ФИЗИКА

УДК 535.33+534.4

II. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МОЛЕКУЛ ТЕТРАМЕТИЛМОЧЕВИНЫ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

© В.В. Лазарев, А.С. Краузе

Представлены результаты экспериментального исследования колебательной релаксации молекул тетраметилмочевины (ТММ) методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Анализируется форма контура составляющих сложной полосы валентного колебания ν(C=O), на которой проявляется ассоциация молекул ТММ. Рассчитаны временные корреляционные функции (ВКФ) колебательной релаксации молекул ТММ в мономерном состоянии и в составе димеров. Экспериментальные ВКФ сравниваются с модельными, обсуждается колебательная релаксация мономерных и димеризованных молекул ТММ.

Ключевые слова: тетраметилмочевина, мономеры, димеры, форма контура, временные корреляционные функции, колебательная релаксация.

Контуры полос в колебательных спектрах жидкостей формируются процессами релаксации колебательного и ориентационного движения молекул. Спектроскопия КР позволяет исследовать эти процессы раздельно, регистрируя контур полосы при двух взаимно перпендикулярных поляризациях рассеянного излучения.

На основе современного аппарата временных корреляционных функций по форме контуров полос КР в спектре изотропного рассеяния исследована колебательная релаксация молекул тетраметилмочевины (ТММ) $(CH_3)_4N_2CO$.

Спектры КР получены на фурье-спектрометре FT Raman NXR 9650 при температуре 300К. Использовалась ТММ фирмы MERCK без дальнейшей очистки. Источником возбуждающего излучения служил ИК лазер (1064 нм, 2.5 Вт), входящий в состав спектрометра. Предварительная обработка спектров (разложение на составляющие с одновременным учетом аппаратурных искажений) проводилась программным комплексом OMNIC [1]. Составляющие аппроксимировались кривыми Фойгта.

Ассоциация молекул жидкой ТММ наиболее отчетливо проявляется в сложной структуре (высокочастотная асимметрия) контура полосы валентного колебания карбонильной группы ν(C=O) 1638 $см^{-1}$[1–2]. Разбавление ТММ в неполярном растворителе (CCl_4) приводит к смещению этой полосы в высокочастотную сторону с 1638 до 1653 $см^{1}$. В [1–2] проведено отнесение составляющих этого контура молекулам ТММ в различном состоянии. Разбавление ТММ в неполярном растворителе приводит к разрушению диполей и возрастанию доли мономерных молекул, что позволяет отнести высокочастотную компоненту (1651.7 $см^{-1}$, рис. 1) молекулам ТММ в мономерном состоянии, а соответственно, низкочастотную компоненту (1638.3 $см^{-1}$, см. рис. 1) молекулам ТММ в составе димеров [1]. Изменения, наблюдаемые при растворении полярного растворителя (ТММ) в неполярном (CCl_4), указывают на то, что наблюдаемый асимметричный экспериментальный контур полосы колебания ν(C=O) содержит две перекрывающихся составляющих, обусловленных мономерными и ассоциированными молекулами ТММ. На основании квантовохимических расчетов в [1] показано, что устойчивыми ассоциатами являются цепочечные димеры, образующиеся за счет взаимодействия молекулярных диполей и водородных связей

ЛАЗАРЕВ Владимир Валентинович – к.ф.-м.н., Уфимский государственный авиационный технический университет, e-mail: lvlad@inbox.ru

КРАУЗЕ Александр Сергеевич – д.ф.-м.н., Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, e-mail: askrauze@inbox.ru

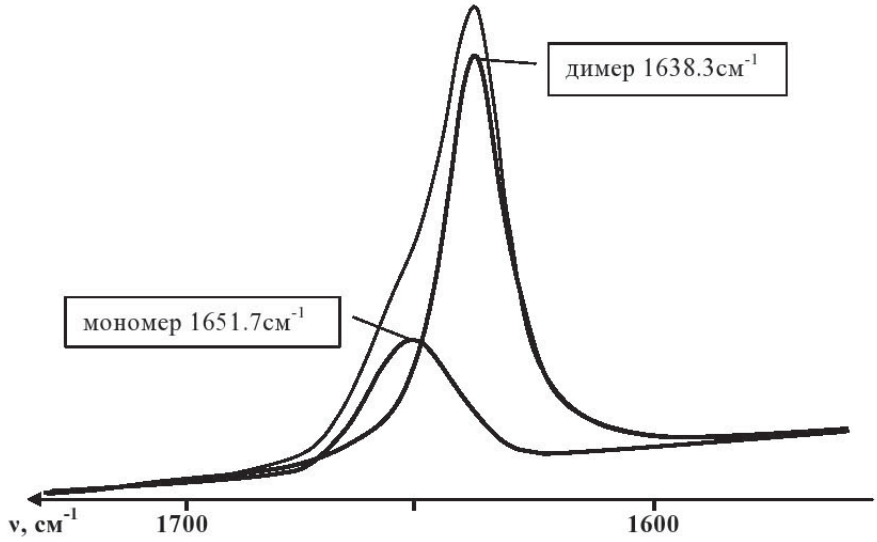

Рис. 1. Полоса ν(C=O) молекулы ТММ в VV-спектре КР и результат ее разложения на две составляющие: мономер и димер

между С–Н группами одной и атомом кислорода С=О группы другой молекулы ТММ (рис. 1 (см. Лазарев В.В., Краузе А.С. I. Колебательная релаксация молекул тетраметилмочевины по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света)). На рис. 1 показан результат разложения асимметричного контура полосы колебания ν(C=O) на две компоненты.

По VV и VH-спектрам по (1 (Там же)) вычислен контур I_{iso} полосы ν(C=O), по составляющим которого вычислены временные корреляционные функции колебательной релаксации $G_v(t)$ молекул ТММ в мономерном состоянии и в составе димеров.

Таблица 1

Составляющие полосы ν(CO) молекулы ТММ

Отнесение	$\tilde{\nu}$ (см$^{-1}$)	I_0 (отн. ед.)	$\Delta_{1/2}$ (см$^{-1}$)	$I_{инт}$(%)
Мономер	1651.7	1.0	21.5	43.7
Димер	1638.3	3.27	13.6	56.3

Примечания: ν – положение максимума, I_0 – интенсивность в максимуме, $\Delta_{1/2}$ – ширина (FWHH), $I_{инт}$ – относительная интегральная интенсивность.

Таблица 2

Времена колебательной релаксации τ_v

Состояние молекулы	τ_v, пс
Мономер	2.01 ± 0.18
Димер	1.48 ± 0.06

Времена колебательной релаксации τ_v, вычисленные по экспериментальным $G_v(t)$ в соответствии с (Rothschild W.G., Perrot M., Guillaume F., 1987), представлены в табл. 2.

Время τ_v молекул ТММ в мономерном состоянии превышает время релаксации молекул ТММ в димерах, что можно объяснить большей энергией взаимодействия молекул в димере.

Зависимость второго частотного момента M_2 от пределов интегрирования позволяет судить о форме контуров составляющих [1]. Эти зависимости представлены на рис. 2 (приведены зависимости от $\frac{\mathbf{a}}{\mathbf{\Delta_{1/2}}}$ – интервала задания спектра **a**, выраженного в единицах ширины контура $\Delta_{1/2}$ (FWHH) – полной ширины на полувысоте). На этом же рисунке показаны для сравнения такие же зависимости для гауссового и лоренцевого контуров. Из рисунка видно, что у мономерных молекул форма контура ближе к гауссовой, чем у молекул в димерах (форма контура мономерных молекул имеет больший гауссов вклад). Согласно стохастической модели фазовой релаксации, должна была бы наблюдаться противоположная кар-

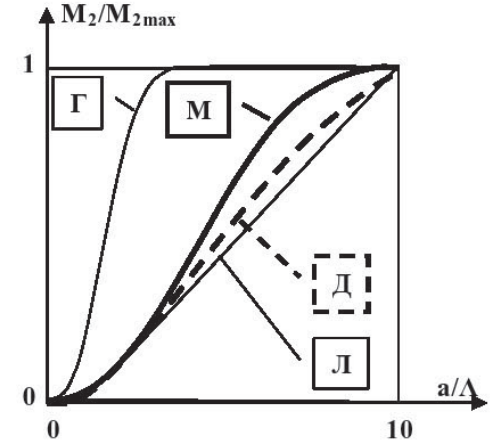

Рис. 2. Зависимость M_2 от пределов интегрирования **a**: **М** – мономер, **Д** – димер, **Г** и **Л** – зависимости соответственно для гауссового и лоренцевого контуров

тина. Время жизни локального окружения в димерах больше (время действия возмущения), чем у мономеров и, следовательно, для димеров должна наблюдаться более медленная модуляция и, соответственно, больший гауссов вклад, чем у мономеров (противоположно тому, что наблюдается в эксперименте). Однако такие зависимости, согласно стохастической модели, должны наблюдаться для чисто фазовой релаксации. Случайная фазовая модуляция внутримолекулярных колебаний обусловлена соударениями молекул, которые могут быть упругими (адиабатическим – чисто фазовая релаксация: T_2 – процесс), так и неупругими (неадиабатическими – фазовая и энергетическая релаксация: T_1 – процесс). Хотя в жидкостях энергетическая релаксация мала, такой результат можно объяснить тем, что в чистой ТММ для мономеров существенный вклад в колебательную релаксацию дает и энергетическая релаксация (например, за счет резонансного обмена энергией колебаний ν(C=O) между однотипными молекулами) [3–6]. Резонансное взаимодействие карбонильных групп двух молекул более вероятно, когда молекулы ориентированы друг к другу этими группами (противоположно их ориентации в цепочечных димерах, см. рис. 1 (Лазарев В.В., Краузе А.С. Там же)). Такая взаимная ориентация возможна при случайном хаотическом взаимном расположении мономерных молекул ТММ, а не димеров, в которых молекулы расположены «цепочкой» и обмен колебательной энергией между карбонильными группами возможен при распределении колебательной энергии ν(C=O) одной молекулы в димере по всей другой молекуле димера. При таком процессе резонансный обмен энергией колебаний ν(C=O) маловероятен.

При разбавлении ТММ в неполярном растворителе димеры разрушаются, условия для резонансного обмена энергией ухудшаются и энергетическая колебательная релаксация постепенно исключается. Это подтверждается тем, что высокочастотная составляющая контура полосы ν(C=O) при разбавлении ТММ в неполярном растворителе помимо высокочастотного смещения в ИК сужается с 28 $см^{-1}$ до 19,5 $см^{-1}$ (Лазарев В.В., Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С., 2012).

Из рис. 2 также видно, что рассчитанное по экспериментальному контуру полосы значение второго частотного момента M_2 для мономеров достигает своего предельного конечного значения при $\mathbf{a} \geq 10\Delta_{1/2}$. Для димеров, у которых форма контура ближе к лоренцевой, такого предела нет, поэтому рассчитанное значение M_2 всегда будет зависеть от спектрального интервала задания контура. Для корректного расчета M_2 спектральный диапазон задания контура должен быть бесконечен

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^2 I_{IS}(\omega) d\omega ,$$

что экспериментально невыполнимо, поэтому в данной работе значения M_2 не определялись.

ВКФ колебательной релаксации, рассчитанные по полосам колебаний ν(C=O) мономеров и димеров, представлены на рис. 3 (сплошные линии). Здесь же показаны ВКФ, рассчитанные по обобщенной формуле (1) со значениями параметров α и *k*, подобранными до наилучшего совпадения с экспериментом (пунктир), значение времени релаксации τ бралось из эксперимента в соответствии с табл. 2. Из рис. 3 (*b, c*) видно, что для димера лучшее совпадение дает модель Кубо в пределе быстрой модуляции, для которой ВКФ рассчитывалась по (2) при оптимальном значении параметра Δ=0.45, максимальное соответствие экспериментальной ВКФ рассчитанной по обобщенной формуле (1) для димера представлено на рис. 3, *b*. В табл. 3 приведены оптимальные значения подбираемых параметров α и *k* и их значения для различных моделей.

Таблица 3

Оптимальные значения параметров α и k в обобщенной формуле (1) и их значения для различных моделей

Состояние, модель	α	*k*	τ, пс
Мономер	1	7	2.01
Димер	3	4	1.48
Модель **Cubo**	1	3	–
Модель **RPG**	$\alpha \leq 1$	$k = 3$	–
Модель **BFP**	1	$k > 3$	–

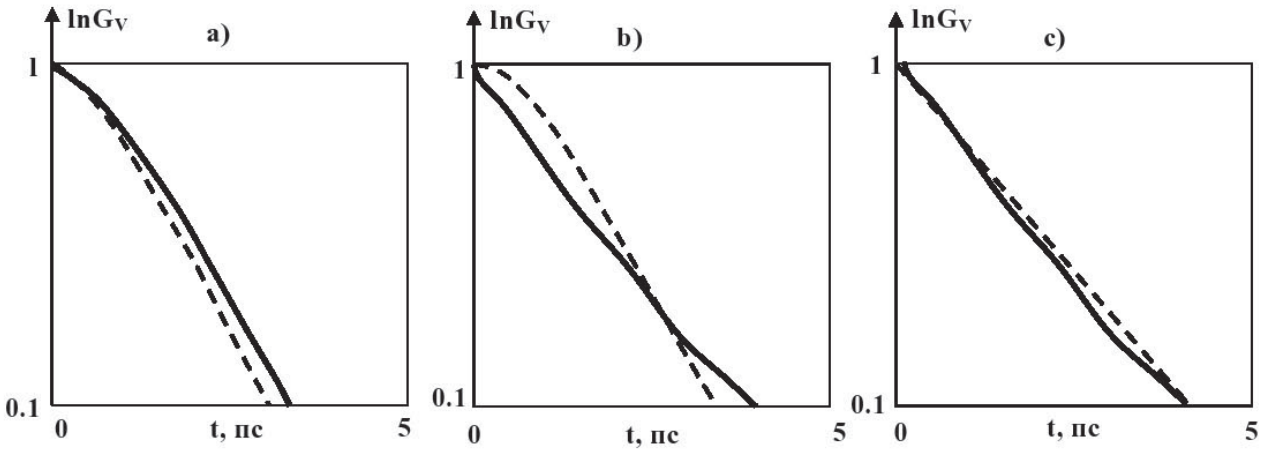

Рис. 3. Экспериментальные ВКФ (сплошные) и модельные ВКФ (пунктир), рассчитанные по (1) при наилучшем совпадении с экспериментом: *a* – мономер ($\alpha = 1$, $k = 7$, $\tau = 2.01$ пс); *b* – димер ($\alpha = 3$, $k = 4$, $\tau = 1.48$ пс); *c* – димер «быстрая» модуляция, рассчитано по (2) при $\Delta = 0.45$

$$G_\nu(t) \propto \frac{1}{\exp\left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot (-\frac{t}{\tau})^{\frac{3}{k}+n\alpha+1}}{n!(\frac{3}{k}+n\alpha)\cdot(\frac{3}{k}+n\alpha+1)}\right]} \quad (1)$$

$$G_\nu(t) = \frac{1}{\exp(\Delta^2 \cdot t)} \quad (2)$$

Из табл. 3 видно, что ВКФ мономеров лучше описывается моделью Бурштейна, Федоренко, Пусепа – BFP(Burshtein A.I., Fedorenko S.G., Pusep A.Yu., 1983; 1987; Constant M., Fauquembergue R., 1973), в которой процесс случайной фазовой модуляции внутримолекулярных колебаний «соударениями» является чисто дискретным марковским процессом, когда при «соударениях» молекул фаза колебания внезапно изменяется на значительную величину, полностью не зависящую от предыдущих значений.

Видно, что ВКФ мономерных молекул лучше описывается моделью BFP, в то время как ВКФ димеров хорошо описывается моделью Кубо в пределе «быстрой» модуляции внутримолекулярных колебаний окружением.

В модели Бурштейна, Федоренко, Пусепа – BFP (полное отсутствие «памяти» внезапное изменение $\nu(t)$ на значительную величину, $\delta\nu$ имеет большое значение, полностью не зависящее от предыдущих значений – полностью разрывной марковский процесс случайной модуляции внутримолекулярных колебаний «соударениями» молекул. Мгновенный сдвиг частоты $\delta\nu$, вызванный каждым столкновением, зависит от расстояния *r* между частицей и ее ближайшими соседями $\delta\nu = f(r) = \frac{C}{r^k}$, по целочисленным значениям *k* можно различить, какого типа взаимодействия между частицами оказывают наибольшее влияние на изменение частоты ($k = 4$ для индукционных, $k = 6$ для дисперсионных, $k = 12$ для отталкивания).

Из табл. 3 видно, что для димеров $k = 4$, что соответствует индукционному характеру взаимодействия между молекулярными диполями ТММ.

По полосе валентного колебания ν(C=O) 1638 см$^{-1}$ в спектре КР рассчитаны временные корреляционные функции (ВКФ) колебательной релаксации $G_\nu(t)$ мономерных и димеризованных молекул жидкой ТММ. Время колебательной релаксации τ_ν мономерных молекул τ_ν=2.01±0.18 пс и димеризованных молекул τ_ν=1.48±0.06 пс. Меньшее время колебательной релаксации димеризованных молекул по сравнению с мономерными молекулами обусловлено большей энергией межмолекулярных взаимодействий в димерах.

Анализ формы контуров колебания ν(C=O) показал, что у мономерных молекул контур шире и имеет больший гауссов вклад, чем у димеров, что связано, по-видимому, с вкладом и энергетической колебательной релаксацией мономеров. Энергетическая релаксация типа резонансного обмена энергией между колебаниями карбонильных групп возможна при хаотическом взаимном расположении мономерных молекул ТММ.

Сопоставление экспериментальных ВКФ с теоретическими (рис. 3) показывает, что ВКФ мономерных молекул лучше описывается моделью BFP, в то время как ВКФ димеров – моделью Кубо в пределе «быстрой» модуляции внутримолекулярных колебаний окружением. Оптимальное подобранное значение $k = 4$ в (1) показывает, что взаимодействие между молекулярными диполями ТММ в димерах имеет, преимущественно, индукционный характер.

Экспериментальное исследование колебательной релаксации одинаковых молекул в жидкости, находящихся в различном локальном окружении (жидкости с различным ближним порядком) по форме контуров полос в их колебательных спектрах затруднено, как правило, сильным перекрыванием полос. Поэтому для получения истинного контура приходится прежде всего решать задачу разделения сложного контура на составляющие. Получаемый результат во многом зависит от корректности разделения. Разделение сложного контура на составляющие относится к некорректно поставленным задачам, требующим для решения дополнительной информации. Обычно оно предполагает задание вида аналитической функции, описывающей каждую компоненту сложного контура, параметры которой уточняются в процессе расчета. Прежде всего встает вопрос о количестве перекрывающихся составляющих в сложном спектре. Он может быть, в принципе, решен чисто математически. Однако, на наш взгляд, количество составляющих должно определяться прежде всего на основе модели жидкости, особенно в случае неявно выраженных максимумов и не сводиться к чисто математической задаче аппроксимации сложной огибающей суммой большего или меньшего числа кривых заданной формы. В противном случае один и тот же контур может быть аппроксимирован в зависимости от особенностей программы различным количеством составляющих, приписать какой-либо физический смысл которым зачастую невозможно, причем рост числа составляющих будет приводить к повышению точности аппроксимации сложного контура.

При разделении нельзя накладывать жестких ограничений на форму контуров составляющих, поскольку это априори во многом предопределит получаемый результат. Контуры составляющих в жидкостях обычно аппроксимируются симметричными кривыми, поскольку применение асимметричных кривых сделало бы практически невозможным однозначное разделение сильно перекрывающихся полос.

В данной работе контуры аппроксимировались кривыми Фойгта. Такая кривая не накладывает жестких ограничений на форму контура и при расчете может изменяться от гауссовой до лоренцевой.

ЛИТЕРАТУРА

1. OMNIC 7.4.127. Thermo Electron Corporation. URL: http://www.thermo.com/spectroscopy.

2. Лазарев В.В., Краузе А.С. // Известия УНЦ РАН. 2013. № 2. С. 27–32.

3. Валиев К.А. // Оптика и спектр. 1961. Т. 11, № 4. С. 465–470.

4. Oxtoby D.W. // Adv. Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 1–48.

5. Oxtoby D.W. // Annual Review of Chemical Physics. 1979. 32. P. 77–101.

6. Dardi P.S., Cukier R.I. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 4145–4153.

II. VIBRATIONAL RELAXATION OF TETRAMETYLUREA MOLECULES BY RAMAN SPECTROSCOPY

© V.V. Lazarev[1], A.S. Krauze[2]

[1] Ufa State Aviation Technical University,
[2] Institute of Molecule and Crystal Physics URC RAS, Ufa, Russin Federation

The article presents the results of the experimental research on vibrational relaxation of tetramethylurea (TMU) molecules by Raman spectroscopy. It analyzes the association of TMU molecules manifested by complex structure of the band contour of stretching vibration ν (C = O). Calculations are made to find the time correlation function (TCF) of vibrational relaxation of TMU molecules in monomeric and dimeric states. Experimental TCF are compared with the model one, the vibrational relaxation of the monomeric and dimeric TMU molecules is discussed.

Key words: tetramethylurea, monomers, dimers, shape of the contour, time correlation function, vibrational relaxation.