ФИЗИКА

УДК 535.33+534.4

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

© В.В. Лазарев, А.С. Краузе

Представлено исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния колебательной релаксации молекул тетраметилмочевины (ТММ) и влияние на нее молекулярной ассоциации. Первая часть статьи посвящена выбору объекта исследования. Кратко обсуждаются основные модели колебательной релаксации молекул в жидкостях. Рассматриваются формы контуров полос и временные корреляционные функции. Обсуждаются недостатки стохастической модели Кубо. Приводится обобщенная формула расчета временных корреляционных функций для различных моделей.

Ключевые слова: колебательная релаксация, форма контура, временные корреляционные функции, марковские процессы.

По форме контуров полос КР в спектре изотропного рассеяния исследована колебательная релаксация молекул жидкой тетраметилмочевины (ТММ) $(CH_3)_4N_2CO$.

Молекула ТММ – полярна (μ = 3.4D), ее дипольный момент локализован, преимущественно, на карбонильной группе. Образование устойчивого димера в жидкости происходит за счет взаимодействия молекулярных диполей и водородных связей между С-Н группами одной и атомом кислорода С=О группы другой молекулы [1] (рис. 1).

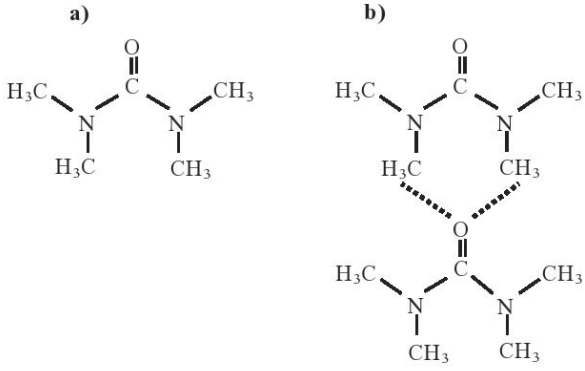

Рис. 1. Мономер (*a*) и цепочечный димер (*b*) ТММ

Ассоциация молекул ТММ наиболее отчетливо проявляется в сложной структуре контура полосы валентного колебания карбонильной группы ν(C=O) 1638 см$^{-1}$ [1–2]. Контур этой полосы состоит из двух компонент, обусловленных молекулами ТММ в мономерном состоянии и молекулами, входящими в состав димеров (рис. 2). Представляло интерес исследовать колебательную релаксацию молекул, находящихся в жидкости в мономерном состоянии и в составе димеров.

Контуры полос в колебательных спектрах жидкостей формируются колебательной и ориентационной релаксацией молекул. Если в спектрах ИК поглощения разделить вклады от этих процессов невозможно, то в спектрах комбинационного рассеяния (КР) можно исследовать эти процессы раздельно, регистрируя контур полосы при двух взаимно перпендикулярных поляризациях рассеянного излучения – VV и HV, из которых вычисляются изотропный (*iso*) и анизотропный (*aniso*) контуры:

$$I_{iso}(\omega) = I_{VV}(\omega) - \frac{4}{3} I_{VH}(\omega) \qquad (1)$$

$$I_{aniso}(\omega) = I_{HV}(\omega)\,. \qquad (2)$$

Контуры полос в спектре изотропного рассеяния $I_{iso}(\omega)$ содержат информацию толь-

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

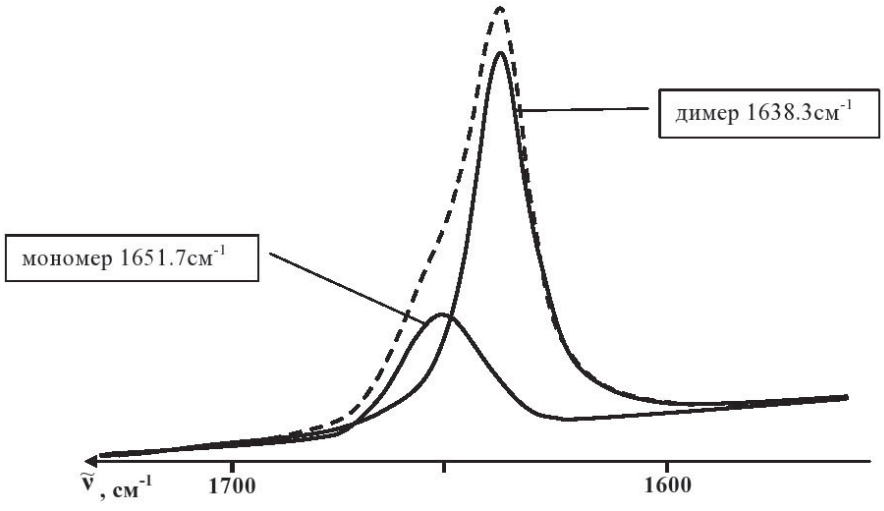

Рис. 2. Полоса валентного колебания ν(C=O) жидкой ТММ и результат ее разложения на составляющие (составляющие аппроксимировались кривыми Фойгта)

ко о колебательной релаксации молекул, а контуры полос в анизотропном спектре $I_{aniso}(\omega)$ – информацию о колебательной и ориентационной релаксации одновременно.

Межмолекулярные взаимодействия и хаотическое тепловое движение изменяют мгновенное значение частоты внутримолекулярных колебаний молекул и при «соударениях» прерывают их фазу. При такой случайной фазовой модуляции внутримолекулярного колебания его частота $\omega(t)$ является случайной функцией времени [3]. Случайные функции описываются временной функцией корреляции $G(t)$ (ВКФ) [4], вид которой зависит от природы случайного процесса. Спектральная плотность мощности случайного процесса, каким является рассеяние или поглощение света молекулой, связано, согласно теореме Винера-Хинчина, с ВКФ $G(t)$ этого процесса парой преобразований Фурье [4]:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} G(t)\exp(-i\omega t)dt \qquad (3)$$

$$G(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} I(\omega)\exp(i\omega t)dv \,. \qquad (4)$$

Подход с помощью ВКФ к изучению молекулярной динамики использует весь контур спектральной полосы и позволяет проследить развитие релаксационного процесса во времени.

В жидкостях колебательная релаксация обусловлена, преимущественно, колебательной дефазировкой [5–6]. Фазовую релаксацию обычно описывают стохастической моделью Кубо [7–8], предполагающей, что молекулярный осциллятор, взаимодействующий с окружением, колеблется с переменной частотой $\omega(t) = \omega_0 + \delta\omega(t)$, где $\delta\omega(t)$ – характеризует флуктуацию колебательной частоты по стационарному стохастическому закону вследствие флуктуаций межмолекулярных взаимодействий, обусловленных тепловым движением молекул, ω_0 – частота максимума полосы. Флуктуации частоты $\delta\omega(t)$ описываются среднеквадратичной амплитудой модуляции $\Delta = \sqrt{\langle \delta\omega^2 \rangle}$ и временем корреляции $\tau_к$. Величина Δ^2 совпадает со значением второго частотного момента M_2 контура полосы в изотропном спектре:

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (\omega - \omega_0)^2 I_{IS}(\omega)d\omega \,. \qquad (5)$$

Если случайная величина $\Delta\omega(t)$ распределена по нормальному (гауссову) закону, то

$$G_v(t) = \exp\left\{-\Delta^2\tau_k\left[t - \tau\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_k}}\right)\right]\right\}. \qquad (6)$$

Предельные случаи, когда $t << \tau_k$ и $t >> \tau_k$, соответствуют двум типам модуляции внутримолекулярных колебаний окружением осцилятора.

1) При $t << \tau_k$ (время жизни окружения τ_k больше времени жизни колебательного состояния) модуляция медленная, а уширение линий – неоднородное. ВКФ приобретает вид:

$$G_v(t) = \exp\left\{-\Delta^2\tau_k\left[t - \tau_k\left(1 - \frac{t}{\tau_k} + \frac{t^2}{2\tau_k^2}\right)\right]\right\} \approx$$

$$\approx \exp\left\{\frac{\Delta^2 t^2}{2}\right\},$$

или $$\ln[G_V(t)] = -\frac{\Delta^2 \cdot t^2}{2}, \quad (7)$$

и $$\ln[G_V(t)] = -t^2. \quad (8)$$

Контур полосы – кривая Гаусса.

2) При $t >> \tau_k$ (время жизни окружения τ_k меньше времени жизни колебательного состояния) модуляция быстрая, а уширение линий – однородное. ВКФ имеет вид:

$$G_V(t) \approx \exp(-\Delta^2 \cdot t \cdot \tau_k) \quad (9)$$

или $$\ln[G_V(t)] = -\Delta^2 \cdot t \cdot \tau_k \quad (10)$$

и $$\ln[G_V(t)] = -t. \quad (11)$$

Контур полосы – кривая Лоренца.

Время колебательной релаксации τ_V определяется как

$$\tau_V = \int_0^\infty G_V(t)dt. \quad (12)$$

Реальный экспериментальный контур всегда задан в конечном спектральном интервале (от $\tilde{\nu}_0 = 0$ – максимума полосы до $\tilde{\nu}_{max} = a$). Поэтому экспериментально значение второй частотный момент вычисляется по формуле

$$M_2 = \int_0^a (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 I_{iso}(\nu)d\nu \quad (13)$$

и $$\tau_\nu = \int_0^{t_{max}} G_V dt. \quad (14)$$

Времена τ_V и τ_k связаны соотношением

$$\tau_k = \frac{\tau_\nu}{\Delta^2}. \quad (15)$$

Вид ВКФ для быстрой и медленной модуляции в полулогарифмической шкале показан на рис. 3. Графики построены по формулам

$$G(t) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\Delta^2 \cdot t^2}{2}\right)} \text{(медленная)}, \quad (16)$$

$$G(t) = \frac{1}{\exp(\Delta^2 \cdot t)} \text{ (быстрая)}. \quad (17)$$

При неупругих (неадиабатических) «соударениях» колебательное состояние изменяется, обусловливая и энергетическую релаксацию (T_1 – процесс). При упругих (адиабатических) «соударениях» скачком изменяется только фаза колебания, они вызывают только дефазировку (T_2 – процесс). Экспериментально установлено, что в жидкостях «соударения» имеют, преимущественно, адиабатический характер (T_2 – процесс).

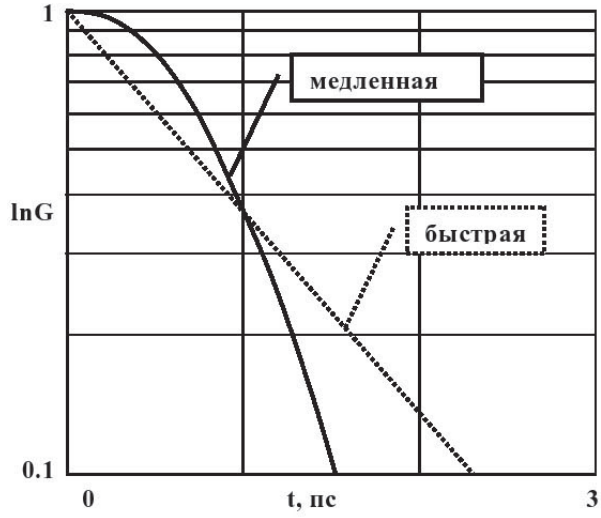

Рис. 3. ВКФ модели Кубо в пределе быстрой и медленной модуляции

Стохастическая теория формы спектральной линии Кубо – простое феноменологическое описание неоднородного и однородного уширения линий. Она успешно используется для анализа многих экспериментов. «Универсальность» модели релаксации Кубо зачастую не позволяет ей «почувствовать» небольшие отклонения от этой модели, наблюдаемые в эксперименте, а погрешности определения экспериментальных ВКФ приводят к тому, что их часто можно согласовать с моделью Кубо. Поэтому модель Кубо – распространенное приближение для описания ВКФ жидкостей самой различной природы.

Гауссов характер распределения случайной величины $\delta\omega(t)$ в теории Кубо, по сути, означает марковский характер случайного процесса частотной модуляции (без «памяти», каждое последующее значение частоты зависит лишь от одного предыдущего).

Гауссов характер распределения $\delta\omega(t)$ приводит к ВКФ вида простой экспоненты

$$G_v(t) \propto \frac{1}{\exp(\frac{t}{\tau})}. \quad (18)$$

Однако броуновское движение частицы в вязкой среде – это немарковский процесс, броуновская частица, двигаясь в вязкой среде, увлекает окружающие частицы. Такое взаимное влияние приводит к зависимости движения броуновской частицы от ее прошлого состояния в вязкой среде («память»). Это влияние заметнее на малых временных интервалах и для небольших частиц. Отклонение от марковского поведения будет тем большим, чем больше вязкость жидкости, а следовательно, будет зависеть от характера межмолекулярных взаимодействий и температуры.

Стохастическая модель ВКФ Кубо и экспоненциальная ВКФ колебательной релаксации не является единственной моделью колебательной дефазировки в жидкостях. Экспериментальные ВКФ иногда отклоняются от этой зависимости. Так, молекулярная теория дает неэкспоненциальный вид ВКФ. Неэкспоненциальная ВКФ точнее описывает форму линии в промежутке между неоднородным и однородным уширением [9].

Существуют различные подходы к моделированию $G_V(t)$. Уширение линий изотропного КР обусловлено нестационарными межмолекулярными взаимодействиями, случайно изменяющими мгновенную частоту колебаний $\Delta\omega = f(t)$. Такой процесс зависит от временного изменения фазовой памяти и может быть марковским (отсутствие «памяти» при столкновениях – модель Кубо (Cubo)) [7–10], немарковским (есть «память» при «столкновениях» – величина случайного изменения частоты $\delta\omega$ зависит от предыдущих значений – модель Ротшильда, Перро, Гийома (RPG)) [11–12] и чисто дискретным марковским (полное отсутствие «памяти» – внезапное изменение $\omega(t)$ на значительную величину ($\delta\omega$ имеет большое значение, полностью не зависящее от предыдущих значений) – модель Бурштейна, Федоренко, Пусепа – BFP[13–15]. Мгновенный сдвиг частоты $\delta\omega$, вызванный каждым столкновением, зависит от расстояния r между частицей и ее ближайшими соседями $\delta\omega = f(r) = \frac{C}{r^k}$, 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).

Модель RPG приводит к ВКФ вида

$$G_v(t) = \exp(-\frac{t}{\tau})^{\alpha}, \text{ где } (0 < \alpha \le 1). \quad (19)$$

Экспериментально установлено, что в молекулярных жидкостях и ионных растворах фазовая память, преимущественно, коротка и увеличивается при понижении температуры [15–23].

Корректного подхода к выбору вида $G_V(t)$ между этими моделями нет, особенно если отклонение экспериментальной ВКФ от этой зависимости мало. Подогнать экспериментальную $G_V(t)$ под это уравнение несложно, что будет соответствовать модели Cubo. Кроме этого, трудно объяснить, почему в жидкостях, где взаимодействия между молекулами значительны, применима модель сильных газоподобных столкновений с отсутствием памяти (модель BFP). Установить тип модуляции, сравнивая наблюдаемые формы полос (или ВКФ) с теоретическими, сложно из-за экспериментальных погрешностей, особенно при небольших различиях между ними. В этом смысле более надежным является наблюдение эффектов, перекрывающих экспериментальные погрешности. Например, сдвиг частоты при переходе пар – раствор $\Delta\omega$, когда он сравним с колебательной шириной δ; для медленной модуляции $\delta\omega \sim \delta$, а для быстрой модуляции $\delta\omega >> \delta$ [24].

В [25] предложено аппроксимировать экспериментальные ВКФ $G_V(t)$ выражением более общего вида, содержащего модели Cubo, RPG и BFP как частные случаи. В зависимости от значений параметров, входящих в него и подбираемых при аппроксимации экс-периментальной корреляционной функции этой зависимостью, она автоматически приводит к модели того или иного типа.

$$-\frac{\ln G_v(t)}{M_2\tau^2} = \frac{3}{k}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n\cdot(\frac{t}{\tau})^{\frac{3}{k}+n\alpha+1}}{n!(\frac{3}{k}+n\alpha)\cdot(\frac{3}{k}+n\alpha+1)}. \quad (20)$$

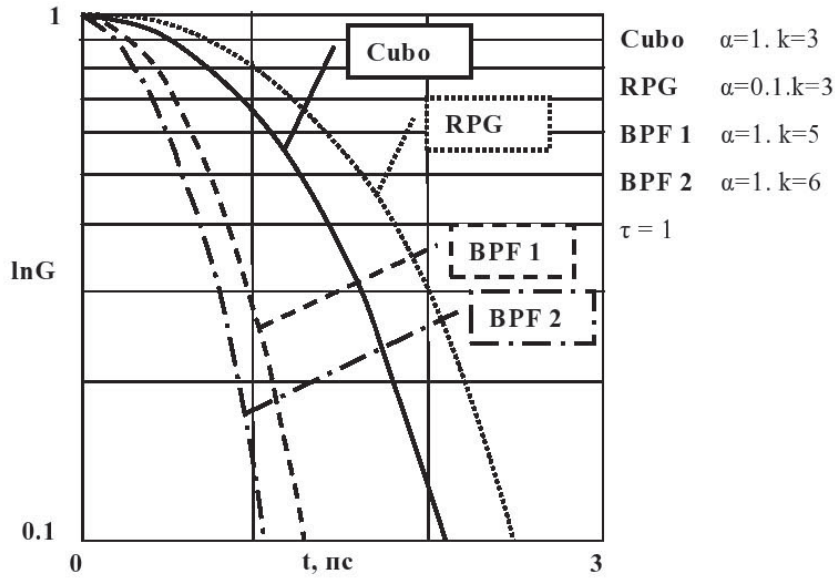

Рис. 4. ВКФ колебательной релаксации для моделей Cubo, RPG и BFP при одинаковом времени релаксации τ, вычисленные по (21)

Если: 1) $k = 3$ и $\alpha = 1$ – модель Cubo;

2) $k = 3$ и $\alpha \le 1$ – модель RPG;

3) $k > 3$ ($k = 4 \div 12$) и $\alpha = 1$ – модель BFP.

Подбирая значения k и α и подгоняя это выражение под экспериментальные ВКФ, можно судить о взаимодействиях.

Поскольку M_2, τ и k не зависят от t и в этой формуле постоянны, то:

$$G_v(t) \propto \frac{1}{\exp\left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot (\frac{t}{\tau})^{\frac{3}{k}+n\alpha+1}}{n!(\frac{3}{k}+n\alpha)\cdot(\frac{3}{k}+n\alpha+1)}\right]}. \quad (21)$$

Вид корреляционных функций моделей Cubo, RPG и BFP при одинаковом времени релаксации τ показан на рис. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазарев В.В., Хатмуллина М.Т., Краузе А.С., Рабчук Л.В. // Башк. хим. журн. 2010. Т. 17, № 1. С. 71–73.

2. Лазарев В.В., Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. // ЖФХ. 2012. Т. 86, № 1. С. 69–74.

3. Bratos S., Tarjus G. // Phys. Rev. 1981.V. A24. № 3. P. 1591–1600.

4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 418 с.

5. Oxtoby D.W. // Advances in Chem. Phys. 1979. V. 40. P. 1–48.

6. Oxtoby D.W. //Annual Review of Chem. Phys. 1979. V. 32. P. 77–101.

7. Kubo R. A Stochastic Theory of Line Shape and Relaxation // Fluctuation, Relaxation and Resonance in Magnetic Systems, D. Ter Haar, Ed. 1962. Oliver & Boyd, Edinburgh.

8. Rothschild W.G. // J.Chem. Phys. 1976. V. 65, № 8. P. 2958–2961.

9. Saven J.G., Skinner J.L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99, № 6. P. 4391–4402.

10. Rothschild W.G. // J.Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 455–462.

11. Rothschild W.G., Perrot M., Guillaume F. // Chem. Phys. Lett.. 1986. V. 128. P. 591–594.

12. Rothschild W.G., Perrot M., Guillaume F. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 7293–7299.

13. Burshtein A.I. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 83. P. 335–340.

14. Fedorenko S.G., Pusep A.Yu., Burshtein A.I. // Spectrochim. Acta Part A. 1987. V. 43. P. 483–488.

15. Constant M., Fauquembergue R. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 4031–4033.

16. Kirillov S.A. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 200. P. 205–208.

17. Kirillov S.A., Kolomietz T.M. // Spectrochim. Acta. 1992. V. 48A. P. 867–871.

18. Kirillov S.A. // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 202. P. 459–463.

19. Kirillov S.A. // J.Mol. Liquids. 1998. V. 76. P. 35–95.

20. Aliev A.R., Gadzhiev A.Z. // J.Mol. Liquids. 2003. V. 107, № 1–3. P. 59–67.

21. Gafurov M.M., Aliev A.R. // Spectrochim. Acta Part A. 2004. V. 60, № 7. P. 1549–1555.

22. Kirillov S.A., Voyiatzis G.A., Musiyenko I.S. // J. Raman Spectroscopy. 1998. V. 29. P. 215–218.

23. Bratos S., Guissani Y., Leicknam J.C. Int. School of Phys. Enrico Fermi, Varenna on lake Como. 1978. Course 75. Amsterdam. 1980. P. 375–392.

24. Kirillov S.A., Musiynko J.S. // In: Fifteenth International conference on Raman spectroscopy. Vol. II. Proceedings of the Fifteenth International conference on Raman spectroscopy. August 11–16. 1996. Pittsburgh. PA USA. P. 29–30.

25. Mukamel S. // Chem.Phys. 1979. V. 37, № 1. P. 33–47; 1979. V. 71, № 7. P. 2884–2891.

I. 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 Ufa Research Center
of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russin Federation

The article presents the research of the vibrational relaxation of tetramethylurea molecules (TMU) by Raman spectroscopy and the influence of the molecular association. The first part of the article deals with the choice of the object of our study. The basic models of vibrational relaxation of molecules in liquids are briefly discussed. Consideration is given to the shapes of the band contours and time correlation functions. Shortcomings of the Kubo stochastic model are discussed. The generalized formula for calculating time correlation functions of vibrational relaxation is presented to describe the correlation functions for different models.

Key words: vibrational relaxation, shape of the contour, time correlation function, Markovian processes.