

УДК 535.375.5 : 539.196.3

Н. И. РЕЗАЕВ, М. Б. ТАБИБИ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА ВКР
ПИРИДИНА В РАСТВОРАХ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ
СПИРТАМИ**

Исследованы спектры вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) пиридина в растворах с метиловым, этиловым и *n*-пропиловым спиртами. Установлено, что комплексообразование в растворах за счет межмолекулярных водородных связей существенно влияет на спектральный состав ВКР.

Как известно, межмолекулярное взаимодействие в растворах может влиять на внутримолекулярные колебания вещества. Это влияние наблюдается в инфракрасных спектрах поглощения и спектрах спонтанного комбинационного рассеяния (СКР). В связи с развитием лазерной техники в некоторых работах [1—4] отмечалось, что межмолекулярное взаимодействие в растворах влияет и на спектры вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Однако исследовано в этом направлении очень мало и характерные черты проявления межмолекулярного взаимодействия в спектрах ВКР остаются еще невыясненными.

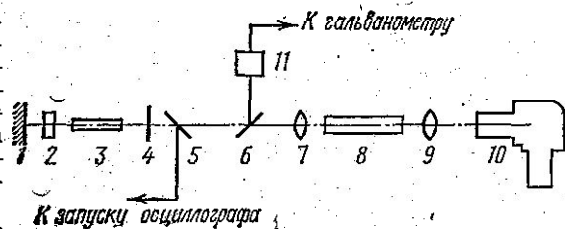
В настоящей работе были исследованы спектры ВКР пиридина в растворах с метиловым, этиловым и *n*-пропиловым спиртами. В этих растворах существует сильное межмолекулярное взаимодействие, которое приводит к образованию водородных связей. В спектрах СКР этих растворов ранее [5—7] наблюдались характерные изменения. Кроме линии с частотой 990 см^{-1} , принадлежащей мономерным молекулам пиридина, появляется линия с частотой 1000 см^{-1} , которая была отнесена к молекулам пиридина, связанным в комплексы с молекулами растворителя.

В настоящей работе исследовался также контрольный раствор пиридин — CCl_4 . Четыреххлористый углерод является нейтральным растворителем, который слабо взаимодействует с пиридином. Как показали предыдущие исследования [7], спектр СКР пиридина не изменяется при переходе от чистого вещества к раствору пиридин — CCl_4 . Следует отметить, что спектры ВКР исследуемых растворов получены впервые.

Схема экспериментальной установки приведена на рисунке. Возбуждение спектров ВКР производилось оптическим квантовым генератором (ОКГ) на рубине с модулированной добротностью. В качестве модулятора добротности использовался просветляющийся фильтр в виде

раствора криптоцианина в этиловом спирте. Концентрация криптоцианина была подобрана такой, что ОКГ работал в одноичковом режиме. Длина рубинового стержня ~ 120 мм, диаметр ~ 12 мм. Световая энергия накачивалась в рубин двумя импульсными лампами ИФП-2000. Мощность излучения гигантского импульса составляла 6 МВт.

Схема установки для исследования ВКР в растворах. 1 — стопроцентное отражающее зеркало, 2 — осветляющий фильтр, 3 — убин; 4, 5 и 6 — стеклянные пластинки, 7, 9 — линзы, 8 — кювета с исследуемым веществом, 10 — спектрограф ИСП-51, 11 — термо-батарея



Исследуемые растворы в кювете длиной 30 см помещались вне резонатора ОКГ. Для возбуждения спектров ВКР пучок лазерного излучения фокусировался с помощью линзы с фокусным расстоянием $f=18$ см внутрь кюветы с раствором. Спектры ВКР исследуемых растворов фотографировались на пластинки ИНФРА-840 с помощью спектрографа ИСП-51 с камерой $F=800$ мм. В работе исследовалась стоксовская область ВКР. Спектр каждого раствора фотографировался за один импульс излучения рубина. Ошибка измерения положения спектральных линий в области 1000 см^{-1} составляла $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, а для больших частот она увеличивалась.

Полученные результаты и их обсуждение

В таблицах 1—4 приведены наблюдаемые частоты спектров ВКР исследуемых растворов.

В первой колонке каждой таблицы указаны частоты спектра ВКР чистого пиридина. Концентрация растворов (в первой строчке) указана в виде отношения числа молекул пиридина к числу молекул растворителя

Таблица 1
Наблюдаемые частоты (см^{-1}) линий ВКР в растворе пиридин — CCl_4

100% пиридина	8:1	4:1	2:1	1:1	Отнесенные частоты
40	40	40	—	—	$\nu_2 - \nu_1$
950	950	950	—	—	$2\nu_1 - \nu_2$
990	990	990	990	990	ν_1
1030	1030	1030	1030	1030	ν_2
1945	1945	—	—	—	$3\nu_1 - \nu_2$
1985	1985	1985	1980	1980	$2\nu_1$
2025	2025	2025	2025	2025	$\nu_1 + \nu_2$
2980	2980	2980	2980	2980	$3\nu_1$
—	3010	—	—	—	$2\nu_1 + \nu_2$
0,74	0,86	1,03	1,25	1,37	Энергия (Дж)
37	43	50	63	68	Мощность (МВт)

теля. Минимальная концентрация пиридина для каждого раствора ограничивалась возможностью возбуждения спектра ВКР при данном уровне накачки ОКГ. В последней колонке таблиц дано отнесение частот к различным колебаниям молекул пиридина.

Таблица 2

Наблюдаемые частоты (см^{-1}) линий ВКР в растворе пиридин — метиловый спирт

100% пиридина	8:1	4:1	2:1	1:1	Отнесение частот
40	40	40	40	—	$\nu_2 - \nu_1$
950	950	950	950	—	$2\nu_1 - \nu_2$
990	990	990	980	990	ν_1
1030	1030	1030	1030	1030	ν_3
—	—	—	—	1070	$2\nu_2 - \nu_1$
1945	1945	1945	1945	—	$3\nu_1 - \nu_2$
1985	1985	1985	1985	—	$2\nu_1$
2025	2025	2025	2035	2025	$\nu_1 + \nu_2$
—	—	2065	2065	2065	$2\nu_2$
2980	2980	2980	—	—	$3\nu_1$
—	—	—	—	3060	ν_3
0,55	0,58	0,66	0,71	0,81	Энергия (Дж)
34	36	41	44	50	Мощность (МВт)

Таблица 3

Наблюдаемые частоты (см^{-1}) линий ВКР в растворе пиридин — этиловый спирт

100% пиридина	8:1	4:1	2:1	1:1	1:2	Отнесение частот
40	40	40	40	40	—	$\nu_3 - \nu_1$
—	—	—	—	80	—	$2\nu_2 - 2\nu_1$
950	950	850	950	950	—	$2\nu_1 - \nu_2$
990	990	990	990	990	990	ν_1
—	—	—	—	—	997	ν_{1A}
1030	1030	1030	1030	1030	1030	ν_2
—	—	—	1070	1070	—	$2\nu_2 - \nu_1$
—	—	—	1113	1113	—	$3\nu_2 - \nu_1$
1945	1945	1945	1945	1945	—	$3\nu_1 - \nu_2$
1985	1985	1985	1985	1985	—	$2\nu_1$
—	—	—	—	—	1990	$\nu_1 + \nu_{1A}$
2025	2025	2025	2028	2028	—	$\nu_1 + \nu_2$
—	—	—	2065	2065	—	$2\nu_2$
—	—	—	—	2105	—	$3\nu_2 - \nu_1$
—	—	—	—	—	2940	$\nu_{\text{спирт}}$
2980	2980	2980	2980	—	—	$3\nu_1$
—	3010	3010	—	—	—	$2\nu_1 + \nu_2$
—	—	3055	3060	3060	3060	ν_3
0,56	0,50	0,75	0,85	0,99	0,92	Энергия (Дж)
35	31	47	53	62	57	Мощность (МВт)

Частота $\nu_1 = 990 \text{ см}^{-1}$ принадлежит валентному полносимметричному колебанию скелета пиридинового кольца, форма которого условно обозначается $Q(NC)$, $Q(CC)$ [8]. Частота $\nu_2 = 1030 \text{ см}^{-1}$ также относится к полносимметричному колебанию пиридинового кольца, но в этом колебании наряду с растяжением связей участвует деформация углов кольца. Форма этого колебания — $Q(CC)$, $\gamma(CNC)$ [8]. И, наконец, частота $\nu_3 \approx 3060 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным полносимметричным колебаниям атомов водорода и форма этих колебаний обозначается $q(C-H)$ [8].

Таблица 4

Наблюдаемые частоты (см^{-1}) линий ВКР в растворе пиридин—н. пропиловый спирт

100% пиридина	8:1	4:1	2:1	1:1	Отношение частот
40	40	—	—	—	$\nu_2 - \nu_1$
950	950	950	950	—	$2\nu_1 - \nu_2$
990	990	990	990	990	ν_1
—	—	—	—	997	ν_{1A}
1030	1030	1030	1030	1030	ν_2
1945	1945	1948	1948	—	$3\nu_1 - \nu_2$
1985	1985	1985	1985	1985	$2\nu_1$
2025	2025	2025	2025	—	$\nu_1 + \nu_2$
2980	2980	2980	2980	—	$3\nu_1$
—	3010	—	—	—	$2\nu_1 + \nu_2$
—	—	—	3060	3060	ν_3
0,79	0,88	0,81	0,92	0,94	Энергия (Дж)
39	44	40	46	48	Мощность (МВт)

В двух нижних строчках каждой таблицы указаны энергия (Дж) и мощность (МВт) возбуждающего излучения, которые были измерены в присутствии исследуемого вещества в момент съемки спектров ВКР. Энергия измерялась непосредственно с помощью термобатареи И (рис.), а мощность определялась по величине энергии и длительности импульса, которая была измерена с помощью импульсного осциллографа И2-7. Длительность импульса возбуждающего излучения в присутствии всех исследуемых растворов практически не изменялась и составляла величину 16—20 нс.

Мощность возбуждающего излучения в присутствии исследуемых веществ значительно превосходит мощность гигантского импульса ОКГ, измеренную в отсутствии растворов. Такое увеличение мощности возбуждающего излучения можно объяснить тем, что в исследуемом веществе происходит обратное вынужденное рассеяние Мандельштама—Бриллюэна, излучение которого попадает в рубин, усиливается в нем и затем после отражения от стопроцентного зеркала снова распространяется в направлении исследуемого вещества. Это явление для других веществ ранее наблюдалось в работах [9—13].

В спектре чистого пиридина (см. таблицы) надежно возбуждались компоненты с частотами ν_1 и ν_2 , компоненты с кратными частотами $m\nu_1$ и компоненты из комбинации частот $\nu_2 - \nu_1$ и $m\nu_1 \pm \nu_2$ (где m — целое число). Иногда на отдельных снимках получались компоненты с частотой

тами $2\nu_1 + \nu_2 = 3010$ и $\nu_3 = 3050$ см⁻¹, что, вероятно, было связано со случайным изменением условий возбуждения.

Для раствора пиридина в нейтральном растворителе ССl₄ (табл. 1) не обнаружено заметного изменения частот или появления новых линий по сравнению со спектром чистого пиридина. Только при концентрации 8:1 наряду с другими линиями стала надежно возбуждаться линия с частотой 3010 см⁻¹, которая в чистом пиридине появлялась на отдельных снимках.

В растворах пиридина со спиртами (табл. 2—4) происходит существенное изменение спектрального состава ВКР по сравнению с чистым пиридином. Это нельзя объяснить увеличением мощности возбуждающего излучения за счет обратного вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна. Для раствора пиридин — ССl₄ происходит наибольшее увеличение мощности возбуждающего излучения по сравнению со всеми исследованными растворами (табл. 1—4). Однако спектральный состав ВКР для этого раствора существенно не изменился.

Появление новых компонентов в спектре ВКР пиридина в растворах со спиртами естественно объясняется за счет влияния межмолекулярного взаимодействия и образования комплексов. Например, компонент с частотой $\nu_{1A} = 997$ см⁻¹ можно отнести к молекулам пиридина, ассоциированным в комплексы с молекулами растворителя за счет образования водородных связей. Частота этого компонента в точности соответствует частоте линии комплексов в спектре СКР соответствующего раствора [5—7].

В спиртовых растворах пиридина в дополнение к тем линиям, которые имеются в спектре чистого пиридина, наблюдаются также линии с основной частотой ν_3 и составными частотами $n\nu_2 - m\nu_1$ (где n и m — целые числа).

Частота ν_2 принадлежит как мономерным, так и ассоциированным молекулам пиридина. Она наблюдается в широкой области концентраций во всех растворах. Специальные исследования показали, что в активных растворах, где образуются комплексы, порог генерации этой частоты понижается по сравнению с чистым пиридином. Очевидно, этим можно объяснить, что в спектрах ВКР растворов пиридина со спиртами наблюдается большее число компонентов с участием частоты ν_2 , в частности компонентов с кратной частотой $2\nu_2$. Аналогично объясняется и появление частоты ν_3 в спиртовых растворах. По-видимому, порог генерации излучения с частотой ν_3 в этих растворах ниже, чем в чистом пиридине.

В растворе пиридин-этиловый спирт при концентрации 1:2 (табл. 4) возбуждается линия с частотой 2940 см⁻¹. Вероятнее всего она принадлежит валентным колебаниям СН-групп спирта.

Итак, исследования показали, что спектральный состав ВКР пиридина в растворах с алифатическими спиртами существенно изменяется. За счет межмолекулярного взаимодействия и образования комплексов в спектрах растворов появляются линии, которые отсутствуют у чистого пиридина. Варьированием концентрации растворов можно изменять спектральный состав ВКР при одной и той же энергии накачки лазера.

В заключение выражаем большую благодарность проф. Ф. А. Королеву за постоянное внимание к настоящей работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Geller M., Bortfeld D. P., Sooy W. R. «Appl. Phys. Lett.», 1963, 3, 36.
2. Stoicheff B. P. «Phys. Lett.», 1963, 7, 186.
3. Kaiser W., Maier M., Giordmaine J. A. «Appl. Phys. Lett.», 1965, 6, N 2, 25.

4. Кондиленко И. И., Коротков П. А., Малый В. И. «Оптика и спектроскопия», 1971, 31, № 6, 909.
5. Hattem S., Valladas-Dubois S., Volkinger H. «Copte Rendue Acad. Sci.», 1949, 228, 182.
6. Kasha G. «Indian Journ. Phys.», 1956, 30, 519.
7. Резаев Н. И., Васильева А. Н. «Вести. Моск. ун-та. Сер. мех., мат., астрон., физ.», 1966, № 1, 15.
8. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970, с. 464.
9. Garmire E., Townes C. H. «App. Phys. Lett.», 1964, 5, 84.
10. Brewer R. G. «App. Phys. Lett.», 1964, 5, 127.
11. Burlefinger E., Puell H. «Phys. Lett.», 1965, 15, 313.
12. Wiggins T. A., Wick R. V., Rank D. H., Guenther A. H. «App. Optics», 1965, 4, 1203.
13. Королев Ф. А., Баскакова З. А., Одинцов В. И., Сингурел Г. А. «Оптика и спектроскопия», 1968, 25, вып. 1, 142.

Поступила в редакцию
8.5 1975 г.

Кафедра
оптики