ансамбля. Релаксация недиагонального элемента не связана с диссипативными процессами (на языке квантовой механике это означает, что заселенность уровней не изменяется), но фазовая корреляция между частицами ансамбля нарушается. Так как релаксация когерентности может быть не связана с реальными диссипативными процессами, то информацию о первоначальном состоянии можно иногда восстановить даже через большие времена.

В реальном физическом эксперименте причин дефазировки может быть несколько. В частности, постоянное воздействие на ансамбль частиц возмущающего действия теплового поля вещества может приводить к диффузионному изменению фазы $\Delta\Theta$ во времени.

Применим вышеизложенное к динамике флуктуаций анизотропии, с которым связан процесс рассеяния света.

Как всякое образование, флуктуация рождается и умирает. Флуктуация, на которой происходит молекулярное рассеяние света, представляет из себя ансамбль, включающий примерно 10^6 молекул (речь идет о жидкостях, состоящих из молекул ароматического ряда и линейные размеры флуктуаций $\sim(\lambda)^{1/3}$). Вот этот ансамбль из 10^6 молекул находится в потенциальном поле, созданном окружением. Время жизни такого ансамбля $\sim 10^{-12}$ с. По истечении этого времени (во Френкелевской модели) происходит переход из одной потенциальной ямы в другую. Но как происходит этот переход, как ансамбль из $\sim 10^6$ молекул переходит из одного конфигурационного пространства в другое? И как этот переход отражается на ДКМРС?

Переход флуктуации из одной ямы в другую происходит при изменении конфигурации поля, в котором находится эта флуктуация, то есть изменяется структура ближнего порядка. Следовательно, этот процесс можно рассматривать как своеобразный фазовый переход $2^{\text{го}}$ рода. При фазовых переходах $2^{\text{го}}$ рода свободная энергия не меняется, а происходит изменение энтропии, т.е. меняется функция распределения.

Иными словами, переход флуктуации из одного состояния в другое (рождение флуктуации) происходит в когерентном состоянии, то есть в сфазированном состоянии, а дальше должна быть равномерность распределения фаз отдельных молекул, что достигается за счет процесса диффузии. Действительно, поле, в котором находится молекула в жидкости, есть функция времени $E(t)$. Так как $\Delta E/E \ll 1$, то флуктуации этого поля не могут привести к флуктуациям ориентации, что дает лоренцевский контур, а могут лишь слегка покачивать молекулы, что приводит к флуктуациям фазы Θ отдельных молекул в ансамбле (происходит дефазировка). Отсюда следует уравнение

Фоккера - Планка для функции распределения $f(\Theta, t)$, определяющее вероятность реализации значения Θ в момент t :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = K \frac{\partial}{\partial \dot{\Theta}} [\dot{\Theta}] + D \frac{\partial^2 f}{\partial \dot{\Theta}^2}, \quad (4.7.3)$$

где K - скорость затухания, D - мера мощности случайной силы. Для предельных случаев решение этого уравнения, когда $Kt \ll 1$, получаемый преобразованием Фурье контур имеет гауссову форму:

$$\Phi(\omega) = \exp\left[-\frac{\omega^2}{2D}\right] \quad (4.7.4)$$

При таком рассмотрении возникает вопрос о возможности образования из $\sim 10^6$ молекул первоначально когерентного ансамбля. Флуктуация - это самопроизвольный переход из более вероятного состояния в менее вероятное, то есть флуктуация - это неравновесное состояние. А, согласно И. Пригожину [43], неравновесность может порождать порядок. Флуктуация рождается из когерентных частиц, а дальше должна быть равномерность распределения фаз, что достигается за счет процесса диффузии.

С увеличением температуры и приближением жидкости к критическому состоянию область перехода от центрального лоренциана к гауссиану сдвигается к высоким частотам, что является ещё одним подтверждением в пользу гипотезы происхождения дальних крыльев за счёт дефазировки.

Таким образом, по всей вероятности оказывается возможным получить информацию о фундаментальном явлении статистической физики – фазовом перемешивании по форме высокочастотного крыла линии ДКМРС в жидкости.

Список использованной литературы

1. Стронг Д. *Техника физического эксперимента*. -Л.: Лениздат. 1948. 663 стр.
2. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: МИР. 1976. 443 стр.
3. Варгафтик Н. Б. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*. -М: Наука. -1972.-720 стр.
4. Сverdlov L.M., Kovner M.A., Krainov E.N. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. М: Наука. 1970.
5. Eshchanov B., Otajonov Sh., Isamatov A. *On possible models of thermal motion of molecules and temperature effect on relaxation of optical anisotropy in bromine benzene* //Ukraine Journal of Physics. 2011. V.56, N.11. P.1178-1181.
6. Otajonov Sh., Eshchanov B., Isamatov A. *Manifestation of substance molecular structure in temperature effects of light scattering* //Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2013. V.7. N.8. P. 483-485.
7. Eshchanov B., Otajonov Sh., Isamatov A., Babajanov D. *Dynamics of relaxation processes in liquids: Analysis of oscillation and orientation spectra* //Journal of Molecular Liquids. 2015. V.202. P.148-152.
8. Эшчанов Б.Х., Отажонов Ш., Исаматов А. *Структурные изменения в жидком парадибромбензоле* //Узбекский физический журнал. 2014. Т.6. № 2. С.134-137.
9. Eshchanov B., Otajonov Sh., Isamatov A. *Study of molecular dynamics of condensed states of a substance by spectroscopy* //Ukraine Journal of Physics. 2014. V.59. N.3. P.254-256.
10. Eshchanov B., Otajonov Sh., Solieva N., Isamatov A. *Intensity distribution in the spectrum of molecular light scattering and relaxation effects in liquids* //Ukraine Journal of Physics. 2015.V.60. N.8. P.795-798.
11. Эшчанов Б., Солиева Н., Отажонов Ш. *Температурный ход параметров линий комбинационного рассеяния света в жидкостях* //Узбекский физический журнал. 2016. Т.6. № 1. С.72-74.
12. Eshchanov B. *The role of molecular structure in temperature effects of light scattering in liquids* // Journal of Scientific and Engineering Research. 2017. Vol. 4. N.12. P.445-449.
13. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Ганиев Ф. *Исследование крыла линии Рэлея нитробензола с помощью He-Ne - лазера* // Доклды АН УзССР. 1972. № 7. С. 18-21.
14. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Ганиев Ф. *Форма контура линии рэлеевского рассеяния нитробензола и хинолина* // Ж. прикл. спектр. 1973. Т.49. № 3. С. 562-565.
15. Тухватуллин Ф.Х., Ганиев Ф., Атаходжаев А.К. *Ширина и форма контура линии рэлеевского рассеяния света анилина, хинолина и других жидкостей в зависимости от температуры* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 2. С. 200-204.

16. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. *Спектральное распределение интенсивности в крыле линии рассеяния жидкостей и растворов*. Т.: Фан. 1981. 124. стр.
17. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. *Изучение вращательной подвижности и жесткости некоторых молекул с двумя бензольными кольцами* // Укр. физ. журн. 1964. Т 9. №. 5. С. 552-555.
18. Вукс М.Ф., Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. *Крыло линии рэлеевского рассеяния света в жидкости и релаксационные явления* // Современные проблемы физической химии. 1970. Т. 5. С. 210-222.
19. Отажонов Ш., Айвазова А.А., Носенко Б.М. *Молекулярное рассеяние света в жидком диоксане* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т.36. №2. С. 375-378.
20. Алижанов М., Айвазова А.А., Отажонов Ш. *Исследование молекулярной ориентации в хлорбензоле по спектрам рассеянного света* // Изв. АН УзССР. 1988. №3. С.75-78.
21. Алижанов М., Айвазова А.А., Отажонов Ш. *Температурные исследования структуры крыла линии Рэля в изомерах ксилола* // Изв. АН УзССР. 1990. № 2. С. 90-94.
22. Алижанов М., Отажонов Ш., Айвазова А.А. *Механизмы возникновения флуктуаций анизотропии по спектральным исследованиям ближних и дальних участков крыльев молекулярного рассеяния света молекул парадхлорбензола и парадибромбензола при высоких температурах* // Узб. физ. Журн. 1991. №3. С. 54-57.
23. Фабелинский И.Л. *Распределение интенсивности в крыле линии Рэля в релаксационные явления в жидкостях* // Изв. АН. СССР. Сер.физ. 1945. Т.9. №3 . С.186 - 191.
24. Фабелинский И.Л. *Молекулярное рассеяние света*. М.: Наука, 1965. 510 стр.
25. Старунов В.С. *Рассеяния света на флуктуациях в анизотропии в маловязких жидкостях* // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 18. № 2. С. 300-310.
26. Старунов В.С. *Исследование спектра теплового и вынужденного молекулярного рассеяния света в жидкостях* // Труды ФИАН СССР. 1967. Т. 39. С. 151-212.
27. Атаходжаев А.К., Маломуж Н.П., Файзуллаев Ш.Ф. *Особенности крыла линии Рэля в спектрах некоторых органических жидкостей ароматического ряда* // Журнал прикл. спектр. 1991. Т. 54. № 1. С.33-39.
28. Perrot M., Besnard M., Lascombe J. *Orientalional and induced depolarized Raleigh scattering of some anisotropic molculus in the their liquid state* // Can. J. Phys. 1981. V.59. N. 10. P. 1481-1486.
29. Хабибуллаев П.К., Отажонов Ш., Эшчанов Б.Х., Айвазова А.А. *О механизме формирования ближних и дальних участков крыльев молекулярного рассеяния света в жидкостях*. // Доклады АН Руз. -1997. -№6. -с.14-17.

30. Ансельм А.И. *Теория электрооптических явлений в неполярных жидкостях* // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. № 6. С. 489-506.
31. Анисимов М.А. *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*. - М: Наука, - 1987.
32. Эшчанов Б.Х. *Исследование релаксационных процессов в некоторых жидкостях методом молекулярного рассеяния света* // Вестник НУУз. 2005. №3. С.43-56.
33. Айвазова А.А., Отажонов Ш., Эшчанов Б.Х., Исаматов А., Хайдарова О., Элбоева М. *О возможных механизмах возникновения флуктуаций анизотропии и их вкладах в контур деполяризованной компоненты молекулярного рассеяния света в жидкостях* // Вестник НУУз. 2009. №3. С.44-48.
34. Отажонов Ш., Айвазова А.А., Эшчанов Б.Х. *О вибрационных механизмах молекул жидкости при высоких температурах* // Вестник НУУз. 2002. №1. С.24-26.
35. Климонтович Ю.Л. *Турбулентное движение и структура хаоса*. М.: Наука, 1990.
36. Perrot M., Besnard M., Lascombe J. *Orientational and induced depolarized Raleigh scattering of some anisotropic molecules in the their liquid state* // Can. J. Phys. 1981. V.59. N. 10. P. 1481-1486.
37. Айвазова А.А., Отажонов Ш., Эшчанов Б.Х., Исаматов А., Имомов М. *О возможных моделях теплового движения молекул жидкостей* // Вестник НУУз. 2005. №3. С.29-32.
38. Френкель И.Я. *Кинетическая теория жидкостей*. Ленинград. Наука. 1975. 424 стр.
39. Отажонов Ш., Айвазова А. А., Эшчанов Б. Х., Исаматов А. *Динамика релаксационных процессов в анизотропных жидкостях по данным колебательной и ориентационной спектроскопии* // Вестник Национального университета Узбекистана, 2004, №3, с.95–98
40. Фишер И.З. *О законе убывания интенсивности в дальних крыльях молекулярного рассеяния света* // ЖЭТФ. 1981. Т.81. №2. С.540-549.
41. Madden P.A. *The depolarized Rayleigh scattering from fluids of spherical molecules* // Mol. Phys. 1978. V. 36. № 2. P. 365-388.
42. Пригожин И. *От существующего к возникающему* -М: Наука -1985. - 327 с.

ГЛАВА V. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§ 5.1. Форма различных полос колебательных спектров и межмолекулярного взаимодействия молекул в жидких ароматических углеводородах.

§ 5.2. Результаты экспериментальных исследований спектра комбинационного рассеяния света и квантово – химические расчеты молекул в углеродсодержащих жидкостях.

§ 5.3. Температурный ход параметров линий комбинационного рассеяния света в жидкостях

Список использованной литературы

ГЛАВА V. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§5.1. Форма различных полос колебательных спектров и межмолекулярного взаимодействия молекул в жидких ароматических углеводородах

Глава V служит иллюстрацией огромных возможностей для анализа молекулярной структуры и движения молекул, предоставляемых спектроскопией комбинационного рассеяния света. Эти возможности потенциально заложены в спектроскопии КРС с момента открытия эффекта в 1928 г., но их полная реализация во многих случаях задержалась на десятки лет из-за отсутствия адекватных экспериментальных средств и, в первую очередь, – подходящих источников света. Хотя спектроскопия КРС с обычными, нелазерными источниками света, по праву гордится большими достижениями в установлении симметрии многочисленных молекул, определении их параметров и др., именно разработка мощных стабильных сверхузкополосных лазеров непрерывного действия и их использование в качестве источников в спектрометрах КРС привели фактически ко второму рождению спектроскопии комбинационного рассеяния, позволив получать спектры КРС с гораздо большим значением отношения сигнала к шуму, лучшим спектральным разрешением, в точно определенных геометрических условиях. Современный лазерный спектрометр обычного (так называемого спонтанного) КРС представляет собой, по сути, идеальное воплощение принципов, сформулированных еще в самых ранних работах по КРС.

Колебательные спектры молекул характеризуются положением максимумов полос, их интенсивностью и формой. Исследование изменений этих параметров под влиянием межчастичных взаимодействий позволяет получить информацию о строении жидкостей, наличия в них относительно долгоживущих межмолекулярных комплексов и ассоциатов, изучать молекулярную динамику.

Межмолекулярные взаимодействия в жидкостях вызывают изменение силовых постоянных межатомных связей в молекулах. Динамический характер этих взаимодействий вызывает уширение полос в колебательных спектрах жидкостей. Однако, если это возмущение будет сохраняться относительно долго, оно приводит к изменению частоты колебательной полосы в спектре. Это время должно значительно превосходить время релаксации внутримолекулярного колебания, которое в жидкостях обычно не превышает десятки пикосекунд. Поэтому существование в жидкости относительно долгоживущего локального порядка, связанного с образованием различных комплексов и ассоциатов, проявляется в изменении частот внутримолекулярных колебаний. Эти изменения наблюдаются отчетливее всего на полосах, обу-

словленных колебаниями атомов, через которые осуществляется преимущественно взаимодействие между молекулами в ассоциате.

Многообразие таких локальных окружений приводит к тому, что в спектре наблюдается несколько дискретно смещенных полос, число которых определяется числом типов ассоциатов, образующихся в жидкости. Интенсивность этих полос зависит от концентрации ассоциатов данного типа в жидкости.

Происходящее под влиянием межчастичных взаимодействий в жидкости изменение внутримолекулярных силовых постоянных приводит к изменению сечений рассеяния в спектрах КРС.

Особенное значение имеет систематическое исследование целых классов соединений с постепенно усложняющейся структурой молекул. Именно так можно понять роль формы и размеров молекул в характере межмолекулярного взаимодействия. Такие исследования очень немногочисленны. Как правило, подбор объектов исследования носит в большей или меньшей мере случайный характер.

Были исследованы следующие вещества: бензол - C_6H_6 , бромбензол - C_6H_5Br , этанол - C_2H_6O , толуол - $C_6H_5(CH_3)$, диоксан - $C_4H_8O_2$ и модификация ксилолов (м-ксилол - *m* - C_8H_{10} , о-ксилол - *o* - C_8H_{10} , п-ксилол - *p* - C_8H_{10}).

Общий вид спектра КРС для чистых исследованных жидкостей представлены¹ на рис. 5.1.1 - область спектра 1000 см^{-1} , рис. 5.1.2 - область спектра 3000 см^{-1} . В таблице 5.1.1 приведены положения максимумов полос исследованных жидкостей. На рис.5.1.3-5.1.10 показаны спектры этих колебаний.

Характерным отличием оптических спектров многоатомных молекул от атомных является то, что во всех молекулах, состоящих не менее, чем из трех атомов, движение является более сложным, чем в атомах, т.е., наряду с движением электронов, существенную роль играют колебательное (периодические изменения относительно расположения ядер) и вращательное (периодические изменения ориентации) движения молекулы.

Колебательная релаксация молекул в жидкостях определяется преимущественно межмолекулярными взаимодействиями. Выделяют три механизма релаксации внутримолекулярных колебаний: энергетическую релаксацию – диссипацию энергии внутримолекулярных колебаний на все остальные степени свободы движения, т.е. включающей в себя трансляционное и вращательное движение молекул и другие колебательные моды; фазовую релаксацию – модуляцию фазы, внутримолекулярное колебание соударениями с окружающими молекулами или, иными словами, флуктуациями локального поля; резонансный обмен энергией – обмен квантами энергии внутримолекулярных колебаний между осцилляторами одного типа.

¹ Эксперименты проводились в научной лаборатории университета Токай (Япония) в период стажировки автора диссертации с сентября месяца по декабрь 2016 года, за что выражаем им глубокую благодарность.

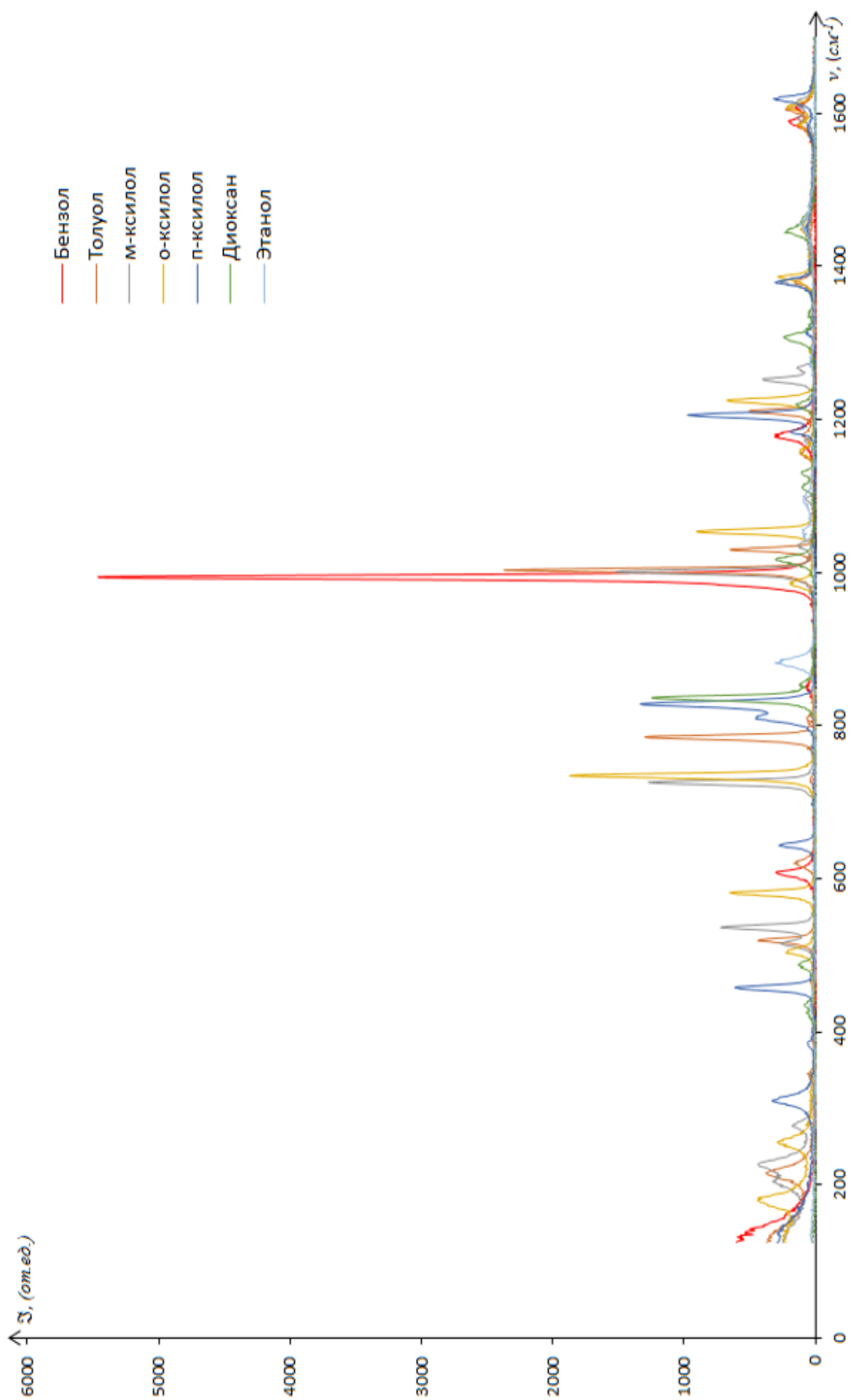


Рис. 5.1.1.1. Общий вид КРС в области 50-1600 см⁻¹ для чистых исследованных жидкостей.

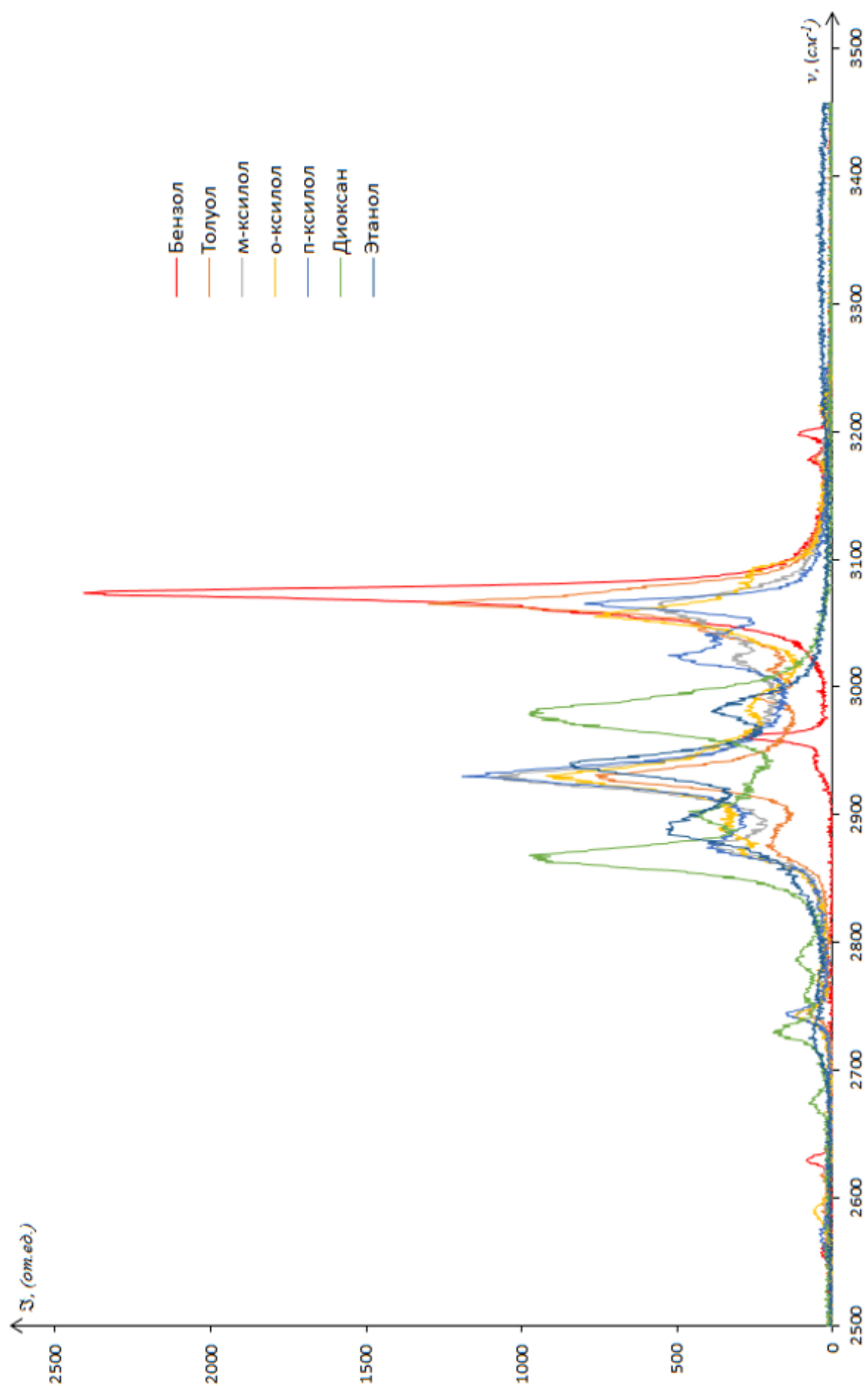


Рис. 5.1.2. Общий вид КРС в области 2500-3500 см^{-1} для чистых исследованных жидкостей.

Таблица 5.1.1.

Бензол - C_6H_6		Бромбензол - C_6H_5Br		Этанол - C_2H_6O		Толуол - $C_6H_5(CH_3)$		Диоксан - $C_4H_8O_2$		м-ксилол - $m - C_8H_{10}$		о-ксилол - o - C_8H_{10}		п-ксилол - p - C_8H_{10}	
$\nu,$ (cm^{-1})	$\bar{\nu},$ (отн.ед.)	$\nu,$ (cm^{-1})	$\bar{\nu},$ (отн.ед.)	$\nu,$ (cm^{-1})	$\bar{\nu},$ (отн.ед.)	$\nu,$ (cm^{-1})	$\bar{\nu},$ (отн.ед.)	$\nu,$ (cm^{-1})	$\bar{\nu},$ (отн.ед.)	$\nu,$ (cm^{-1})	$\bar{\nu},$ (отн.ед.)	$\nu,$ (cm^{-1})	$\bar{\nu},$ (отн.ед.)	$\nu,$ (cm^{-1})	$\bar{\nu},$ (отн.ед.)
608	302	177	980	433	50	215	379	434	87	205	326	179	442	310	332
851	76	244	231	881	310	345	64	486	133	226	438	255	292	384	61
993	5461	310	1745	1055	103	465	41	835	1249	276	177	436	33	457	614
1179	311	481	187	1092	93	518	439	852	125	515	266	502	224	643	278
1589	207	613	389	1270	47	620	165	1016	305	535	721	581	652	808	458
1607	154	668	696	1454	125	728	19	1111	107	726	1272	734	1870	828	1333
2629	85	998	2530	2717	79	785	1300	1130	110	1000	1518	860	45	971	37
2960	290	1018	1592	2883	125	1002	2371	1218	152	1031	127	986	198	1036	34
3073	2409	1068	826	2937	844	1030	650	1306	245	1034	138	1053	905	1100	21
3178	82	1156	175			1155	122	1338	58	1096	77	1158	116	1184	193
3197	109	1165	344			1179	105	1394	50	1171	86	1224	676	1205	973
		1580	261			1210	508	1443	235	1252	402	1288	52	1313	76
		3077	1710			1379	162	2671	77	1267	143	1386	288	1378	309
		3142	196			1586	136	2729	193	1379	273	1448	116	1449	82
						1604	232	2785	121	1594	142	1454	90	1583	63
						2442	102	2868	975	1614	145	1584	139	1618	321
						2743	86	2902	464	2741	133	1608	215	2571	43

Бензол - C_6H_6		Бромбензол - C_6H_5Br		Этанол - C_2H_6O		Толуол - $C_6H_5(CH_3)$		Диоксан - $C_4H_8O_2$		М-ксилол - $m - C_8H_{10}$		О-ксилол - $o - C_8H_{10}$		П-ксилол - $p - C_8H_{10}$	
$v,$ (cm^{-1})	$\Sigma,$ (отн.ед.)	$v,$ (cm^{-1})	$\Sigma,$ (отн.ед.)	$v,$ (cm^{-1})	$\Sigma,$ (отн.ед.)	$v,$ (cm^{-1})	$\Sigma,$ (отн.ед.)	$v,$ (cm^{-1})	$\Sigma,$ (отн.ед.)	$v,$ (cm^{-1})	$\Sigma,$ (отн.ед.)	$v,$ (cm^{-1})	$\Sigma,$ (отн.ед.)	$v,$ (cm^{-1})	$\Sigma,$ (отн.ед.)
						2876	216	2978	977	2876	397	2742	121	2744	151
						2931	763			2929	1101	2870	292	2877	401
						2993	258			3023	323	2930	922	2929	1193
						3019	186			3059	559	2985	264	2942	607
						3065	1301					3057	737	3024	529
						3158	56					3094	256	3041	411
						3186	43							3064	798

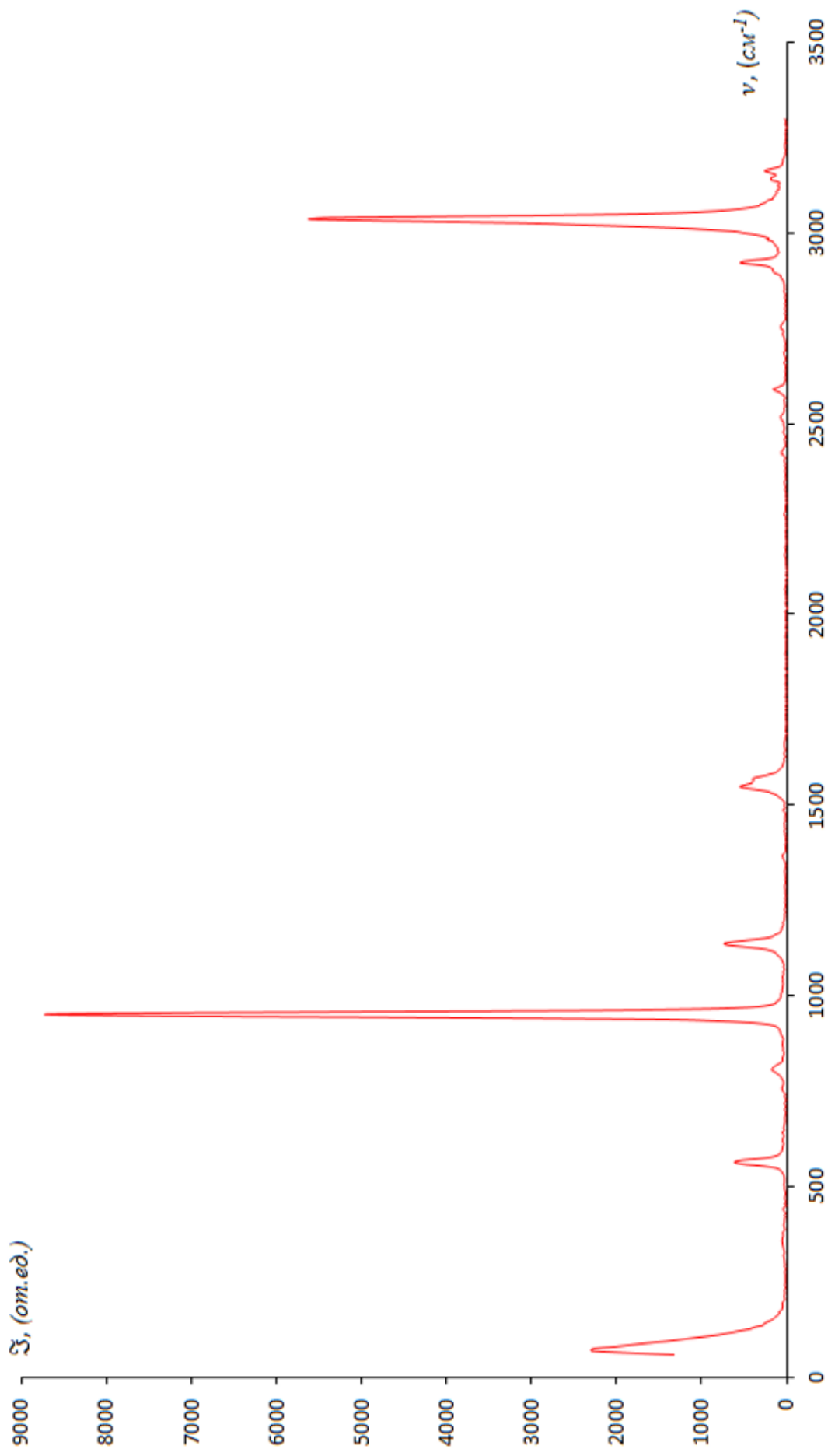


Рис.5.1.3. Спектр КРС для бензола.

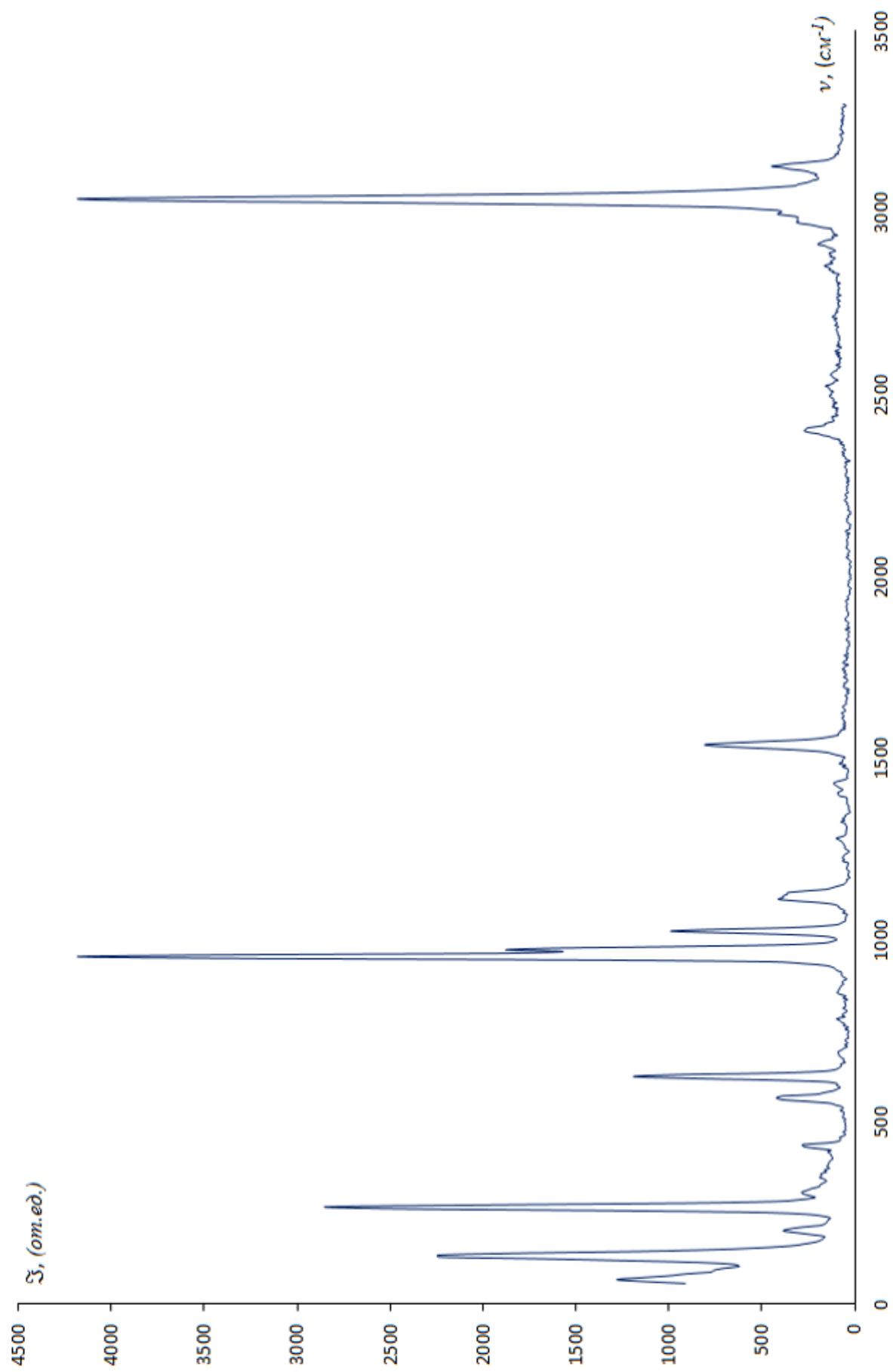


Рис.5.1.4. Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для бромбензола.

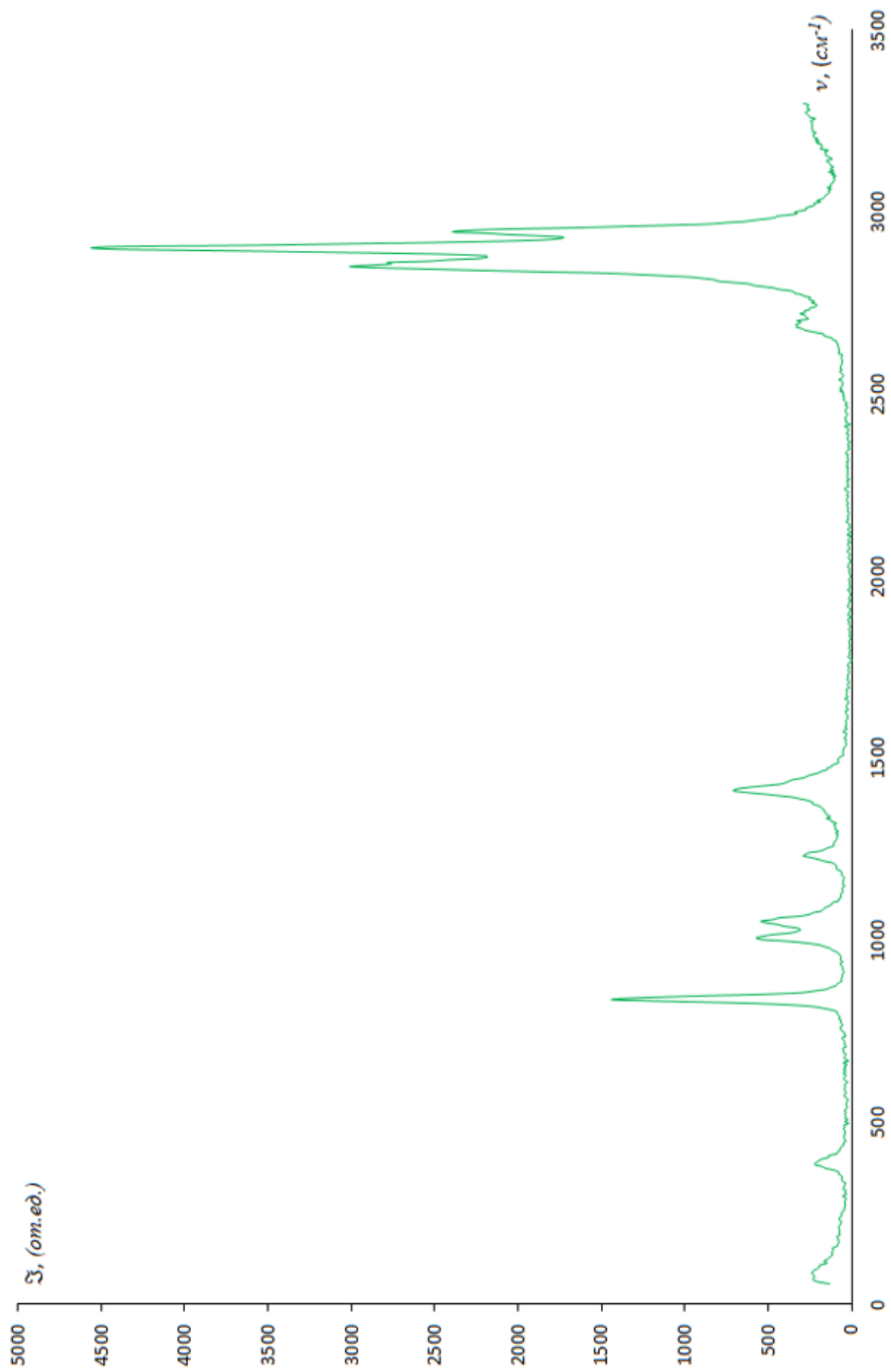


Рис.5.1.5. Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для этанола

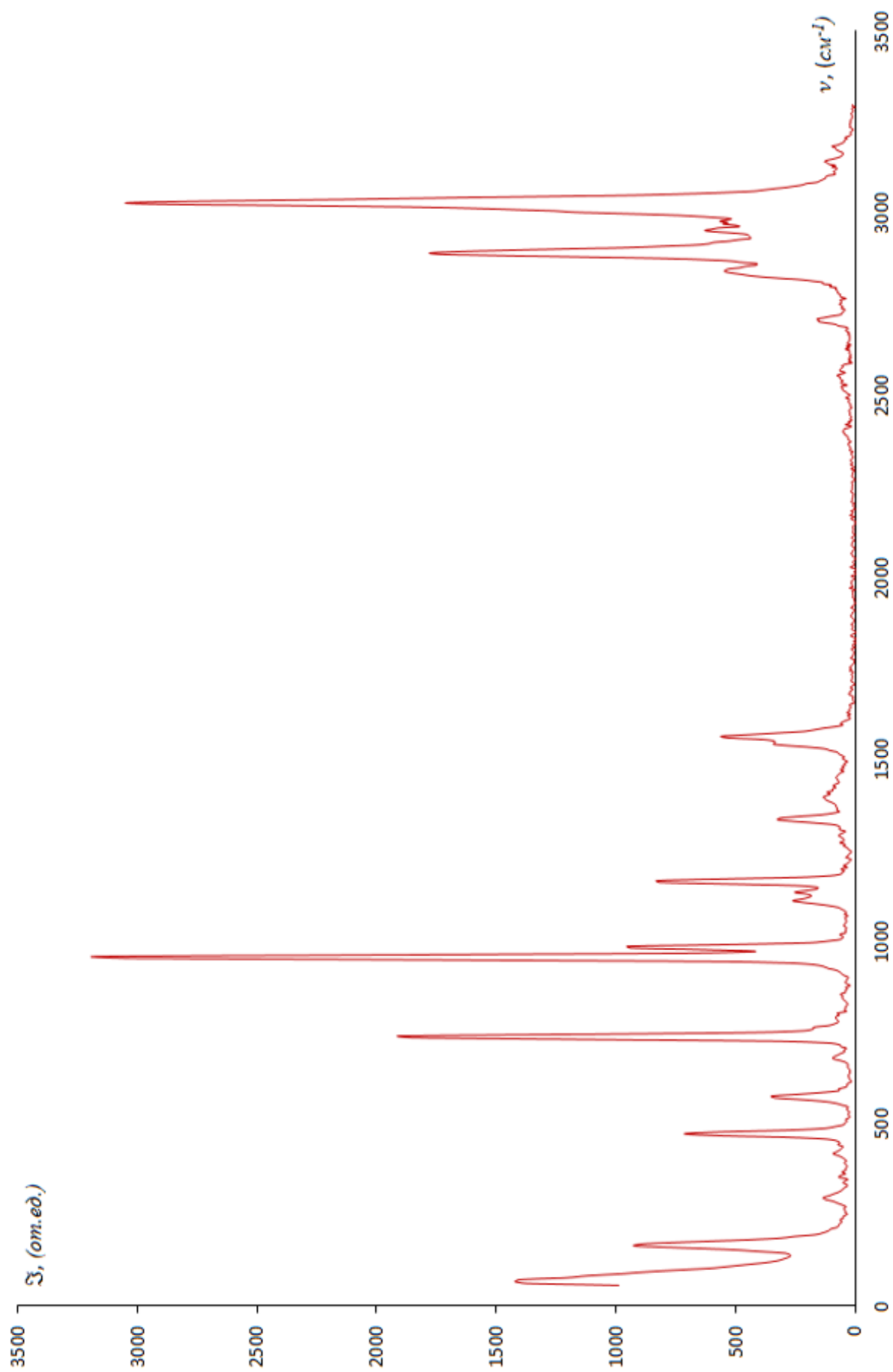


Рис.5.1.6. Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для толуола.

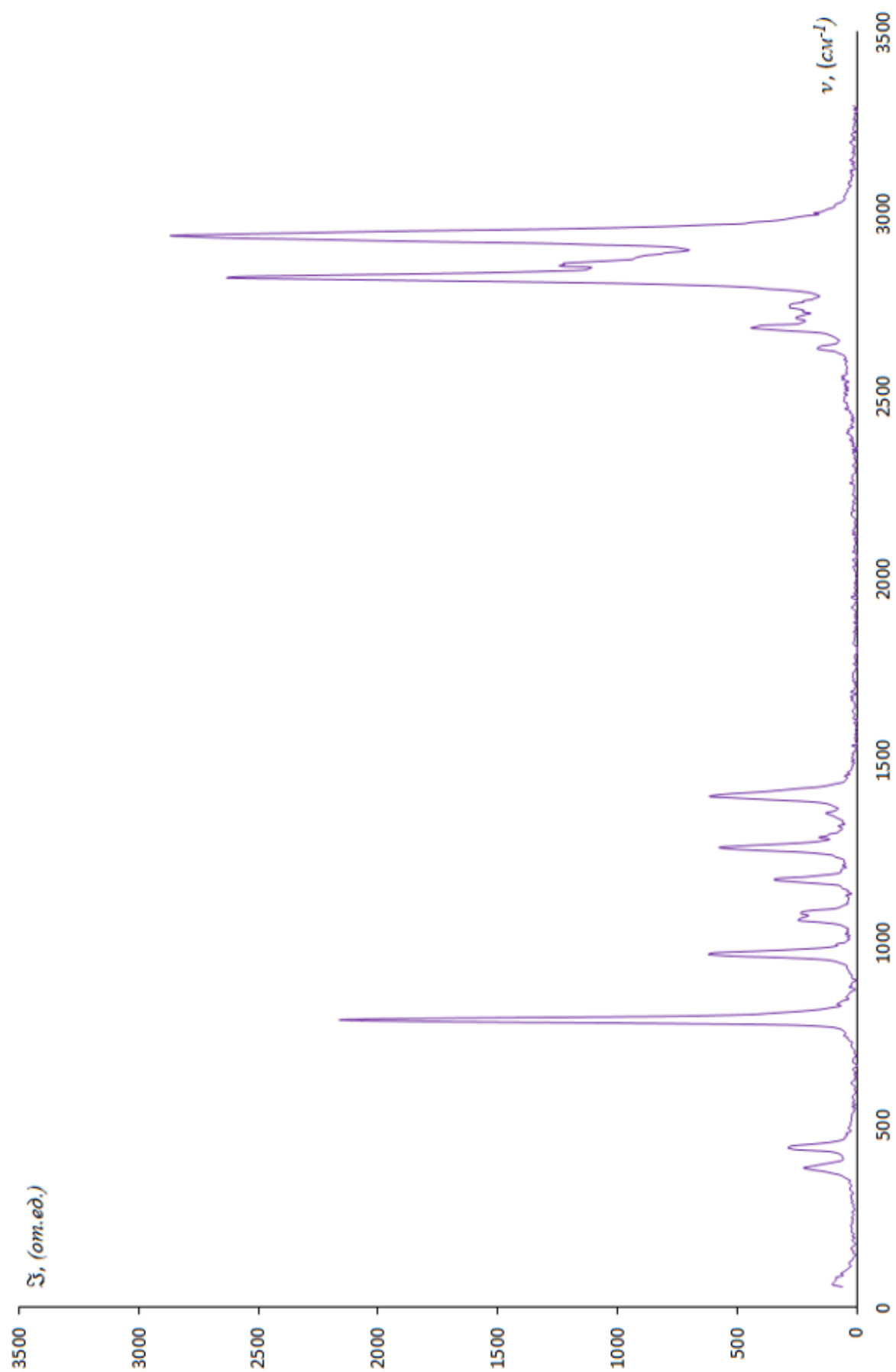


Рис.5.1.7. Спектр КРС для диоксана.

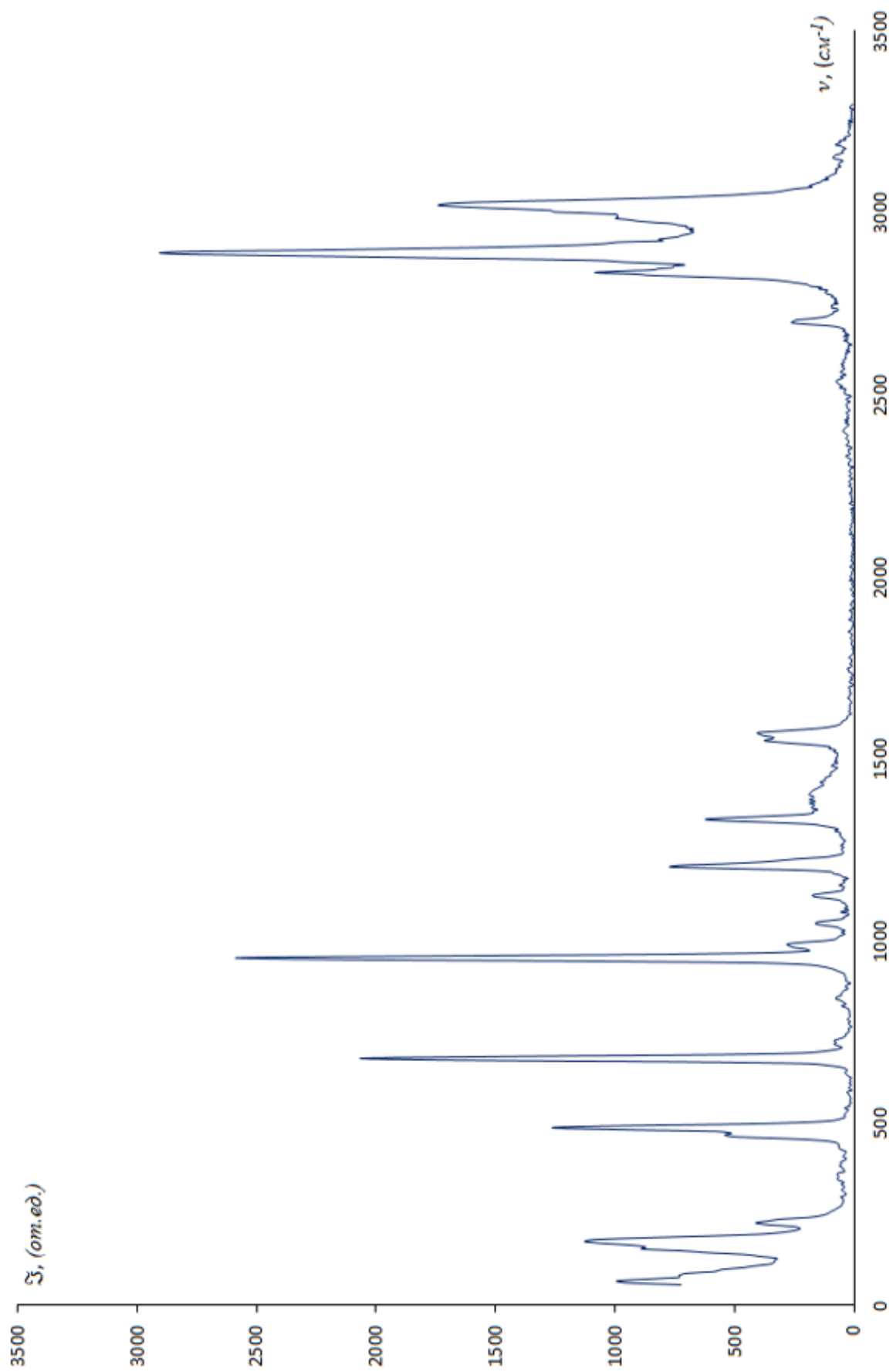


Рис.5.1.8. Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для м-ксилола.

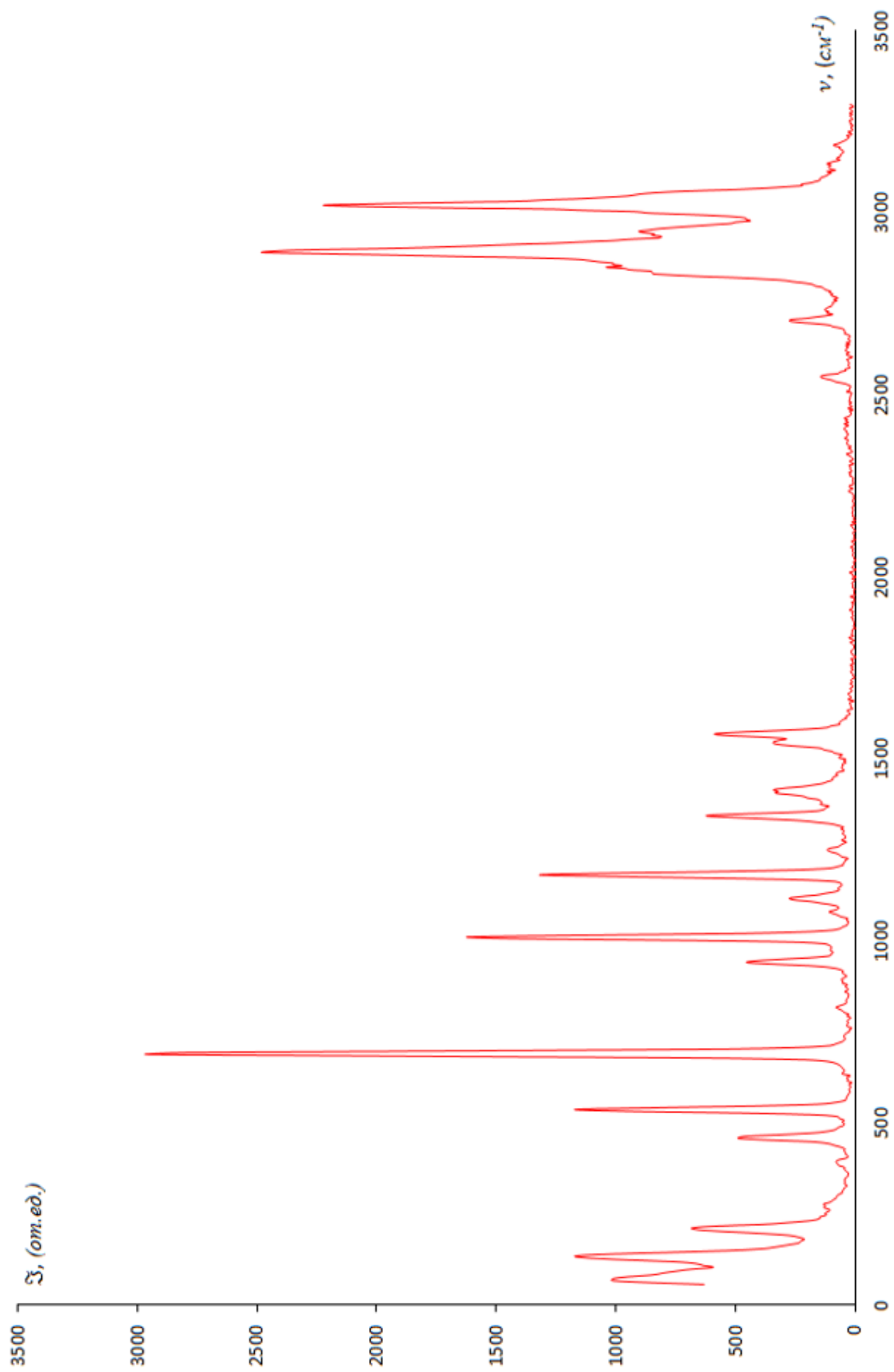


Рис.5.1.9. Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для о-ксилола.

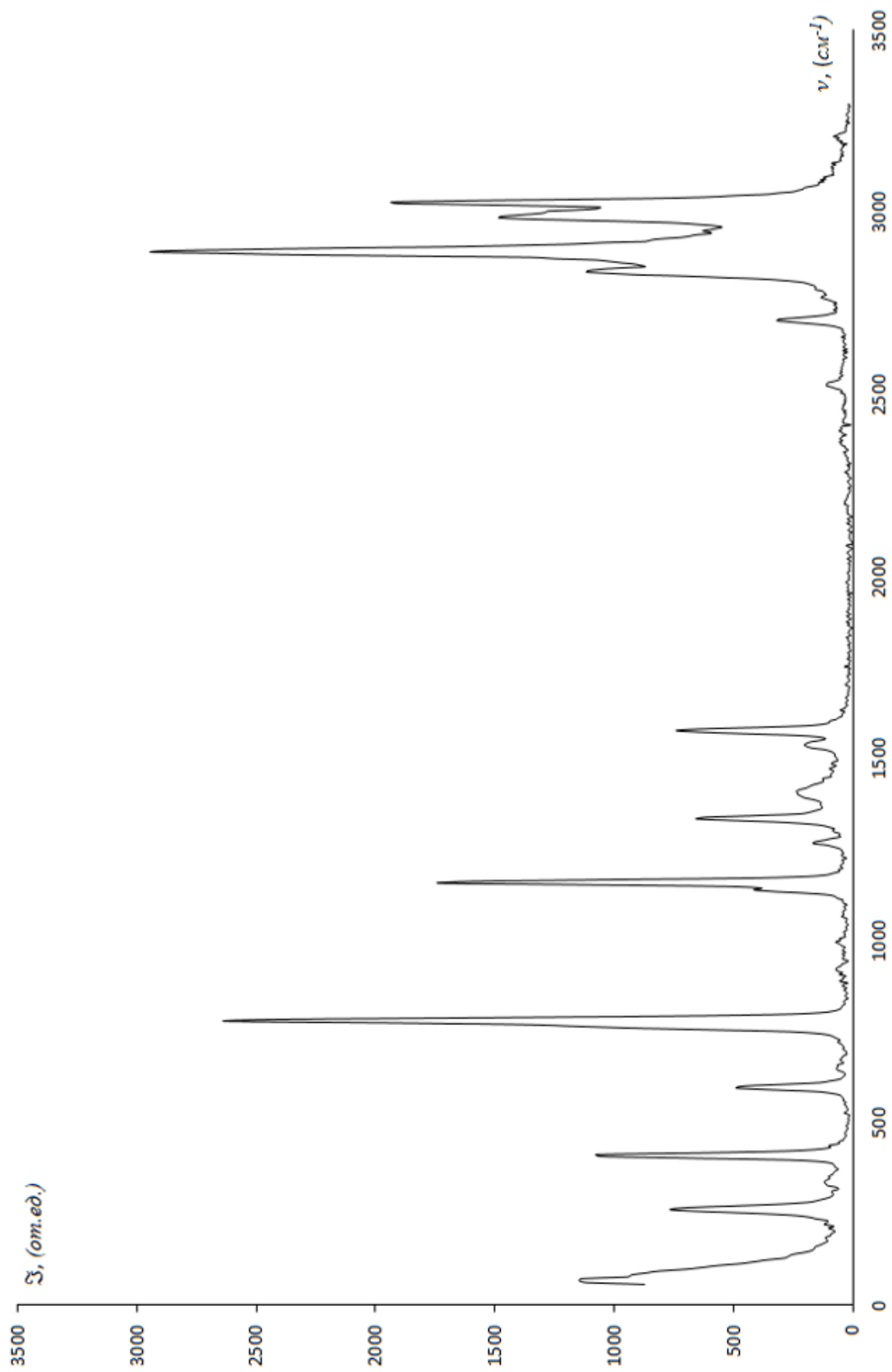


Рис.5.1.10. Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для п-ксилола.

Импульсные пикосекундные лазерные исследования показывают, что время энергетической релаксации внутримолекулярных колебаний в большинстве жидкостей почти на два порядка превышает время колебательной релаксации.

В большинстве изученных к настоящему времени жидкостей фазовая релаксация является доминирующим механизмом колебательной релаксации. Резонансный обмен энергией может давать существенный вклад в форму контуров полос в чистых жидкостях с достаточно сильными межмолекулярными взаимодействиями. Его проявление в колебательных спектрах жидкостей изучалось во многих теоретических и экспериментальных работах [1,2]. Было установлено, что резонансный перенос энергии, помимо уширения контуров полос в жидкостях с сильными межмолекулярными взаимодействиями, должен вызвать несовпадение положения максимумов полос одного того же колебания в спектре изотропного и анизотропного КРС. Частота максимума полосы в анизотропном спектре $\nu_{\text{аниз}}$ должна быть выше, чем в изотропном $\nu_{\text{из}}$, а разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{аниз}} - \nu_{\text{из}}$ – положительна. Этот эффект несовпадения был обнаружен во многих жидкостях, и стало общепринятым объяснить его проявлением резонансного обмена энергией. Наблюдаемая экспериментальная величина $\Delta\nu$ обычно не превышает нескольких сантиметров в минус первой степени.

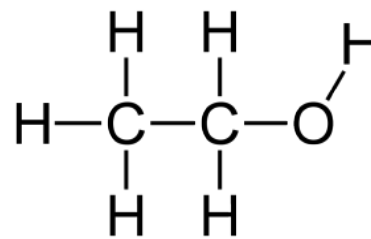
Согласно нашим экспериментальным данным в чистом бромбензоле полосы КРС спектров колебаний $C - Br$, $C - H$ для толуола, $C - H$ для орта-, мета-, параксилолов, $C - O$ для диоксана и этанола сложные. Для бромбензола можно приближенно выделить четыре интенсивные линии с частотами 177 см^{-1} , 310 см^{-1} , 998 см^{-1} и 3077 см^{-1} . Наиболее интенсивная линия 3077 см^{-1} , на фоне которой лежит линия 3142 см^{-1} сравнительно небольшой интенсивности. Это указывает, что, несмотря на то, что все эти линии принадлежат одному и тому же колебанию $C = H$, коэффициенты деполяризации их разные. При сопоставлении спектров соединений, обладающих общими структурными признаками, выяснилось, что, в ряде случаев, наряду с частотами, сохраняют свое значение при переходе от одной молекулы к другой и другие параметры линий – интенсивность, ширина и степень деполяризации.

Наши результаты показали, что далеко не всякое разветвление или другая особенность строения молекул, повторяющиеся в ряде близких соединений, приводит к появлению в их спектрах характеристических линий. Лишь некоторые специфические группы атомов или связей (в ряде случаев отдельные атомы и связи) обладают в спектрах КРС характеристическими линиями.

Особая роль характеристических структурных элементов обусловлена тем, что представляют собой те структурные единицы молекул, которые реально проявляются в колебаниях и через колебания – в спектрах КРС.

Установление характеристических структурных элементов некоторой группы соединений представляет собой важный этап работы по выявлению связи между спектрами КРС и структурой молекул.

Хорошим примером характеристического структурного элемента является комплекс вида, часто встречающийся в молекулах этанола и других углеводородов.



Спектры углеводородов, обладающих подобным комплексом, имеют некоторые характерные особенности. Так, например, в случае этанола, обладающего четырьмя атомами водорода, можно отметить следующие особенности спектров КРС по сравнению с другими углеводородами:

- линии, принадлежащие валентным полностью симметричным колебаниям, смещены в области меньших частот и располагаются в узком интервале $880-1400\text{ см}^{-1}$;

- в спектрах имеются характеристические линии четырех атомов водорода в области 2937 см^{-1} ;

- наблюдается некоторое характерное смещение частот линий в области валентных колебаний CH .

Если в исследуемой молекуле имеется несколько одинаковых характеристических структурных элементов, то частоты принадлежащих им характеристических линий во многих случаях совпадают. Вследствие этого интенсивности соответствующих линий пропорциональны числу подобных структурных элементов. Данное явление хорошо иллюстрируется на примере линий, принадлежащих валентным колебаниям группы CH_3 ксилолов (рис. 5.1.8-5.1.10). Другим примером аддитивности интенсивностей может служить спектр толуола, обладающего двумя связями $C=C$.

В спектре этого соединения интенсивность линии 1210 см^{-1} равна 508 отн.ед., тогда как в спектрах диоксана, имеющих одну связь $C=C$, интенсивность соответствующих линий равна 152.

Если при изменениях молекулы колебания основного характеристического структурного элемента нарушаются, то линии других характеристических элементов проявляются в спектре более отчетливо. Подобные изменения наблюдаются в спектрах модификации ксилолов, где колебания кольца при некоторых типах замещения нарушаются, и тогда в спектрах появляются линии других структурных элементов (рис. 5.1.8-5.1.10).

Выявление характеристических структурных элементов с присущей им совокупностью характеристических линий представляет первый шаг на пути установления корреляции между спектрами КРС и строением молекул. Вторым шагом является изучение закономерностей вращательного качания отдельных атомных групп в сложных молекулах. Принимая во внимание большую принципиальную и практическую важность изучения вращательных качаний, проводили экспериментальное и теоретическое исследование спектров низких частот для широкого класса жидкостей.

Вращательные качания отдельных атомных групп в сложных молекулах проявляются в низкочастотной области колебательных спектров.

В спектрах низких частот метилзамещенных ксилолов было обнаружено значительное количество линий (рис.5.1.8-5.1.10.). Согласно структурной формуле кроме вращательных качаний группы CH_3 (205 см^{-1} , 226 см^{-1} , 276 см^{-1} для метаксилола; 179 см^{-1} , 255 см^{-1} , 436 см^{-1} - для ортоксилола; 310 см^{-1} , 384 см^{-1} , 457 см^{-1} - для параксилола) в спектре могут наблюдаться деформационные колебания. Отнесение линий в спектрах КРС модификаций ксилолов к вращательным качаниям затруднено тем, что спектр низких частот этих жидкостей богат линиями. Это означает, что, наряду с вращательными качаниями, наблюдаются деформационные колебания. Если для молекул, содержащих более тяжелые группы, обычно к линиям вращательных качаний относят линии, лежащие в самой низкочастотной области спектра, в случае вращательных качаний метильных групп соответствующие линии могут лежать в сравнительно широкой спектральной области, начиная от крыла рэлеевской линии до 500 см^{-1} . Это вызвано тем, что момент инерции метильной группы небольшой. Рассматривая экспериментальный материал видно, что трудно выделить определенную группу линий исследованных веществ по какому-либо отличительным признакам. Линии, наблюдавшиеся в низкочастотной области, имеют различные ширины и интенсивности.

Интерпретация наблюдавшихся линий, в частности, отнесение некоторых из линий к вращательным качаниям, без специального теоретического анализа затруднительна. Поэтому мы провели расчет частот вращательных качаний метильных групп в исследованных веществах. Как уже было указано в литературном обзоре, если известна высота потенциального барьера вращательных качаний, соответствующую частоту довольно легко найти. Сравнивая расчётные значения частот с наблюдаемыми в эксперименте, можно отнести некоторые частоты к вращательным качаниям. К сожалению, для метилзамещенных ксилолов нет надежных данных о высотах потенциального барьера вращательных качаний. В связи с этим была предпринята попытка теоретического расчета потенциальных барьеров и соответствующих частот вращательных качаний метилзамещенных ксилолов.

Кроме работ, в которых авторы пытаются найти высоты потенциальных барьеров из общих физических соображений, имеются работы, в которых предложены простые полуэмпирические методы для расчета потенциальных барьеров.

В основе полуэмпирических методов расчета лежит предположение, что высота потенциального барьера равна разности энергий отталкивания между обеими вращающимися частями молекул в положениях с наименьшим и наибольшим отталкиванием. Имеется несколько методов полуэмпирических расчетов барьеров [3,4]. Авторы [4] предложили следующую более общую формулу для потенциального взаимодействия:

$$U = \sum_{i,j} \left(\frac{k_{ji}}{r_{ij}^p} + \frac{h_{ij}}{r_{ij}^s} \right) \quad (5.1.1.)$$

В этом выражении первый член описывает силы отталкивания, а второй член – другие взаимодействия.

Мы применили полуэмпирический метод [3] для расчета потенциальных барьеров, однако этот метод был нами существенно изменен путем квантово-химических расчетов с целью распространения его на более сложные молекулы. В модификациях ксилола существует два типа взаимодействий, играющих роль в расчетах подобного рода – взаимодействие химически несвязанных атомов $H \cdots H$ и $C \cdots H$. Автор [3], рассматривая молекулы, где имеются взаимодействия $H \cdots H$ и $C \cdots H$, а других взаимодействий несвязанных атомов не существует, необоснованно отказался, как нам кажется, от рассмотрения взаимодействия между не сильно удаленными друг от друга атомами водорода. С целью проверки этой идеи мы провели расчет потенциальных барьеров с использованием предложенного Магнаско [3] потенциала отталкивания для ряда молекул, в которых имеются только взаимодействия $H \cdots H$ и $C \cdots H$. Были выбраны молекулы, имеющие надежно определенные значения барьеров из микроволновых данных. Для избранных молекул имелись также точные структурные данные (длина связей и углы), определенные методами квантово-химических расчетов.

Последний момент является весьма важным из-за резкого изменения значений потенциала при изменении межатомного расстояния. Это обстоятельство следует подчеркнуть, так как вычисленное значение барьера является разностью двух больших чисел: энергий отталкивания в положениях с наименьшим и наибольшим отталкиванием между группами.

Наш расчет показал, что применение для молекул пара, орто, метаксилола функции отталкивания между атомами водорода из работы [4]

$$U = 950,5 \exp(-1,98r) - 1995 \exp(-3,76r)$$

без учета взаимодействий других атомов в большинстве случаев даёт удовлетворительное совпадение с экспериментом, где r - расстояние в ангстремах между атомами водорода. Полученные результаты расчета потенциальных барьеров названных веществ и значения частот вместе с данными эксперимента представлены в таблице 5.2.1.

Таблица 5.2.1

Вещество	U , кал/моль (расчет)	ν , см ⁻¹	
		расчет	эксперимент
Параксиллол	4000	291	310
Ортоксиллол	4000	163	179
Метаксиллол	4000	212	205

Следует подчеркнуть, что значения частот сравнительно малочувствительны к изменению значений высоты потенциальных барьеров. Это видно из связи между высотой потенциального барьера U и частотой вращательных качаний ν в случае больших значений U (случай гармонического приближения).

В этом случае связь между высотой потенциального барьера U и частотой вращательных качаний ν принимает особенно простой вид:

$$\nu = \frac{3}{2\pi c} \sqrt{\frac{U}{2}} \quad (5.1.2)$$

Как видно из вышеуказанных формул, для расчетов необходимо знать приведенный момент инерции $I_{пр}$ для вращательных качаний. В случае, когда у нас имеется молекула вращающейся группы типа симметричного волчка, выражение для приведенного момента инерции согласно [5] будет

$$I_{пр} = \mathfrak{I}_{\varphi} \left(1 - I_{\varphi} \sum_i \frac{K_i^2}{I_i} \right), \quad (5.1.3)$$

где $i - 1,2,3$; I_i – главные моменты инерции всей молекулы; K_i - направляющие косинусы углов, образованных осью волчка с главными осями инерции; I_{φ} - момент инерции волчка относительно оси вращения. Вопрос о приведенном моменте инерции вращательных качаний при наличии нескольких симметричных вращающихся групп рассмотрен в работе [6].

Точность формулы (5.1.3) оказалась настолько высокой, что подобное выражение для приведенного момента инерции применяется также для обработки микроволновых спектров [7]. Как уже было отмечено, частоты вращательных качаний приблизительно пропорциональны квадратному корню из высот потенциальных барьеров $\nu \sim \sqrt{U}$ (см. формулу 5.1.2). Чтобы установить, какую ошибку вносит неточность определения высоты потенциального барьера для нашего случая в значения частот, мы произвели соответствующие вычисления для параксилола. Оказалось, что изменение высоты потенциального барьера параксилола на 100 кал/моль вызывает изменение частоты вращательного качания метильной группы на 30 см^{-1} . По нашим оценкам, точность определения барьеров даже несколько выше и ошибка не превышает $\pm 25 \text{ см}^{-1}$. Из таблицы 5.2.1 видно, что рассчитанные и экспериментальные значения частот находятся в удовлетворительном согласии. В случае метаксилола вращательному качанию могут соответствовать частота 205 или 226 см^{-1} , так как рассчитанное значение частоты равно 212 см^{-1} . Расчет барьеров для параксилола, ортоксилола и метаксилола даёт одинаковые значения барьера из-за того, что метильные группы находятся далеко друг от друга и их атомы водорода не взаимодействуют. Найденные частоты вращательных качаний для этих веществ должны лежать приближенно в одной области.

Таким образом, вычисление значений частот вращательных качаний позволяет однозначно интерпретировать ряд линий в спектрах низких частот метилзамещенных ксилолов. Остальные не рассмотренные нами линии в данной области можно, по-видимому, отнести к деформационным колебаниям этих молекул.

Линии, соответствующие согласно нашему расчету вращательным качаниям метильных групп, в большей части слабые (см. рис. 5.1.1 и 5.1.2). Однако среди других линий также много слабых и широких, поэтому отнести эти линии к вращательным качаниям можно только благодаря расчету частот.

В этом разделе также представлены результаты исследований частотного смещения полосы КРС в растворах толуол + этанол, бензол + диоксан и бензол + этанол в широком интервале концентраций [8].

На рис.5.1.11 приведены полосы КРС толуола в чистой жидкости и в растворе с этанолом; на рис. 5.1.12 приведены полосы КРС диоксана и в растворе с бензолом; на рис 5.1.13 приведены полосы КРС этанола с бензолом. Спектры оказались сложными и сильно меняющимися с концентрацией смеси. Результаты экспериментальных исследований частотного смещения $\Delta\nu$ КРС для полосы толуола 2941 см⁻¹, для диоксана 2941,59 см⁻¹ и для этанола показывают, что во всем исследованном нами интервале концентраций в пределах экспериментальных ошибок наблюдается линейная зависимость величины $\Delta\nu$ от концентраций (рис. 5.1.14).

Анализ рис. 5.1.14 показывает, что разбавление растворителя приводит к сильному уширению линии КРС. Например, при содержании толуола в смеси 0,8 м.д. ширина этой полосы почти в полтора раза больше ширины полосы чистого этанола.

Во всех вышеуказанных растворителях значительные по величине межмолекулярные взаимодействия направленного характера приводят к образованию относительно устойчивых молекулярных ассоциатов.

Ассоциация молекул этих растворителей появляется в сложной структуре полос, обусловленных колебаниями атомов, через которые преимущественно осуществляется взаимодействие.

Полосы этих колебаний имеют сложную структуру, обусловленную многообразием образующихся в жидкости типов ассоциатов, каждому из которых присуще свое возмущение частоты колебаний межмолекулярным взаимодействием.

В исследованных растворителях – это полосы полносимметричных валентных колебаний наиболее полярной связи.

В исследованных растворителях, помимо мономерного состояния молекулы, могут образовываться циклические и цепочные димеры. Наши экспериментальные результаты показывают, что разбавление $C_6H_5(CH_3)$ в C_2H_6O , $C_4H_8O_2$ в C_6H_6 , C_2H_6O в C_6H_6 приводит к сильному уменьшению интенсивности трех высокочастотных линий $C-H$ колебаний (рис. 5.1.11-5.1.13). Это новые возможные связи с димерным образованием молекул в растворе.

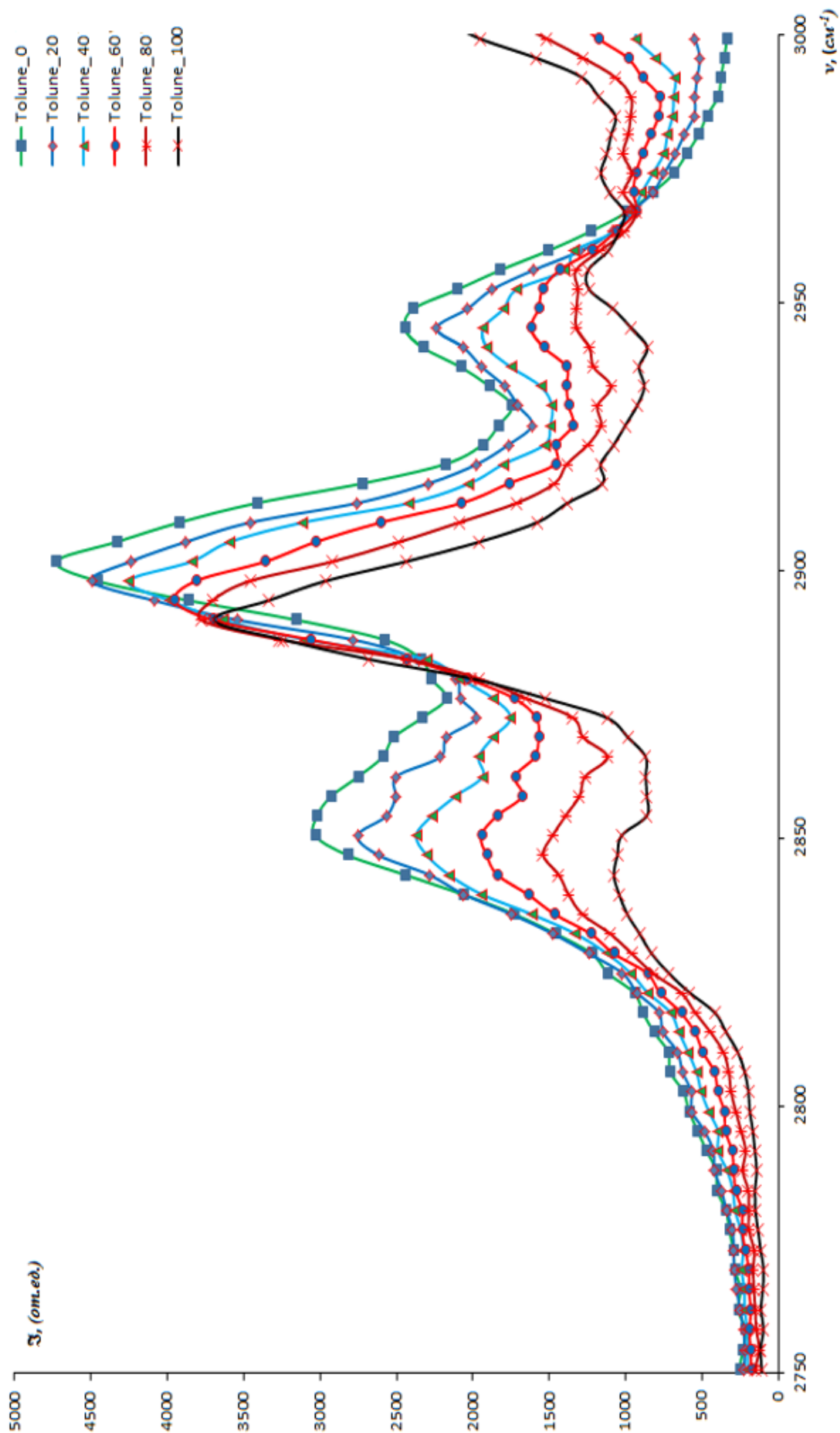


Рис.5.1.11. Полосы КРС толуола в растворе с этанолом.

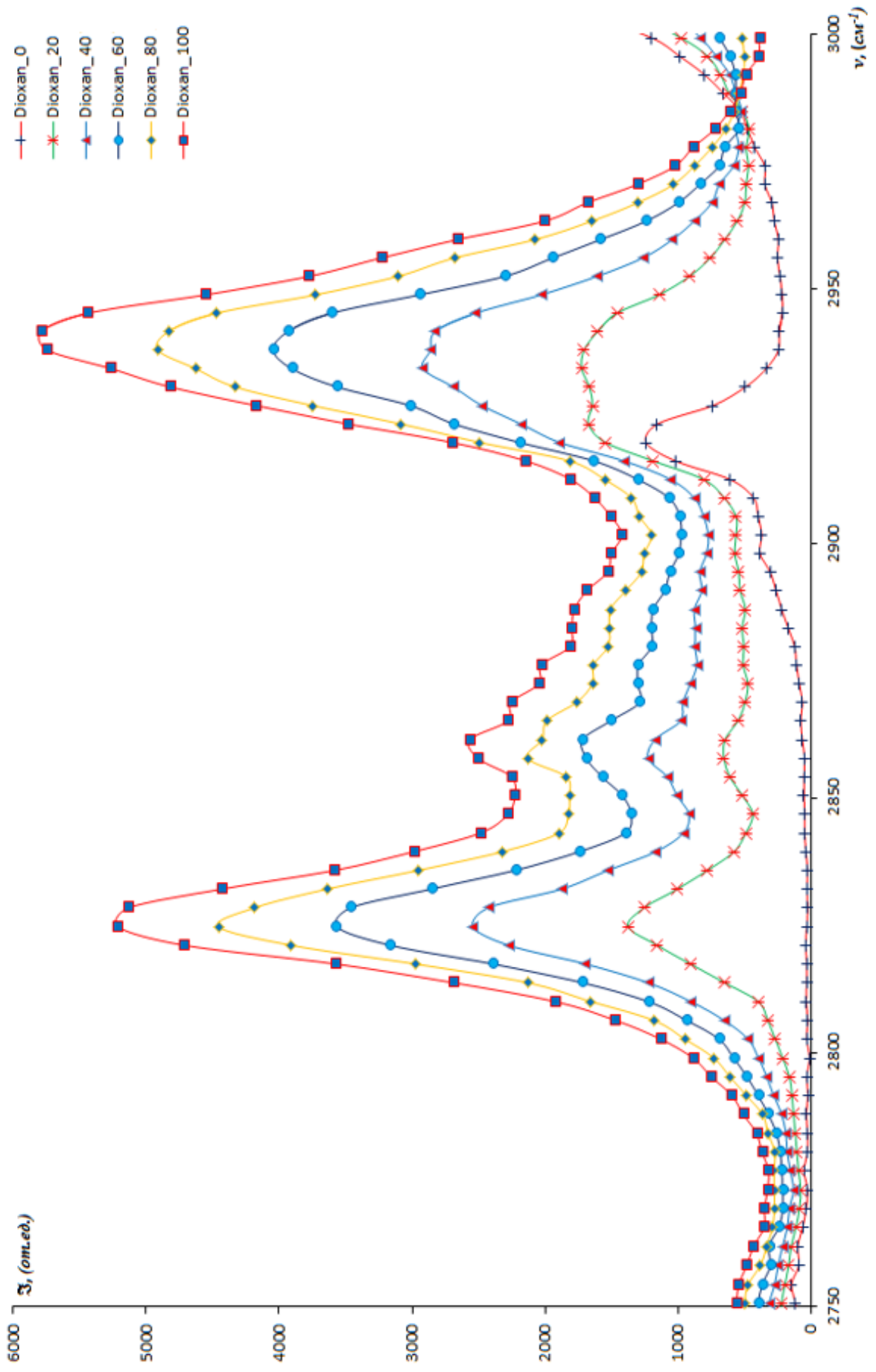


Рис. 5.1.12. Полосы КРС диоксана в растворе с бензолом.

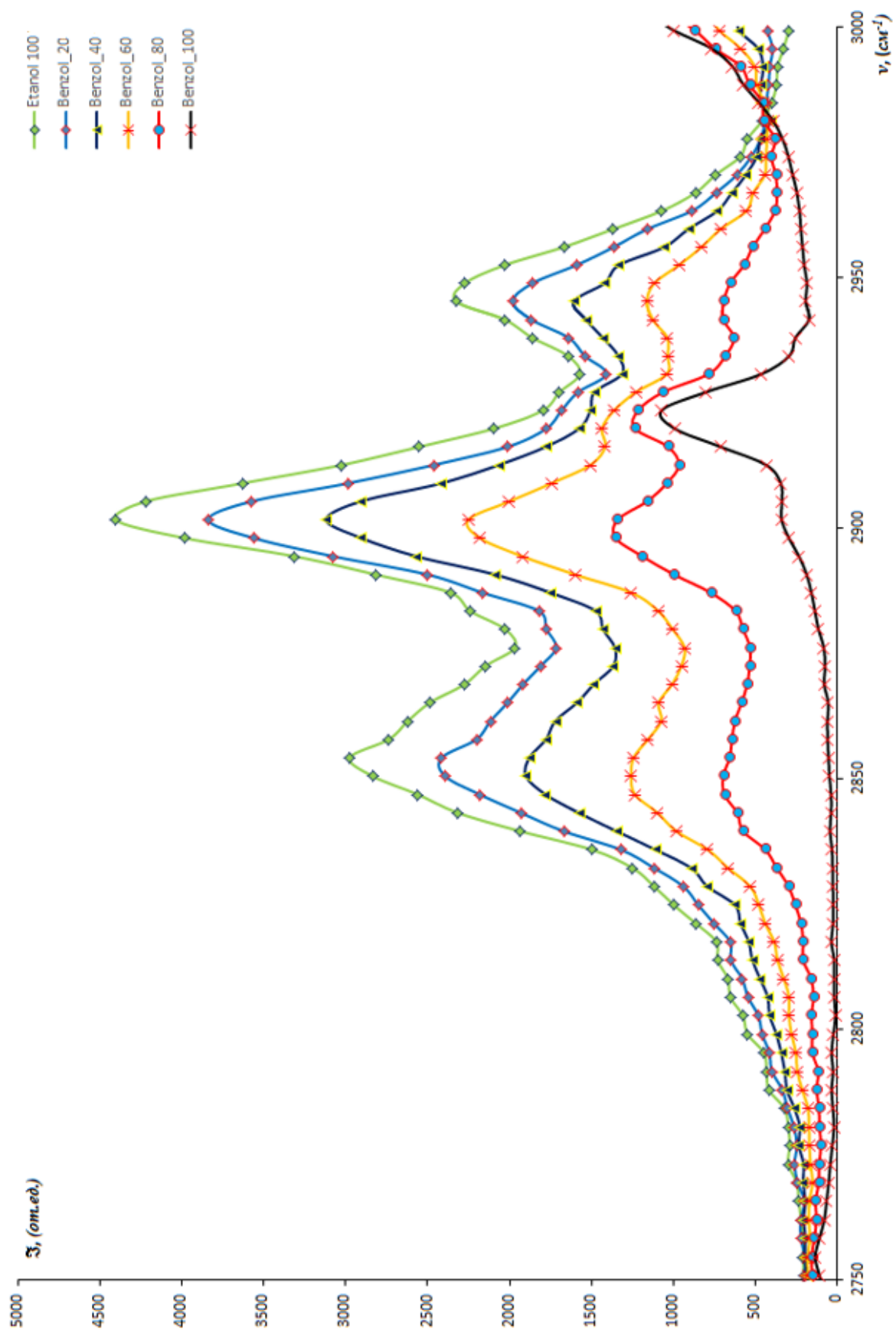


Рис 5.1.1.13. Полосы КРС бензола в растворе с этанолом.

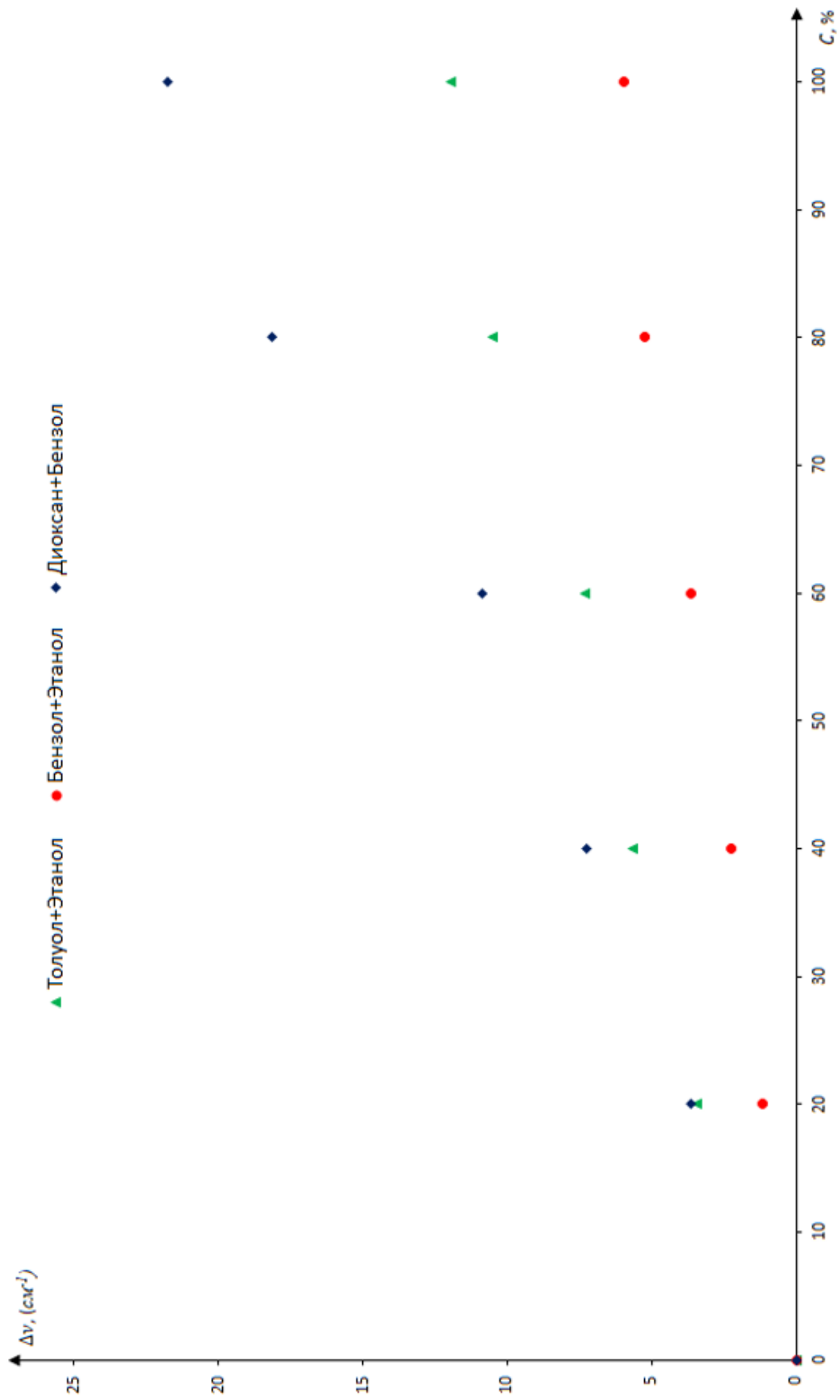


Рис.5.1.14. Зависимость смещения полосы КРС при различных концентрациях (содержание в % по объему).

Было установлено, что резонансный перенос энергии, помимо уширения контуров полос в жидкостях с сильными межмолекулярными взаимодействиями, должен вызывать несовпадение положения максимумов полос одного и того же колебания в спектре концентрационного комбинационного рассеяния. Этот эффект несовпадения частот максимума полосы КРС в растворах этанол+толуол и этанол+диоксан ($\Delta\nu$ -отрицательна), а для бензол+диоксан ($\Delta\nu$ -положительна) связаны механизмом резонансного обмена энергией.

Теоретическая интенсивность линий КРС должна быть пропорциональна числу рассеивающих молекул и, следовательно, их концентрации в рассеивающем объеме. Таким образом, следует ожидать линейной зависимости интенсивности линий от концентрации (рис. 5.1.14). Однако эта простая связь в большей или меньшей степени нарушается вследствие зависимости рассеивающей способности от межмолекулярных сил (например, при сильной полярности, при водородной связи и т.д.).

Анализ квантово – химических расчетов частот нормальных колебаний исследованных комплексов показал, что для всех конфигураций вычисленные смещения частот колебаний зависят от природы межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, результаты концентрационных исследований частотного смещения полосы КРС позволяют выявить характер межмолекулярного взаимодействия и поведения величины $\Delta\nu$ при фиксированной концентрации раствора.

§5.2. Результаты экспериментальных исследований спектра комбинационного рассеяния света и квантово – химические расчеты молекул в углеродсодержащих жидкостях

Квантовая механика позволяет дать объяснение экспериментальным данным органических соединений и предсказать возможные межмолекулярные взаимодействия. Благодаря быстрому развитию компьютерных технологий и квантовой химии были разработаны эффективные неэмпирические методы расчета молекулярных орбиталей, которые можно использовать для изучения параметров ММВ многоатомных молекул, представляющих интерес не только для органической химии, но даже для физики.

Установить происхождение спектральных линий и связать их с характеристиками ММВ исследуемых соединений может быть достигнуто достаточно полным использованием потенциальных возможностей молекулярной спектроскопии, в том числе КРС.

На основе чисто эмпирических корреляций можно получить полезную информацию о происхождении линий, о строении и межмолекулярных взаимодействиях молекул.

На представлениях о взаимодействии ядер и электронов основываются методы квантовой химии, которые, так или иначе, позволили перейти к более

обоснованным расчетам частот и интенсивностей линий со значительным ограничением элементов эмпиризма.

В этом разделе мы приведем экспериментальные результаты КРС, полученные на лазерном сканирующем конфокальном микроскопе (рис.2.1.5), и сопоставим эти данные с расчетами неэмпирических квантово-химических методов, т.е. полуэмпирическим пакетом программ ORCA, который представляет собой программный пакет *ab initio* (из первых основополагающих принципов) для квантовой химии, содержащий современные методы расчетов электронной структуры, включая теорию функциональной плотности (DFT), многомерное возмущение, связанный кластер, многорежимные методы и полуэмпирические методы квантовой химии (SCF-MO). Эта программа основана на методе Хартри-Фока (HF), в котором можно определить параметры межмолекулярного взаимодействия. Мы пользовались HF/6-31G**, которая основана на приближении Хартри-Фока и работает значительно лучше, чем остальные такие модели, как HF/STO-3G [9].

На рис. 5.2.1 приведена спектральная зависимость интенсивности контуров линии КРС от частоты для исследованных жидкостей, полученная в лазерном рамановском спектрометре STR250 с конфокальной микроскопией и спектры, рассчитанные неэмпирическими квантово-химическими методами HF/6-31G** на базе полуэмпирического пакета программ ORCA.

Интенсивность линий КРС, т.е. зависимость интенсивности от частоты возбуждающего света, можно вычислить с использованием классической, полуклассической или квантовой теории [10,11]. Для проведения этих расчетов необходимо знать величины многие параметры ММВ, которые не удается получить из эксперимента, но многие параметры молекул можно вычислить с помощью квантово-химических методов расчета.

С точки зрения физиков–органиков, самостоятельный интерес представляют геометрические данные органических соединений, который дает возможность вычисления теплоты образования, тепловых эффектов и энергий активации реакций. Кроме того, знание геометрии позволяет получить интересную информацию об их строении и ММВ молекул. Исходя из этого, возникает вопрос о методе вычисления геометрии многоатомных молекул квантово-химических расчетов, которые повсеместно применяются для сопоставления экспериментальных данных.

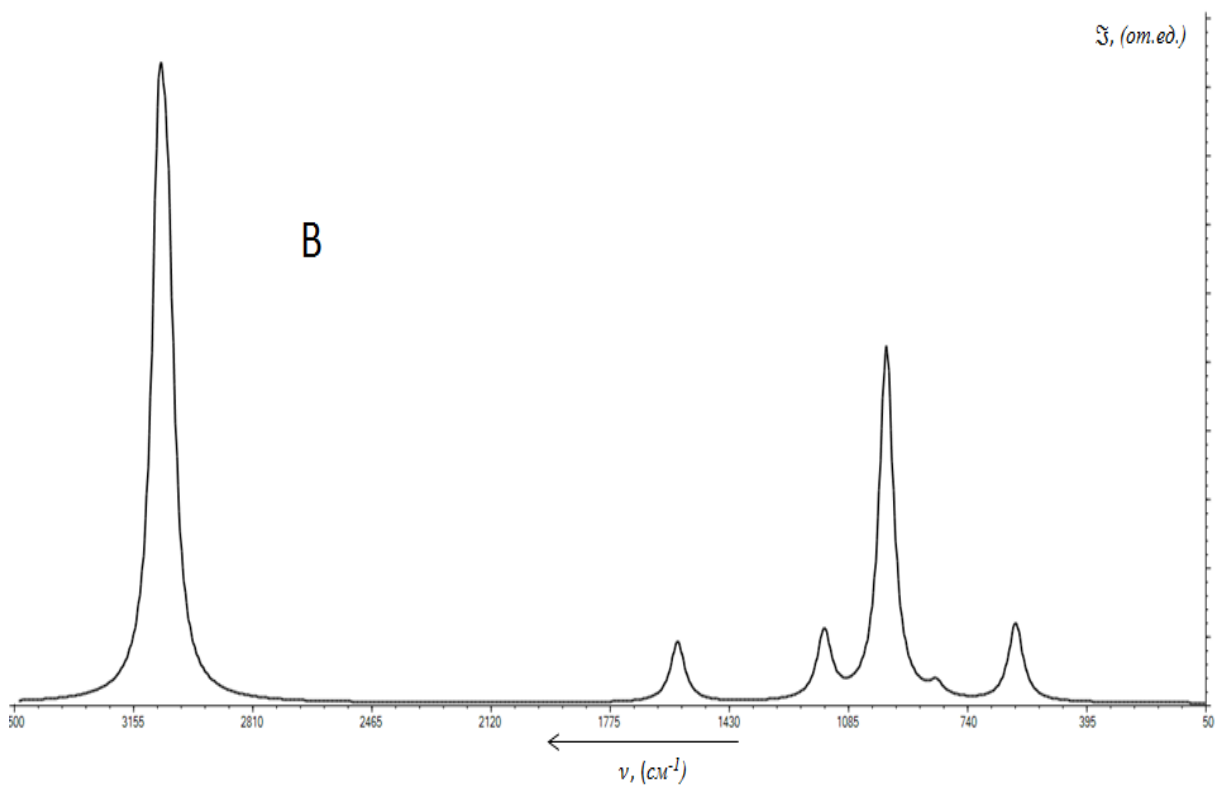
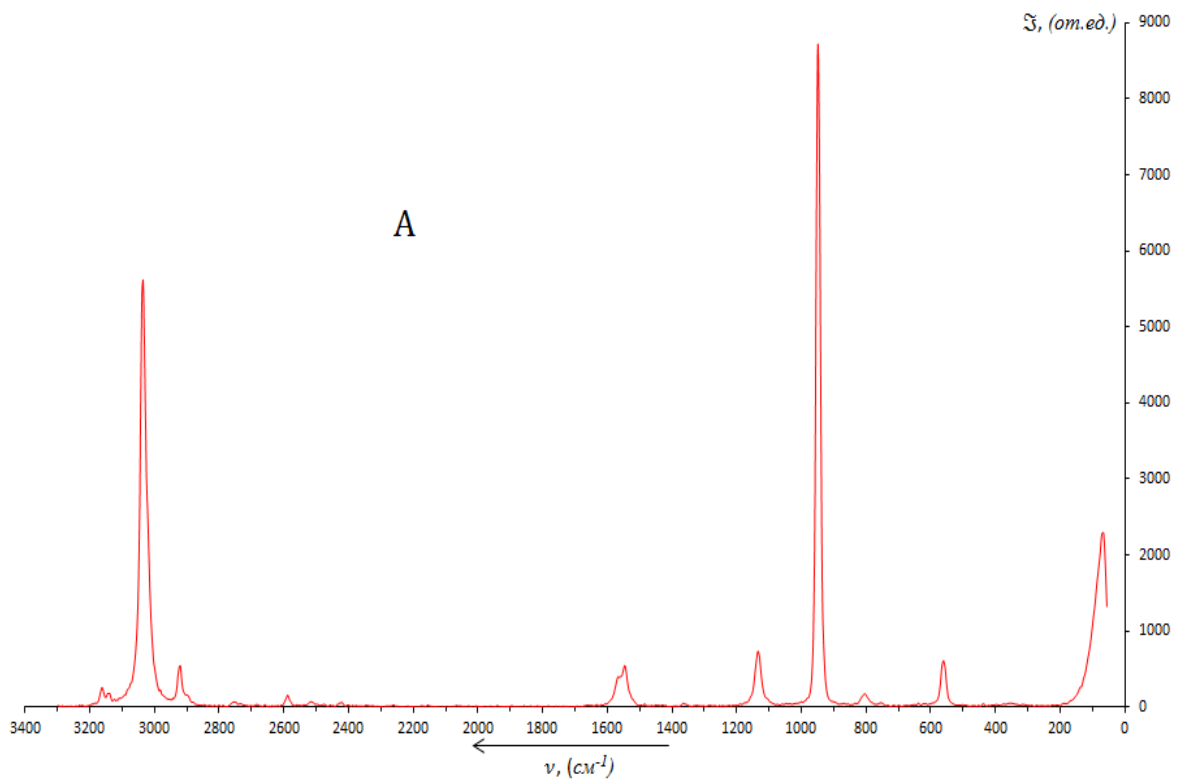


Рис.5.2.1. а) Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для молекул бензола. А – эксперимент, В - квантово-химический расчёт.

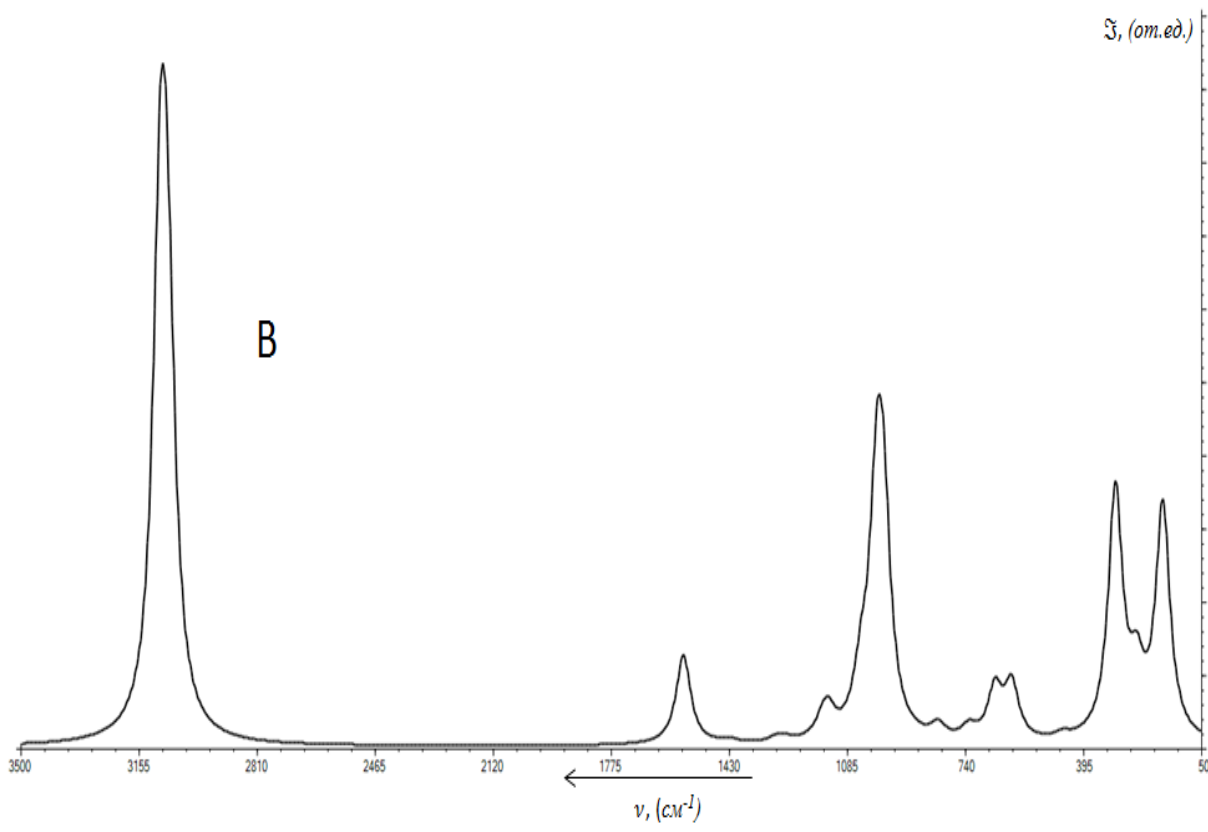
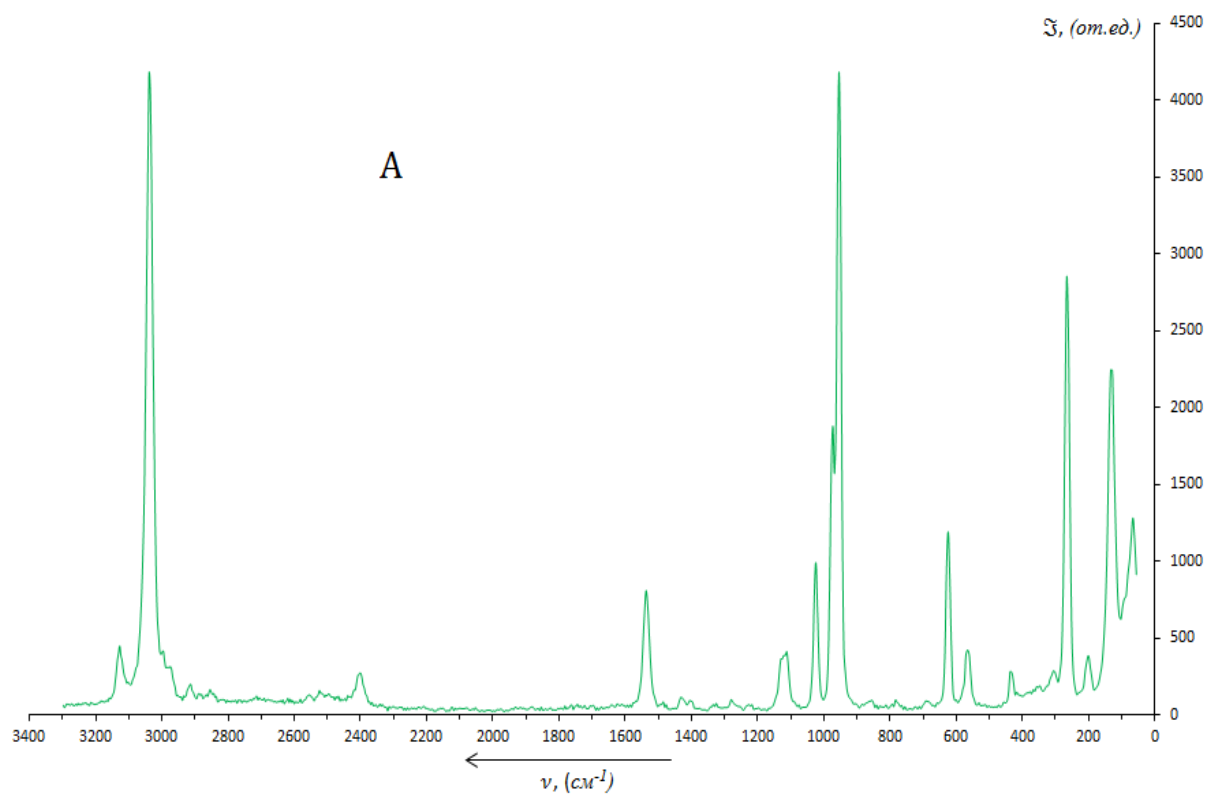


Рис.5.2.1. б) Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для молекул бромбензола. А – эксперимент, В - квантово-химический расчёт.

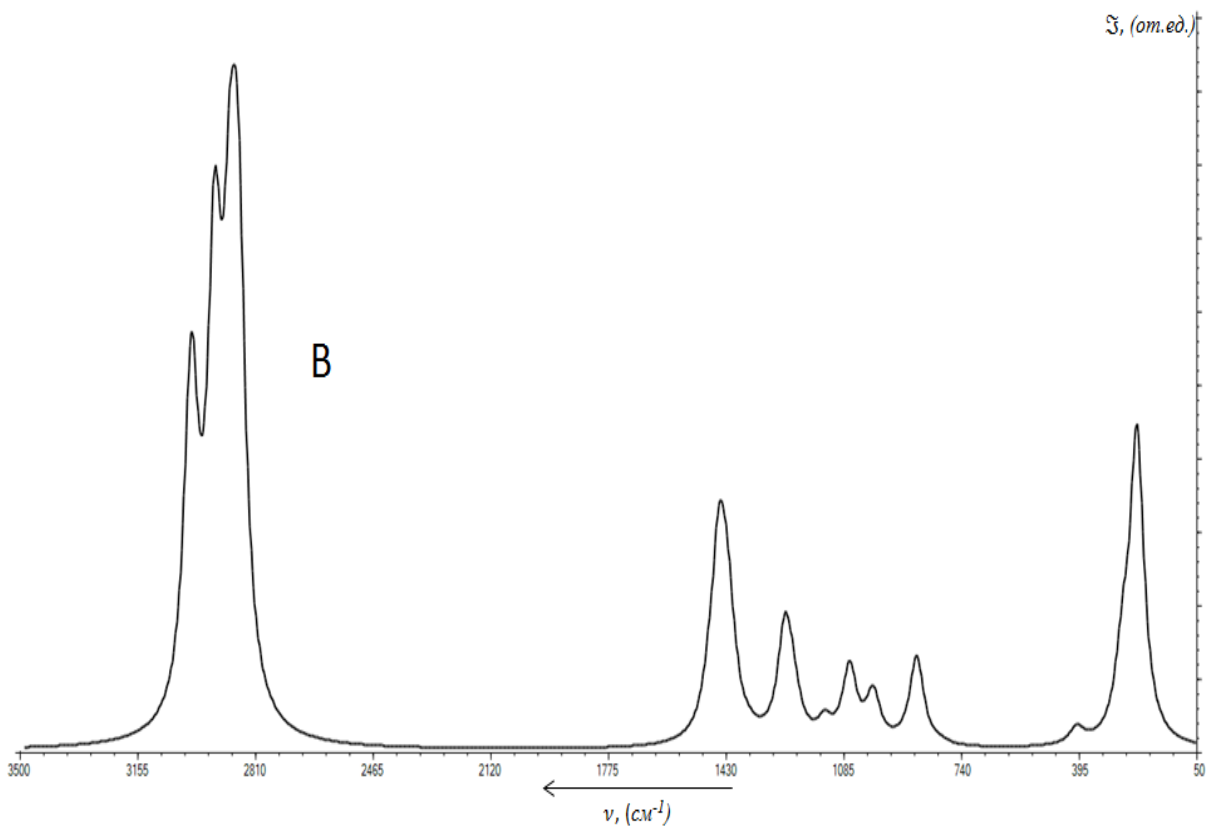
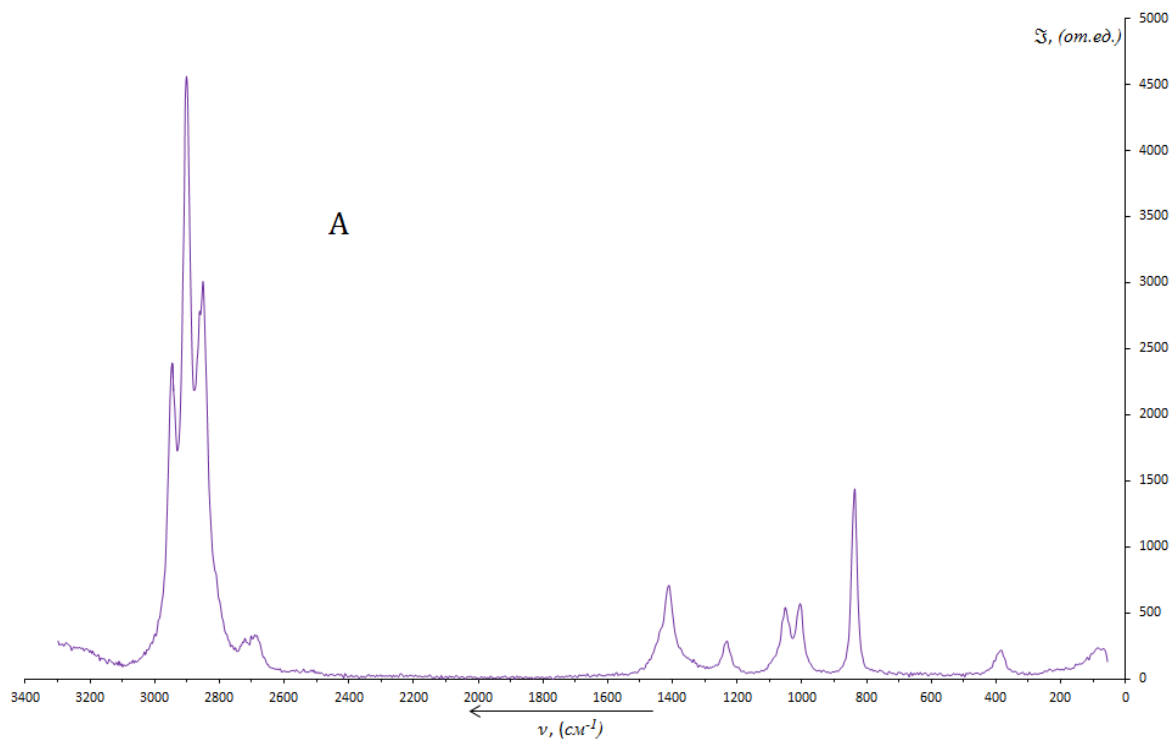


Рис.5.2.1. в) Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для молекул этанола. А – эксперимент, В - квантово-химический расчёт.

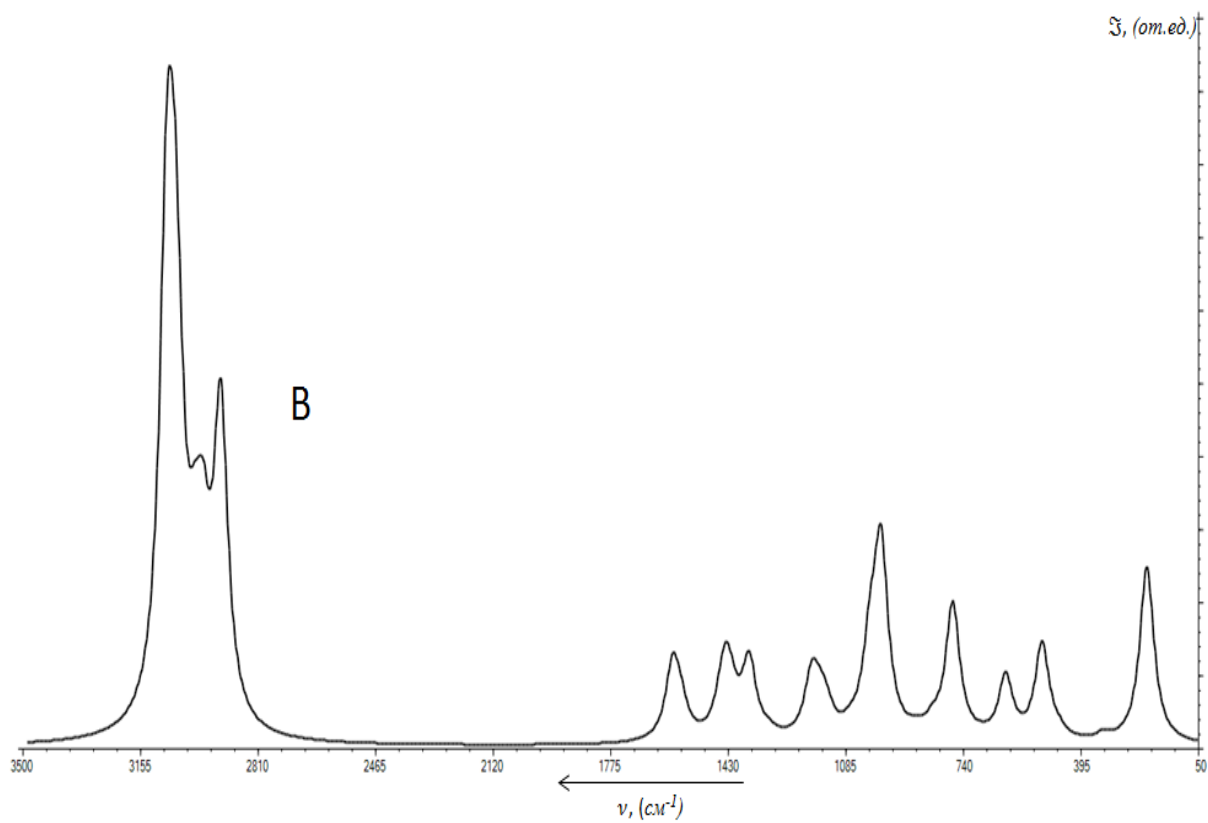
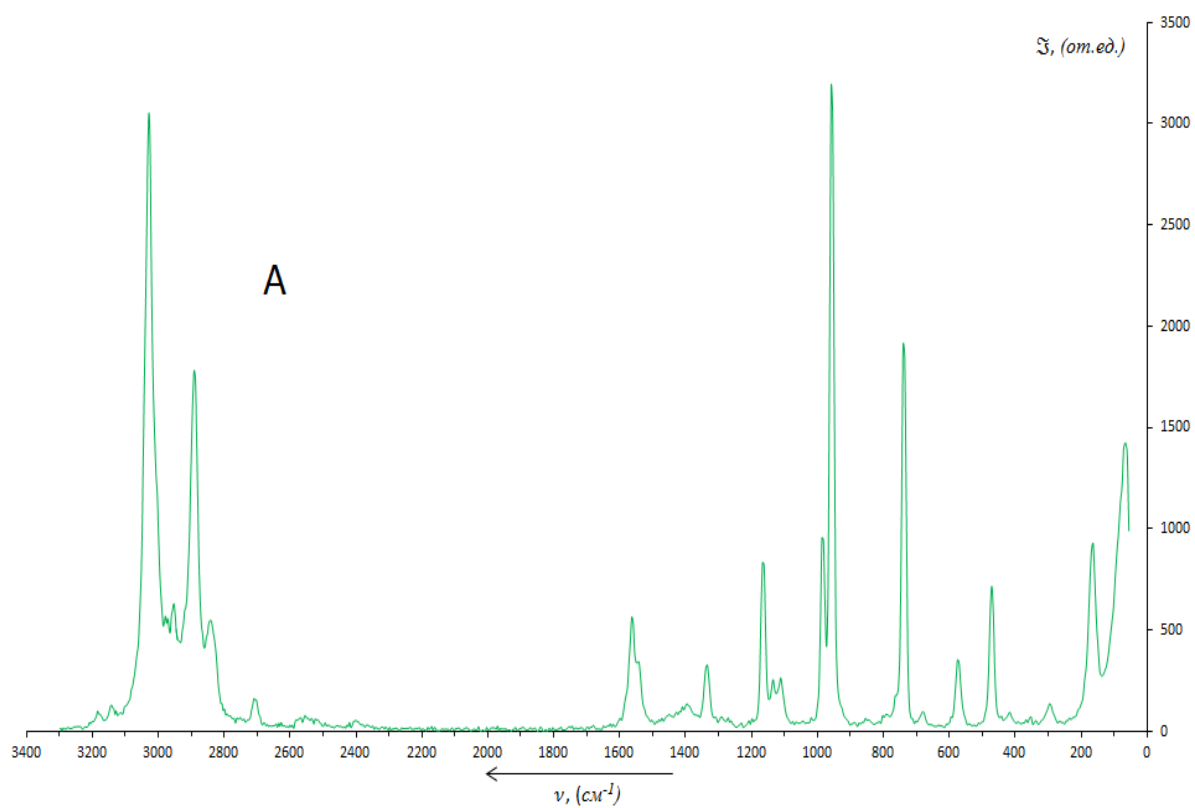


Рис.5.2.1. г) Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для молекул толуола. А – эксперимент, В - квантово-химический расчёт.

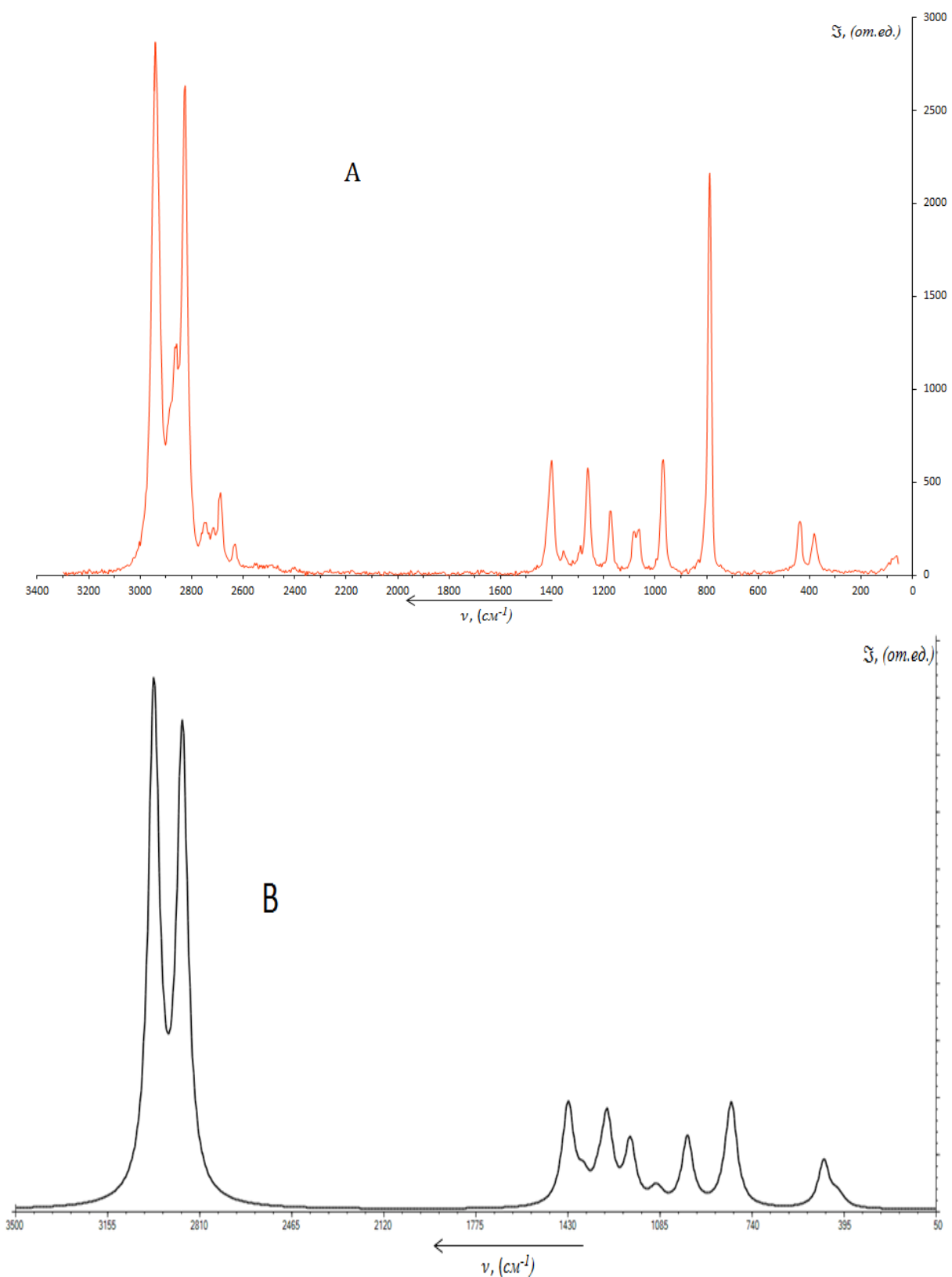


Рис.5.2.1. д) Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для молекул диоксана. А – эксперимент, В - квантово-химический расчёт.

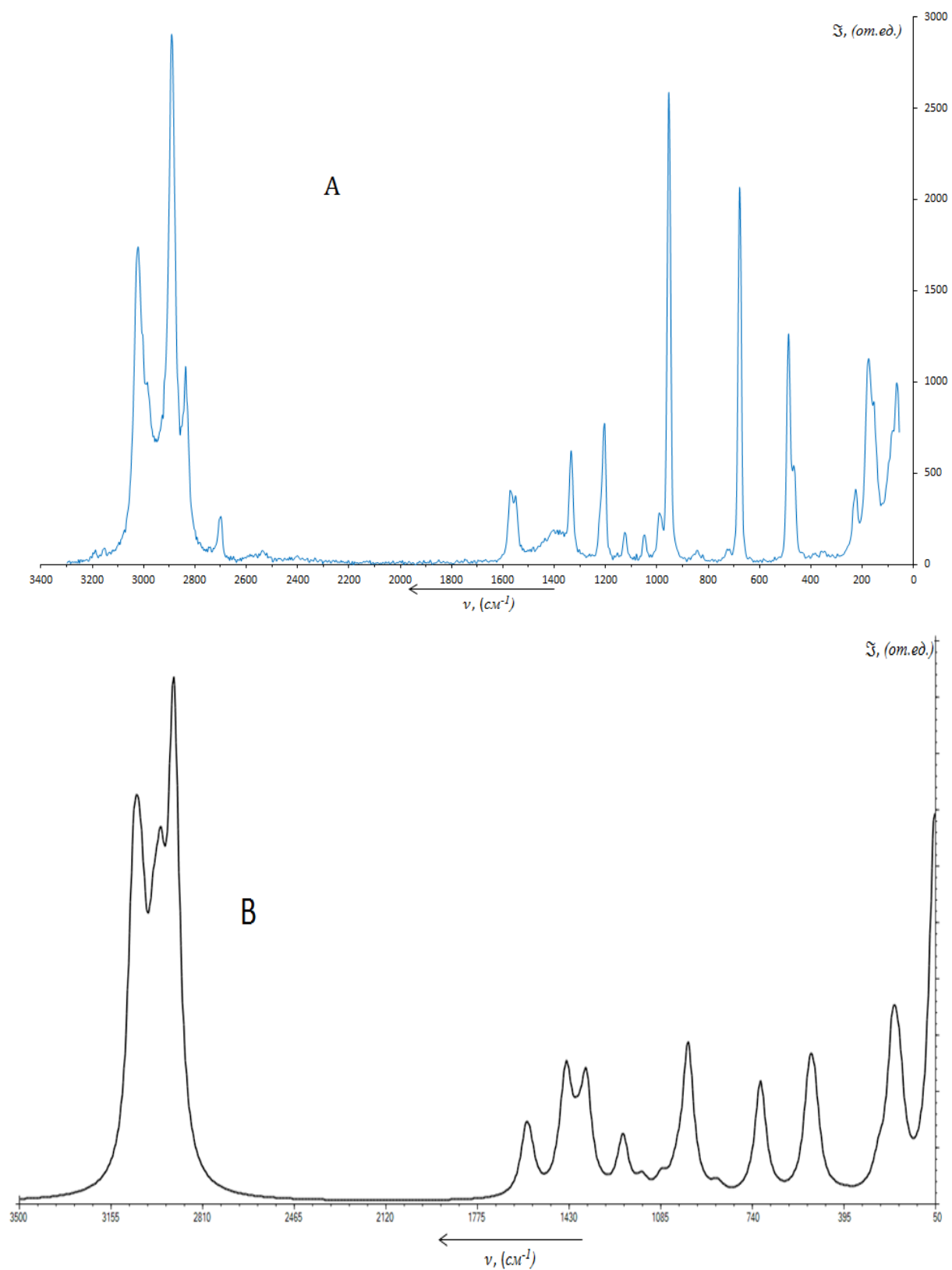


Рис.5.2.1. е) Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для молекул м-ксилола. А – эксперимент, В - квантово-химический расчёт.

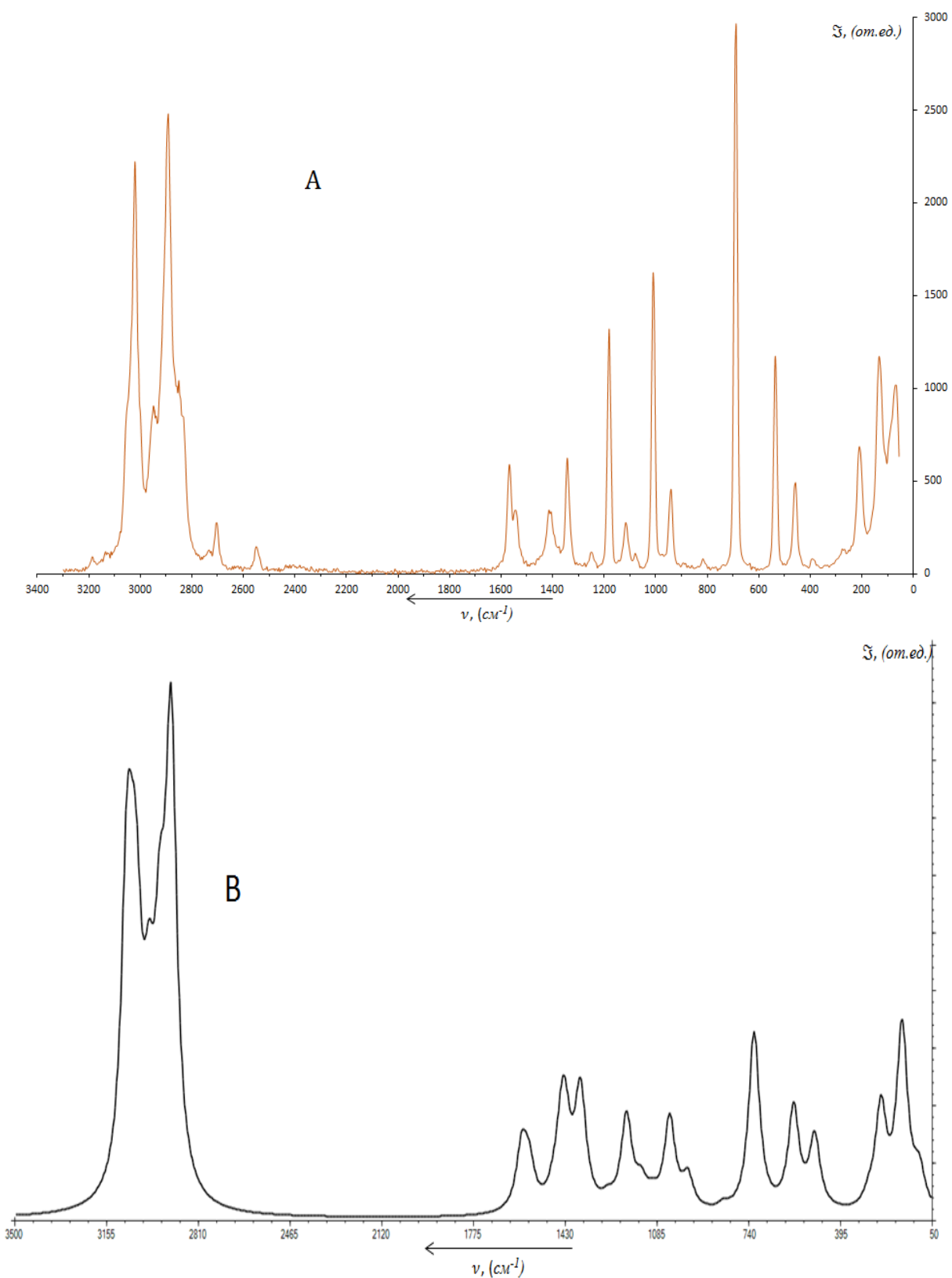


Рис.5.2.1. ж).Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для молекул о-ксилола. А – эксперимент, В - квантово-химический расчёт.

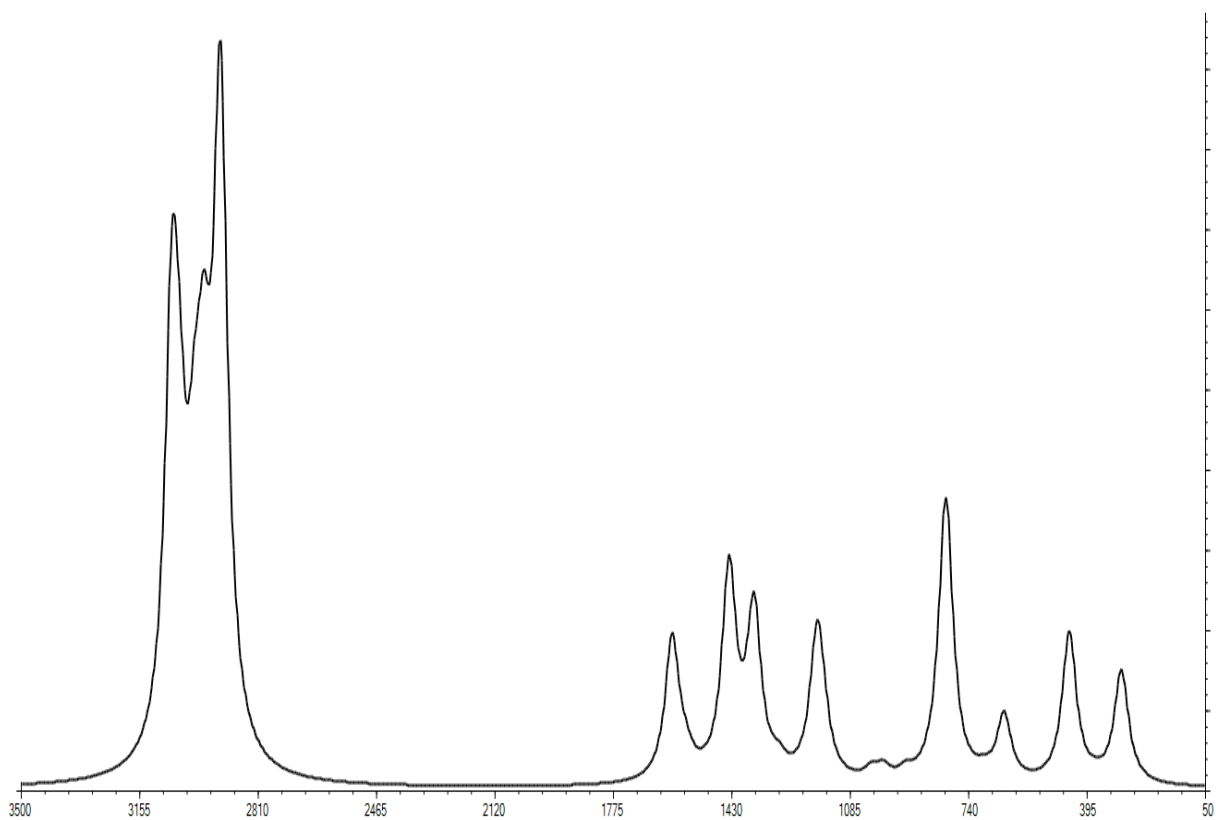
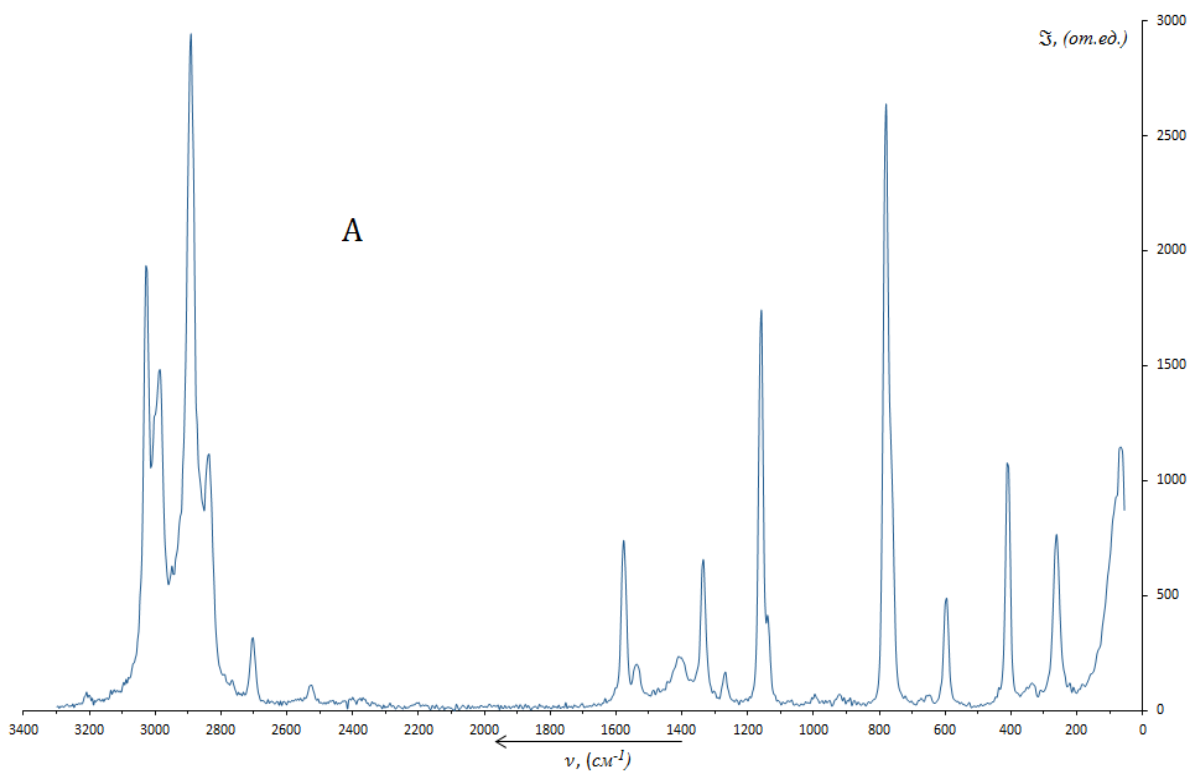


Рис.5.2.1. з) Спектральная интенсивность контура линии КРС от частоты для молекул п-ксилола. А – эксперимент, В - квантово-химический расчёт.

В таблице 5.2.1 приведены результаты эксперимента и расчеты методами квантовой химии по вышеуказанной методике, где ν – волновое число, \mathfrak{I} – интенсивность, ρ – коэффициент деполаризации.

Таблица 5.2.1.

Эксперимент		Квантово-химический расчет		
ν , (см ⁻¹)	\Im , (отн.ед.)	ν , (см ⁻¹)	\Im , (отн.ед.)	ρ , (%)
Бензол - C ₆ H ₆				
608	302	601,94	570	0,7499
		602,18	738	0,7498
851	76	830,10	98	0,7499
		833,00	121	0,7498
993	5461	978	5872	0,0893
1179	311	1156,47	595	0,7499
		1156,83	535	0,7498
1589	207	1581,36	515	0,7499
		1581,55	482	0,7498
1607	154	-	-	-
2629	85	-	-	-
2960	290	-	-	-
3073	2409	3054,07	2764	0,7411
		3055,17	2624	0,7499
		3079,60	7728	0,1283
3178	82	-	-	-
3197	109	-	-	-
Бромбензол - C ₆ H ₅ Br				
177	980	163,93	3024	0,7499
244	231	241,14	738	0,7499
310	1745	301,98	3223	0,3378
481	187	457,19	69	0,7492
613	389	605,76	727	0,7499
668	696	657,14	659	0,1994
		730,75	164	0,7498
		821,18	185	0,7496
998	2530	978,17	2276	0,1255
1018	1592	1002,10	2858	0,0874
1068	826	1045,45	624	0,1007
		1059,76	58	0,7480
1156	175	1143,08	321	0,7499
1165	344	1159,60	185	0,4487
1580	261	1563,87	812	0,6875
		1568,97	371	0,7499
3077	1710	3059,87	941	0,6075
		3068,90	2304	0,7464
		3080,74	2696	0,2229
		3094,05	286	0,3472
		3095,27	4347	0,1708

3142	196	-	-	-
Толуол - $C_6H_5(CH_3)$				
215	379	202,06	2425	0,7492
345	64	329,81	91	0,7334
465	41	461,00	93	0,6586
518	439	511,02	1323	0,4281
620	165	616,16	861	0,7499
728	19	689,90	23	0,5377
785	1300	771,91	1858	0,0902
		830,43	165	0,7499
		880,34	78	0,7453
1002	2371	966,38	26	0,7484
		967,02	28	0,6896
		983,44	2490	0,0882
		1015,46	987	0,0900
1030	650	1027,45	73	0,2924
		1074,09	93	0,7496
1155	122	1141,22	291	0,7499
1179	105	1163,09	378	0,7103
1210	508	1187,51	790	0,1401
1379	162	1310,12	74	0,7482
		1367,94	1052	0,4532
		1421,34	342	0,7492
		1439,87	793	0,6943
		1453,84	253	0,7483
1586	136	1571,44	378	0,7498
1604	232	1593,03	1002	0,6578
2442	102	-	-	-
2743	86	-	-	-
2876	216	2917,01	4252	0,0625
2931	763	2969,85	1714	0,6636
2993	258	2994,80	1231	0,7485
3019	186	3044,25	462	0,2943
3065	1301	3046,39	2039	0,7460
		3057,52	2530	0,5211
		3066,28	542	0,7218
		3076,87	5607	0,1276
3158	56	-	-	-
3186	43	-	-	-
Этанол - C_2H_6O				
-	-	229,34	2064	0,7500
-	-	268,67	498	0,7500
433	50	404,60	114	0,6779

881	310	873,50	603	0,3727
1055	103	1000,44 1070,97	333 513	0,1689 0,5987
1092	93	1140,84	135	0,7500
1270	47	1233,72 1258,16	274 722	0,7499 0,7500
1454	125	1413,06 1431,22 1451,85 1479,68	244 647 1068 224	0,4803 0,7500 0,7492 0,6740
2717	79	2860,46	2790	0,1029
2883	125	2884,52	2256	0,7500
2937	844	2930,70 2996,27 3000,57	2796 1310 1033	0,0065 0,7476 0,7500
-	-	3711,42	1410	0,3058
<i>Диоксан - C₄H₈O₂</i>				
434	87	404,13 424,22	74 186	0,1215 0,3960
486	133	471,37	896	0,7497
835	1249	815,91	1785	0,1661
852	125	834,07	305	0,7488
1016	305	983,17	1314	0,7367
1111	107	1089,91	176	0,7498
1130	110	1106,54	166	0,3679
1218	152	1198,00	1171	0,7499
1306	245	1284,96	1589	0,7300
1338	58	1314,14	339	0,7499
1394	50	1374,36	393	0,5389
1443	235	1429,83 1444,80	1723 269	0,7498 0,7163
2671	77	-	-	-
2729	193	-	-	-
2785	121	-	-	-
2868	975	2872,81 2878,11	7508 1289	0,1552 0,3736
2902	464	2980,56 2981,41	3643 1486	0,7324 0,2061
2978	977	2981,41	4491	0,2067
<i>М-КСИЛОЛ - m - C₈H₁₀</i>				
205	326	189,50	1693	0,7499
226	438	212,59	2423	0,7488
276	177	264,88	462	0,7172

515	266	505,58 508,64	926 495	0,7478 0,7472
535	721	527,41	1692	0,2600
726	1272	711,98 865,03	2125 105	0,1335 0,7499
1000	1518	982,11	2740	0,0854
1031	127	1026,00	231	0,1758
1034	138	1026,59	95	0,2885
1096	77	1083,78	282	0,4274
1171	86	1155,65	270	0,7499
1252	402	1229,76	1081	0,1611
1267	143	-	-	
1379	273	1364,78	683	0,7045
		1366,88	1303	0,3357
		1400,73	597	0,7386
		1438,18	258	0,7498
		1439,58	765	0,7184
		1443,69	901	0,6899
		1455,59	351	0,7486
1594	142	1574,98	569	0,6065
1614	145	1593,70	954	0,7499
2929	1101	2916,06	3326	0,0919
		2918,62	5593	0,0505
		2968,26	2327	0,6588
		2968,52	1168	0,6516
		2993,88	1195	0,7499
		2994,49	1291	0,7499
3023	323	3035,62	1616	0,7467
		3046,33	1476	0,3251
3059	559	3054,72	1377	0,5500
		3070,86	4151	0,7492
о-ксилол - о - C_8H_{10}				
179	442	166,53	3079	
255	292	245,76	1720	
436	33	428,91	10	
502	224	494,12	1224	
581	652	571,15	1734	
734	1870	721,12	3011	
860	45	839,13	99	
986	198	970,00	507	
1053	905	1036,81	1544	

1158	116	1104,77 1144,70	204 392	
1224	676	1199,63	1580	
1288	52	1270,87	147	
1386	288	1365,73 1377,45	619 1422	
1448	116	1419,29	97	
1454	90	1430,15 1442,30 1444,37 1472,04	971 472 597 194	
1584	139	1565,62	700	
1608	215	1593,51	1054	
2742	121	-	-	
2870	292	-	-	
2930	922	2909,11 2911,35	898 6870	
2985	264	2952,74 2954,60 2993,12	2007 1207 2236	
3057	737	3040,89 3044,46	154 3277	
3094	256	3060,52 3070,72	1333 4694	
п-ксилол - p - C ₈ H ₁₀				
310	332	291,88	1471	
384	61	347,73	32	
457	614	422,68	2334	
643	278	604,78 685,35	981 67	
808	458	785,13	4506	
828	1333	841,26	802	
971	37	939,26	477	
1036	34	990,30	741	
1100	21	1032,26	55	
1184	193	1130,06	835	
1205	973	1181,10	888	
1313	76	1181,13	15	
1378	309	1266,78	190	
1449	82	1412,57	1673	
1583	63	1488,14 1488,90 1560,11	1718 2474 1175	

1618	321	1606,54	2435	
2571	43	-	-	-
2744	151	-	-	-
2877	401	-	-	-
2929	1193	2907,02	2721	
2942	607	-	-	
3024	529	3034,64	1395	
3041	411	3045,00	1888	
3064	798	3048,13	2877	
		3066,16	49	
		3066,19	1320	

Хартри – Фоковская модель HF/6-31G** оказалась весьма полезной для описания конформаций молекул, определения величины связи атомов, значения углов между ними, которые приведены на рис. 5.2.2.

Появляется вопрос, почему неэмпирические расчеты в валентно-расщепленных базисах дают такое хорошее согласие с экспериментом?

Это объясняется взаимным уменьшением ошибок, которые связаны с неполным использованием базиса и неучетом электронной корреляции, т.е. квантово-химические расчеты, которые получаются при использовании минимального и валентно-расщепленных базисов, очень хорошо согласуются с экспериментальными данными, а учет электронной корреляции приводит к уменьшению ошибок расчета, т.к. при этом увеличивается длина валентных связей молекул.

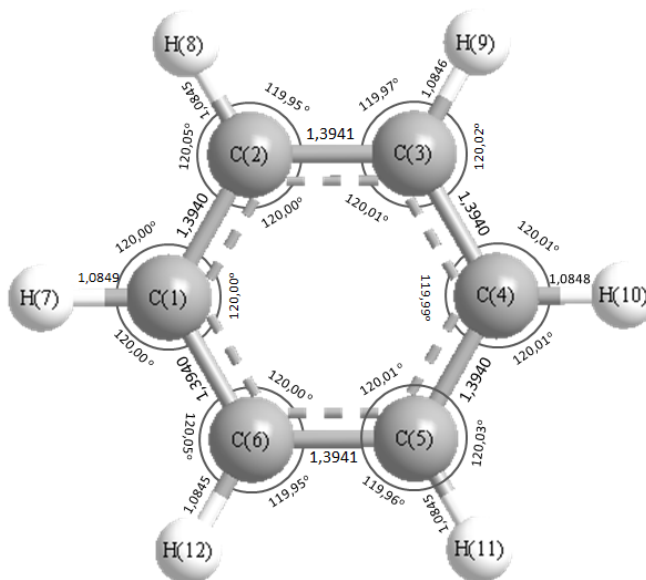


Рис. 5.2.2. а) Длина связи и углы между связями атомов молекулы бензола.

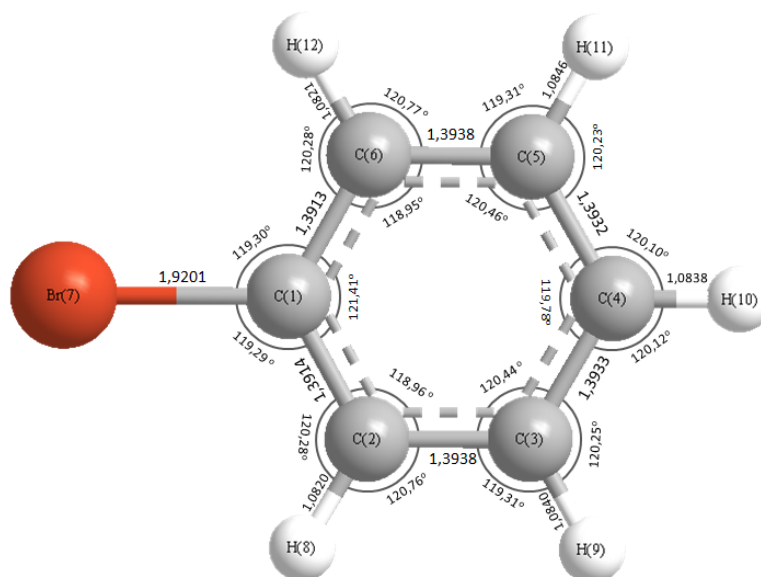


Рис. 5.2.2. б) Длина связи и углы между связями атомов молекулы бромбензола.

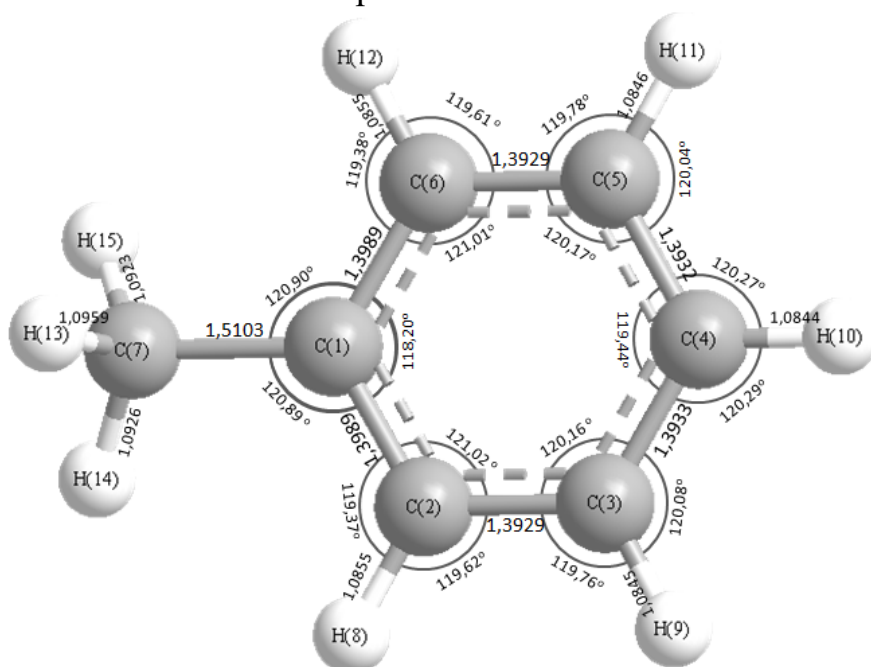


Рис. 5.2.2. в) Длина связи и углы между связями атомов молекулы толуола.

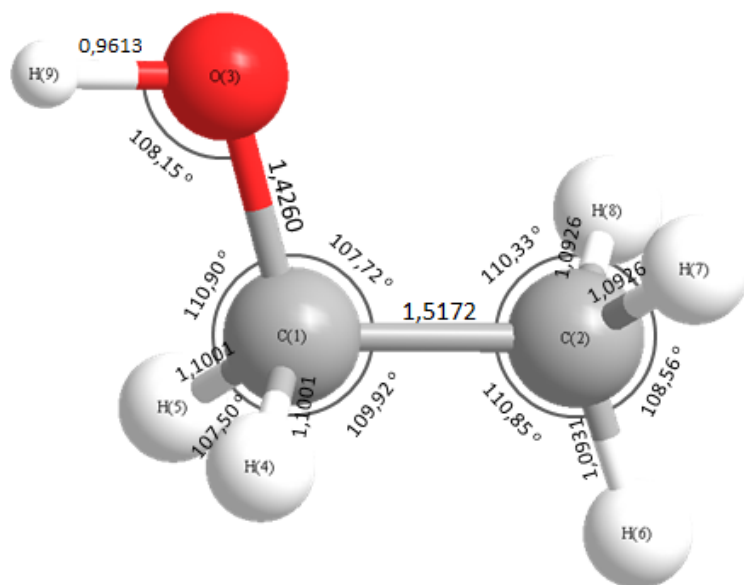


Рис. 5.2.2. г) Длина связи и углы между связями атомов молекулы этанола.

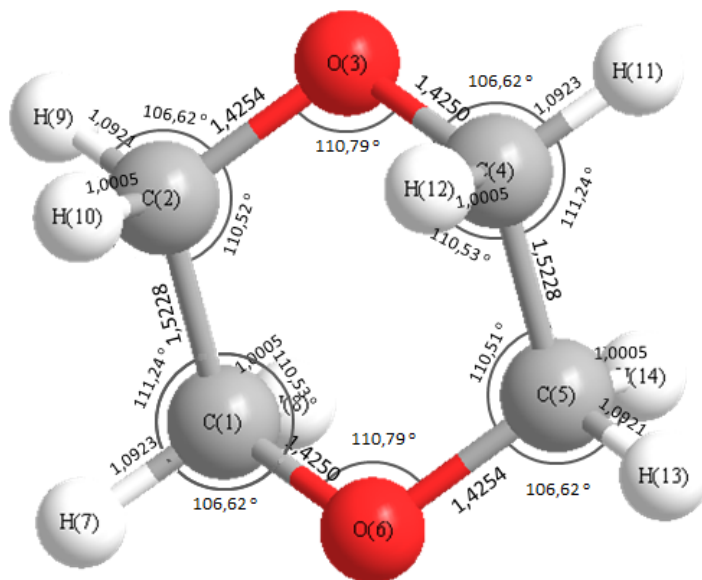


Рис. 5.2.2. д) Длина связи и углы между связями атомов молекулы диоксана.

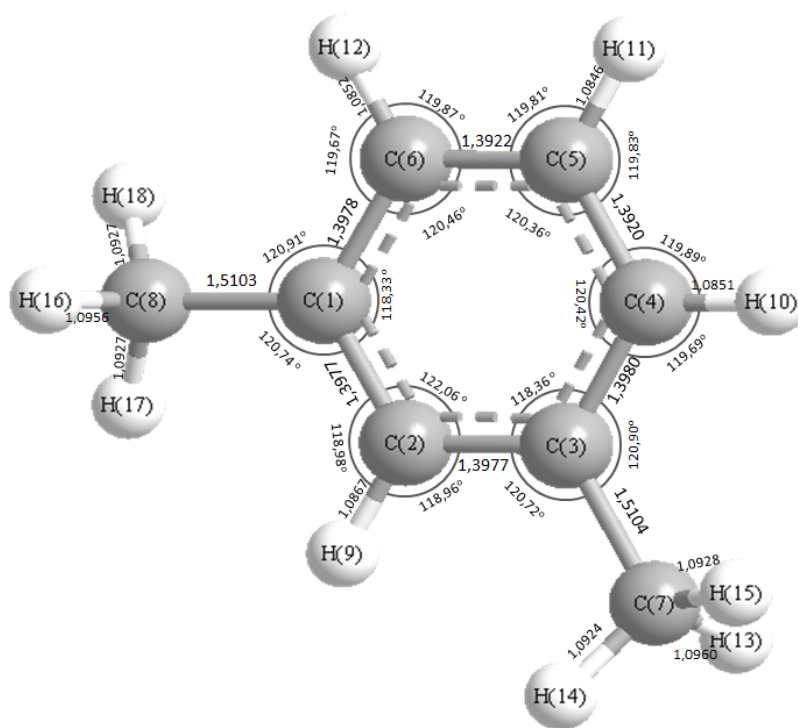


Рис. 5.2.2. е) Длина связи и углы между связями атомов молекулы м – ксилола.

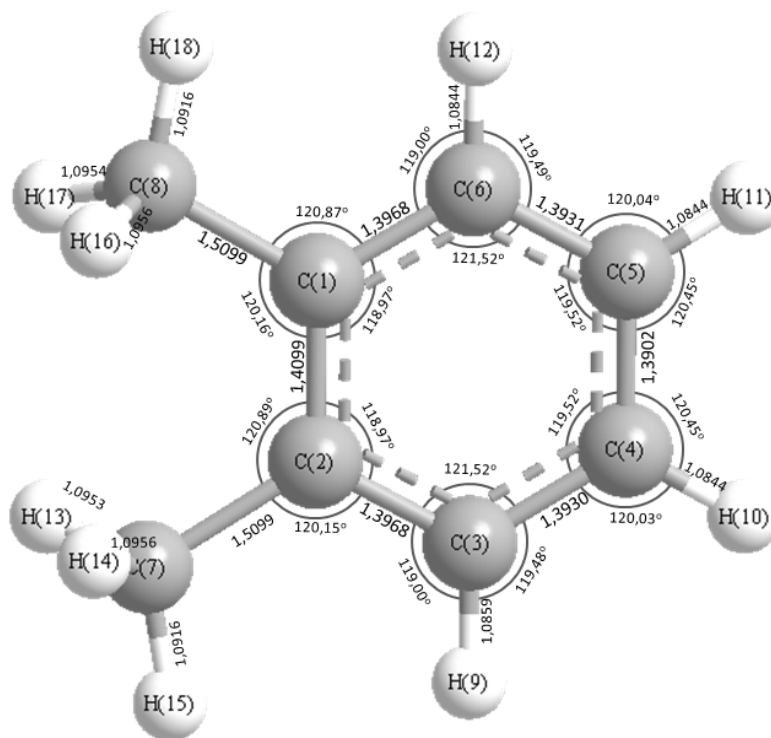


Рис. 5.2.2. ж) Длина связи и углы между связями атомов молекулы о – ксилола

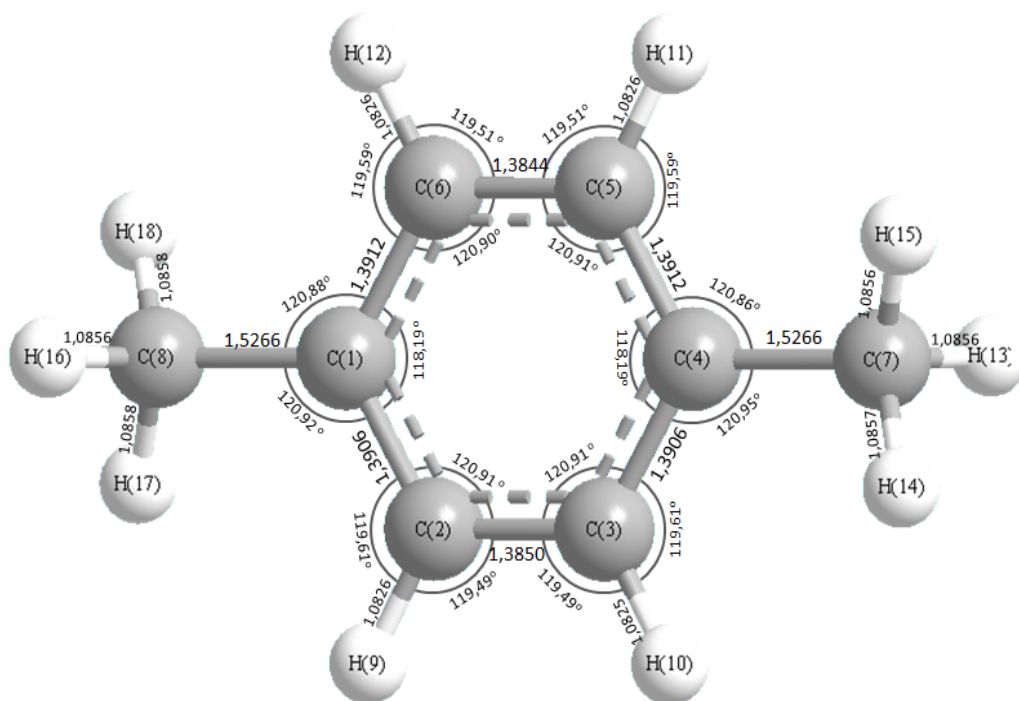


Рис. 5.2.2. з) Длина связи и углы между связями атомов молекулы п – ксилола

Вычисленные межатомные расстояния получаются заметно меньше экспериментальных значений, когда используются очень большие базисы, которые дают результаты, по точности близкие к хартри-фокковскому пределу.

§5.3. Температурный ход параметров линий комбинационного рассеяния света в жидкостях

Проблема установления природы и силы ММВ в конденсированных средах, а также наиболее общих закономерностей изменения оптических спектров сложных молекул, обусловленных явлением ММВ разной природы, является фундаментальным направлением современной спектроскопии конденсированных сред.

Существует ряд методов исследования структуры жидкости - нейтронографический, рентгеноструктурный, электронографический, оптический. В последние годы для исследования характера теплового движения молекул жидкости и ММВ широко применяются методы светорассеяния – молекулярного и комбинационного. Однако использование этих методов для изучения жидкостей зачастую встречает значительные трудности из-за того, что теории молекулярного и комбинационного рассеяния света хорошо развиты для газов, твердых тел и создаются для конденсированного состояния вещества.

Поэтому постановка экспериментов по рассеянию света, на наш взгляд, является необходимой для устранения, по возможности, существующих противоречий в результатах эксперимента. А сопоставление полученных результатов с существующими теориями позволит выявить наиболее существенные

механизмы, лежащие в основе теории рассеяния света жидкостями. В задачу данной работы входило исследование температурного хода ряда параметров спектра КРС – полуширины, интенсивности, формы контура и т.д.

Вопрос о механизмах, вносящих основной вклад в уширение линий спектра КРС, остаётся открытым и по сей день. Исследователями называется ряд механизмов, приводящих к уширению линий спектра КРС: диссипативная потеря молекулой колебательного кванта, т.е. переход колебательной энергии в тепловое движение; воздействие силового поля, в котором находится молекула, на её колебания; броуновское вращение молекулы; взаимодействие колебаний молекулы с её вращением; ван-дер-ваальское взаимодействие; резонансная передача энергии и др. Безусловно, изложенные механизмы существуют и вносят свой вклад в спектры КРС, и необходимо установить главные из них в конкретных условиях эксперимента.

В качестве объекта исследования был выбран диоксан ($C_4H_8O_2$) – бездипольная, осесимметричная по поляризуемости молекула [12]. Данные о спектре КРС в диоксане очень ограничены. В частности, нет данных о температурном ходе рассеяния, о форме контура спектра КРС и т.д.

Кювета с образцом помещалась в термостат, электронная схема которого позволяла стабилизировать температуру с погрешностью не больше $\pm 0,5$ K. Спектры КРС изучались в интервале температур от 293 до 423 K.

Для исследования температурной зависимости параметров линий спектра КРС в жидком диоксане были выбраны 4 линии КРС со значительной интенсивностью; 835 см^{-1} – полносимметричное валентное колебание кольца; 1305 см^{-1} – деформационное колебание кольца; 1444 см^{-1} – валентное колебание группы СН; 2966 см^{-1} – деформационное колебание группы CH_2 .

Результаты экспериментальных исследований полуширины линий 835 см^{-1} , 1305 см^{-1} , 1444 см^{-1} , 2966 см^{-1} КРС показывают, что во всем исследованном нами интервале температур наблюдается общая тенденция роста полуширины. Например, для 835 см^{-1} линии КРС с $\sigma = 5,30\text{ см}^{-1}$ при $T=293\text{ K}$ и до $\sigma = 6,80\text{ см}^{-1}$ при $T=423\text{ K}$. Однако скорость изменения полуширины с температурой неодинакова в различных температурных интервалах. Так в области температур 338-373 K рост полуширины замедлен. Температурный ход полуширины иллюстрируется на рис.5.3.1. Как видно из рисунка, в области температур 338-354 K наблюдается наибольшая аномалия.

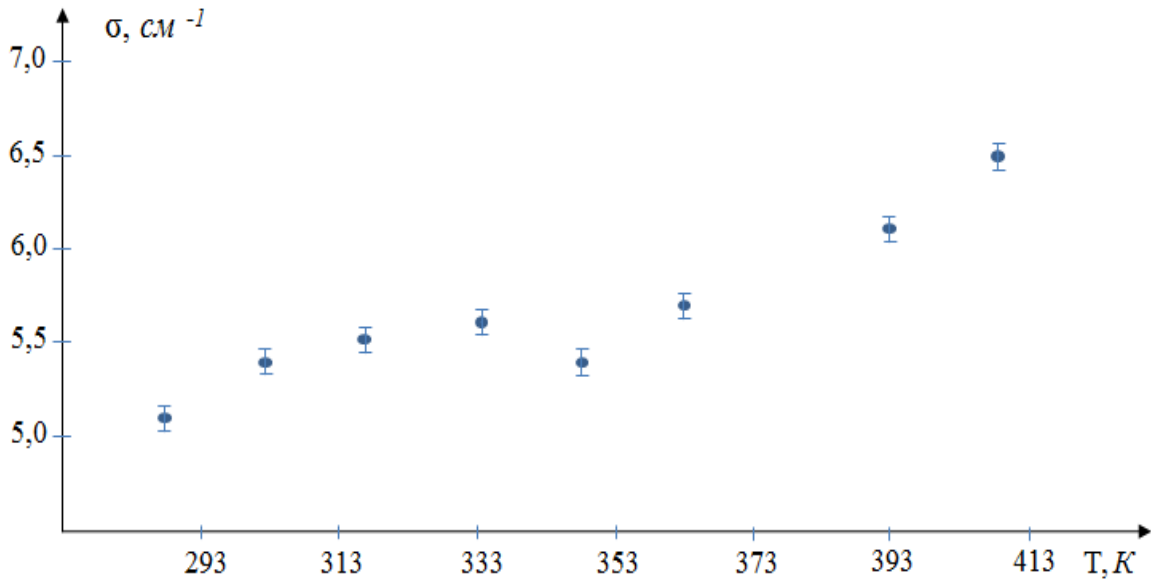


Рис.5.3.1. Температурный ход полуширины спектра КРС линий 835см^{-1} .

Аномальное поведение полуширины в области температур 338-354 К мы связываем с изменением структуры ближнего порядка в жидкости. Интегральная интенсивность для всех линий имеет тенденцию к падению при повышении температуры. Это хорошо согласуется с имеющимися литературными данными по температурной зависимости интегральной интенсивности.

Обращает на себя внимание и тот факт, что в области температур 65-80°C в ходе интегральной интенсивности, как и в ходе полуширины, наблюдаются аномалии. Интенсивность для всех линий КРС в области 65-80 °C испытывает небольшой подъем, а затем снова падает с дальнейшим повышением температуры.

Теоретически интенсивность спектра КРС непосредственно от температуры зависит слабо:

$$\mathfrak{I} \sim \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \quad (5.3.1)$$

Для $\nu \sim 1000 \text{ см}^{-1}$ и невысоких температур членом $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ практически можно пренебречь (а учёт его должен приводить к росту интенсивности). Остаётся зависимость интенсивности от температурного хода показателя преломления.

При проверке этого предположения для двух крайних температур, $T=293 \text{ K}$ и $T=423 \text{ K}$, оказалось, что только этим объяснить изменение интенсивности не целесообразно.

Так, для $T=293 \text{ K}$, $\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 = 1,8$, для $T=423 \text{ K}$, $\left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 = 1,7$ (данные по температурному ходу показателя преломления взяты из [258]).

Отношение этих величин составляет 1.06. На эксперименте отношение интегральных интенсивностей при этих температурах значительно больше

(1,4-1,5). Следовательно, объяснить все изменения интенсивности изменением показателя преломления нельзя.

Мы связываем изменение интегральной интенсивности с изменением фактора корреляции γ [19]:

$$\gamma = \sum_N \left(\overline{\cos^2 \Theta} - \frac{1}{3} \right), \quad (5.3.2)$$

где $\overline{\cos^2 \Theta}$ - среднее значение $\cos \Theta$ между осями молекул. С учётом этого, интенсивность спектра КРС отличается от интенсивности в газовом приближении на множитель $\left(1 + \frac{3}{2} \gamma \right)$. Уменьшение интенсивности говорит о том,

что в диоксане существует положительная корреляция в ориентации молекул, т.е. можно предположить, что при комнатной температуре оси симметрии диоксана сориентированы под острым углом, а с нагреванием жидкости они стремятся к параллельной ориентации.

Список использованной литературы.

1. Desbat B., Huong P. *Structure of liquid hydrogen fluoride studied by infrared and Raman spectroscopy* // J. Chem. Phys. 1983. V.78. N.11. p.6377-6381.
2. Logan D.E. *On the isotropic Raman spectra of isotopic binary mixtures* // Mol. Phys. 1986. V.58(1). P.97-129.
3. Magnasco V. *An empirical method for calculating barriers to internal rotation in simple molecules* // Il Nuovo Cimento 1962, V.24(3). P.425–441.
4. Татевский В. М. *Квантовая механика и теория строения молекул*. М.: Изд. МГУ, 1965. 164 стр.
5. Crawford B.L. *The partition functions and energy levels of molecules with internal torsional motions* // J. Chem. Phys. 1940. V.8. P.273-275
6. Fateley W.G., Miller Foil A. *Torsional frequencies in the far infrared - II: Molecules with two or three methyl rotors* // Spectrochimica Acta. 1962. V 18(7)., P.977-993.
7. Herschbach D.R. *Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Over-All Rotation* // J. Chem. Phys. 1959, V.31, P.91-98.
8. Eshchanov B., Otajonov Sh., Rakhmatillaeva Kh. *Application of Raman scattering of light to study the structure of molecules*. // IJSER, 2018. Vol. 9, N. 5,
9. Попл А.Дж. *Квантово-химические модели*//УФН.2002. Т. 172(3). С.349-356.
10. Шорыгин П.П., Бурштейн К.Я. *Применение методов квантовой химии при спектроскопических исследованиях органических соединений*// Успехи химии. 1981. Т. 50, N 8. С. 1345-1375.
11. Tang J., Albrecht A.C. *Developments in the Theories of Vibrational Raman Intensities* // Raman spectroscopy. 1970. V. 2. P. 33-68.
12. Эшчанов Б., Солиева Н., Отажонов Ш. *Температурный ход параметров линий комбинационного рассеяния света в жидкостях* // Узбекский физический журнал. 2016. Т.6. № 1. С.72-74.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
------------------	---

ГЛАВА I

СОСТОЯНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА МОЛЕКУЛЯРНОГО И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§1.1. Теория спектрального состава и проявление молекулярной структуры вещества в спектрах деполаризованного компонента молекулярного рассеяния света в жидкостях	7
§1.2. О механизме формирования высокочастотной области спектра деполаризованного компонента молекулярного рассеяния света в жидкостях	22
§1.3. Исследование механизмов возникновения ориентационной релаксации молекул в спектрах молекулярного рассеяния света	26
§1.4. Проявление колебательных движений в спектрах комбинационного рассеяния света и его применение к исследованию строения молекул	31
Список использованной литературы	41

ГЛАВА II

ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО И КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЙ СВЕТА В ЖИДКОСТЯХ

§2.1. Экспериментальная установка и методика регистрации спектров молекулярного и комбинационного рассеяний света в жидкостях	49
§2.2. Высокотемпературная кювета для спектроскопии молекулярного и комбинационного рассеяний света в жидкостях	55
§2.3. Выбор объектов исследований и их характеристики	61
§2.4. Очистка и приготовление веществ	63
Список использованной литературы	65

ГЛАВА III

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ И РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИЙ МОЛЕКУЛ.

§3.1. Методика обработки спектров и расчета параметров вращательной релаксации молекул в спектрах деполаризованного компонента молекулярного рассеяния света	67
§3.2. Квантово - химические расчеты структуры, электронного строения и спектроскопических параметров молекул	73
§3.3. Динамический расчет интенсивности рэлеевского рассеяния	78
Список использованной литературы	84

ГЛАВА IV
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРА ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО
РАСSEЯНИЯ СВЕТА В АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

§4.1. Результаты экспериментального исследования спектра деполаризованного рассеяния света в ароматических углеводородах	86
§4.2. О возможных моделях проявления спектра деполаризованного компонента молекулярного рассеяния света	102
§4.3. Влияние температуры на релаксацию оптической анизотропии в бромзамещенном бензоле	107
§4.4. Вращательное движение молекул толуола и анилина по спектрам деполаризованного компонента молекулярного рассеяния света	109
§4.5. Структурные изменения в жидком парадибромбензоле	112
§4.6. Динамика релаксационных процессов в модификациях ксилолов ...	114
§4.7. Результаты изучения высокочастотной области спектра деполаризованного компонента молекулярного рассеяния света в жидкостях	120
Список использованной литературы	125

ГЛАВА V
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

§5.1. Форма различных полос колебательных спектров и межмолекулярного взаимодействия молекул в жидких ароматических углеводородах	129
§5.2. Результаты экспериментальных исследований спектра комбинационного рассеяния света и квантово-химические расчеты молекул в углеродсодержащих жидкостях	153
§5.3. Температурный ход параметров линий комбинационного рассеяния света в жидкостях	172
Список использованной литературы	176

Б.Х.ЭШЧАНОВ, Ш.ОТАЖОНОВ

**КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И ВРАЩАТЕЛЬНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

Редактор М.А.Хакимов

Подписано в печать 30.05.2019г. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Учет.изд. листов 12,0. Усл.печат.лист. 11,25. Тираж 100 экз.

Цена договорная. Заказ № 207.

Издательство «Университет» Ташкент 100174.

ВУЗ-городок. НУУз.им. М.Улугбека. Административное здание.

Отпечатано в типографии НУУз им. М.Улугбека.