

УДК 539.6, 539.196.3

**ОСОБЕННОСТИ ЛИБРАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ БЕНЗОНИТРИЛА
И орто-ДИХЛОРБЕНЗОЛА В ЖИДКОСТИ**

© 2009 В.Г. Никифоров*, В.С. Лобков

*Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН**Статья поступила 21 июня 2008 г.*

В работе представлены результаты изучения либраций молекул в жидких орто-дихлорбензоле ($C_6H_4Cl_2$) и бензонитриле (C_6H_5CN) при комнатной температуре. В исследовании использована техника фемтосекундной поляризационной спектроскопии с регистрацией оптического эффекта Керра (ОЭК). С целью анализа либрационного отклика совокупный сигнал ОЭК разделен на составляющие колебательно-вращательные молекулярные отклики. Путем моделирования либрационного отклика установлен вид функции распределения либрационных частот, проведен качественный анализ особенностей локальных потенциалов молекул.

Ключевые слова: межмолекулярные взаимодействия, либрация молекул, фемтосекундная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей статье предметом изучения являются либрации молекул (вращательные качания около равновесной ориентации), которые совершаются между вращательными диффузионными перескоками молекул в жидкости [1—3]. Либрации в значительной мере определяются параметрами локальных потенциалов, которые обусловлены взаимодействиями молекул с их ближайшим окружением. Это позволяет на основе анализа характера молекулярных либраций получать информацию об особенностях локальных взаимодействий молекул [4, 5].

В настоящей работе изучение либраций опирается на возможности фемтосекундной спектроскопии, использующей оптическую схему "импульс накачки—пробный импульс" [6—8]. Эта схема вместе с методом регистрации оптического эффекта Керра (ОЭК) [9] дает возможность исследовать молекулярную динамику с фемтосекундным разрешением [10—13]. Сигнал в экспериментах по регистрации ОЭК является кубическим нелинейным откликом среды, который содержит низкочастотные колебательно-вращательные отклики молекул, возбуждаемые лазерными импульсами длительностью 10—100 фс. Суть метода заключается в создании динамической анизотропии поляризуемости среды накачивающим лазерным импульсом, после чего происходит зондирование слабым пробным импульсом, а именно, фиксируется изменение поляризации импульса на выходе из среды. В эксперименте регистрируются следующие колебательно-вращательные молекулярные отклики: отклик внутримолекулярных колебаний, вращательный и либрационный отклики молекул. Помимо этих откликов в сигнале ОЭК присутствует отклик кубической электронной гиперполяризуемости [10—13]. Одновременная регистрация указанных сигналов в известной степени затрудняет анализ молекулярной динамики. Однако существуют подходы [5, 14, 15], позволяющие разделять сигнал ОЭК на составляющие вклады и таким образом изучать интересующее молекулярное движение.

* E-mail: vgnik@mail.ru

Исследование либраций молекул с аксиальной симметрией (ацетонитрил CH_3CN , триметил-ацетонитрил $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$, фтороформ CHF_3 и хлороформ CHCl_3) на основе регистрации ОЭК [5] показало, что релаксация либрационного отклика происходит за время порядка 0,5 пс. Основным механизмом релаксации является дефазировка когерентных либраций молекул. Широкий спектр либрационных частот обусловлен локальной неоднородностью среды. Также показано, что для жидких CH_3CN , $(\text{CH}_3)_3\text{CCN}$, CHF_3 и CHCl_3 функция распределения частот либраций имеет вид функции распределения Максвелла. Параметры локальных потенциалов в изучаемых жидкостях и, соответственно, характер либраций в первую очередь зависят от пространственного строения молекул. При этом либрации молекул характеризуются небольшими углами отклонения от равновесного положения порядка 20° , которые, по всей видимости, определяются взаимной пространственной ориентацией молекулы и ее ближайшего окружения.

В настоящей работе исследуются либрации молекул бензонитрила ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) и *орто*-дихлорбензола ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$). В отличие от молекул с аксиальной симметрией, изученных в работе [5], данные молекулы обладают планарной структурой. Основная цель работы состояла в выяснении влияния строения молекул на вид функции распределения либрационных частот и на параметры локальных потенциалов, определяющих либрационную динамику в субпикосекундном диапазоне.

АНАЛИЗ ЛИБРАЦИОННОГО ОТКЛИКА МОЛЕКУЛ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ И $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

Экспериментальное исследование жидких бензонитрила и *орто*-дихлорбензола (рис. 1) проводили при комнатной температуре 298 ± 1 К с использованием титан-сапфирового лазера (Avesta LTD), накачиваемого лазером ЛГН-512 мощностью 7 Вт. Энергия импульсов длительностью 40—50 фс на длине волны 800 нм составляла $5 \cdot 10^{-9}$ Дж. В эксперименте использовали стандартную схему [10, 11], для чего импульсы с частотой следования 100 МГц разделяли делительной пластиной на пробные (10 % мощности), следующие через оптическую линию задержки, и накачивающие импульсы (90 % мощности). Для улучшения отношения сигнал/шум применяли технику оптического гетеродинамирования, сигнал от поля локального осциллятора и шумы, связанные с ним, отсекались синхронным детектированием с модуляцией на частоте ~ 300 Гц. Экспериментальные данные представлены на рис. 2.

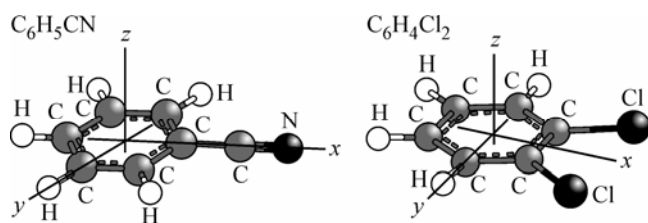
Анализ сигнала ОЭК проводили на основе феноменологического подхода, представленного в работах [5, 15, 16]. В предположении слабой корреляции между отдельными молекулярными откликами детектируемый в эксперименте сигнал ОЭК $S(\tau)$ моделируется следующим образом. Сигнал $S(\tau)$ является усредненным по времени мгновенным откликом $s(\tau, t)$:

$$S(\tau) = \frac{1}{T} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} s(\tau, t) dt, \quad (1)$$

где T — интервал времени наблюдения; τ — задержка между импульсом накачки и пробным импульсом. Функция $s(\tau, t)$ включает в себя молекулярные отклики $R(t)$, регистрируемые в эксперименте:

$$s(\tau, t) \propto E_{10}(t - \tau) E_0(t - \tau) \{R_{\text{el}}(t) + R_{\text{osc}}(t) + R_d(t) + R_{\text{lib}}(t)\}. \quad (2)$$

Огибающие амплитуды импульса накачки $E_p(t)$, пробного импульса $E_0(t)$ и импульса поля локального осциллятора $E_{10}(t)$ обладают длительностью τ_{pul} и моделируются функцией $E_p(t) \propto E_0(t) \propto E_{10}(t) \propto \text{sech}(-t/\tau_{\text{pul}})$.



Функции молекулярных откликов $R(t)$, входящие в выражение (2), имеют следующий вид. Отклик электронной гиперполяризуемости $R_{\text{el}}(t)$ пропорционален ко-

Рис. 1. Молекулы бензонитрила ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) и *орто*-дихлорбензола ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)

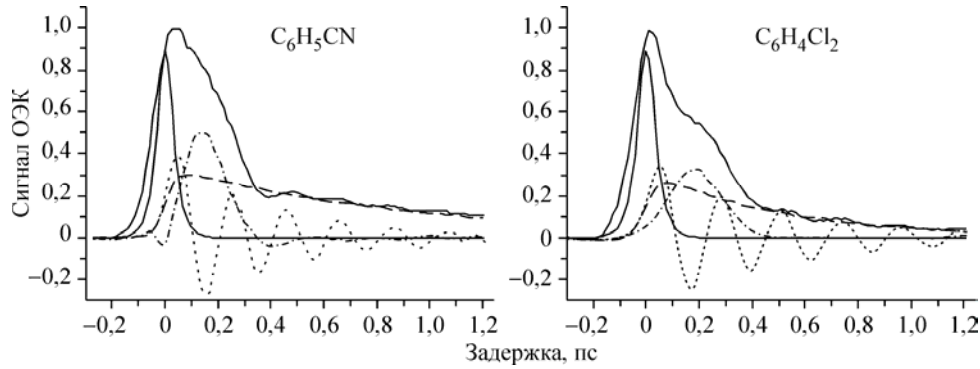


Рис. 2. Сигнал ОЭК и составляющие его молекулярные отклики.

Сплошные линии — сигнал ОЭК и огибающая импульса накачки, пунктирная линия — отклик внутримолекулярных колебаний R_{osc} , штриховая линия — вращательный отклик R_d , штрихпунктирная линия — либрационный отклик R_{lib}

эффиценту "мгновенной" электронной кубической гиперполяризуемости γ и интенсивности накачивающего импульса $I_p(t)$:

$$R_{el}(t) \propto \gamma I_p(t). \quad (3)$$

Функция отклика внутримолекулярных колебаний $R_{osc}(t)$ имеет вид

$$R_{osc}(t) \propto \sum_{i=1}^N (\alpha_{osc}^i)^2 \Phi_{osc}(\Omega_{osc}^i, \tau_{osc}^i, t), \quad (4)$$

$$\Phi_{osc}(\Omega_{osc}, \tau_{osc}, t) = (\Omega_{osc}^2 - \tau_{osc}^{-2})^{-1/2} \int_0^t I_p(t-t') \cdot \exp\left(-\frac{t'}{\tau_{osc}}\right) \cdot \sin[(\Omega_{osc}^2 - \tau_{osc}^{-2})^{1/2} \cdot t'] \cdot dt',$$

где N — количество колебательных мод, возбуждаемых импульсом накачки; α_{osc}^i — коэффициент, характеризующий изменение поляризуемости молекулы при возбуждении колебания i -й моды; Ω_{osc}^i и τ_{osc}^i — частота колебания и время релаксации i -й моды.

Если молекулы обладают анизотропией поляризуемости $(a_{ii} - a_{jj}) = \Delta a \neq 0$, лазерный импульс возбуждает вращательные движения молекул (см. рис. 1 и таблицу). Благодаря этому импульс накачки создает ориентационную анизотропию в исследуемых нами жидкостях, релаксация которой происходит по механизму вращательной диффузии. Данный молекулярный отклик описывается следующим выражением:

$$R_d(t) \propto \Delta a^2 D \int_{-\infty}^t \eta(t') \exp\left(-\frac{t'-t}{\tau_d}\right) dt', \quad (5)$$

где $\eta(t) = I_p(t)/kT$; k — постоянная Больцмана; T — температура; $D = 1/(6\tau_d)$ — коэффициент вращательной диффузии, τ_d — время релаксации вращательного отклика.

Момент инерции I_{ii} , относительная поляризуемость α_{ii}/α_{zz} оценены методами квантовой химии; относительные величины либрационных откликов S_x/S_z и параметры моделирования отклика внутримолекулярных колебаний и вращательного отклика молекул бензонитрила (C_6H_5CN) и орто-дихлорбензола ($C_6H_4Cl_2$) являются результатами моделирования

Параметр	C_6H_5CN	$C_6H_4Cl_2$	Параметр	C_6H_5CN	$C_6H_4Cl_2$
I_{xx} , (Г/МОЛЬ) · М ² · 10 ⁻²⁰	89	260	S_x/S_z	3	64
I_{yy} , (Г/МОЛЬ) · М ² · 10 ⁻²⁰	330	348	S_y/S_z	7	81
I_{zz} , (Г/МОЛЬ) · М ² · 10 ⁻²⁰	419	609	τ_d , пс	1±0,1	0,5±0,1
α_{xx}/α_{zz}	9	10	τ_{osc} , пс	0,45±0,07	0,7±0,2
α_{yy}/α_{zz}	6	9	Ω_{osc} , см ⁻¹	164±10	147±2

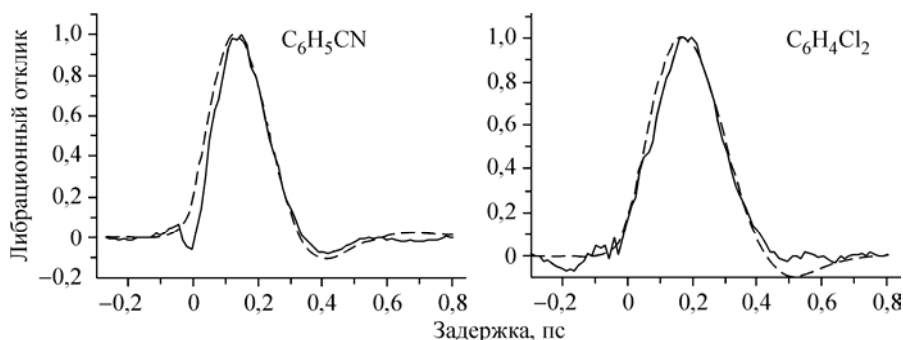


Рис. 3. Либрационный отклик $R_{\text{lib}}(t)$.

Сплошная линия — экспериментальные данные, штриховая линия — моделирование

При наличии анизотропии поляризуемости молекул импульс накачки возбуждает также либрации молекул с частотой Ω_{lib} . Описание либрационного отклика основывается на функции распределения либрационных частот $\rho(\Omega_{\text{lib}})$, которая отражает локальную неоднородность среды:

$$R_{\text{lib}}(t) \propto \Delta\alpha^2 \int_0^{\infty} d\Omega_{\text{lib}} \rho(\Omega_{\text{lib}}) \Phi_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}}, t), \quad (6)$$

$$\Phi_{\text{lib}}(\Omega_{\text{lib}}, t) = \Omega_{\text{lib}}^{-1} \int_0^{\infty} I_p(t-t') \cdot \sin[\Omega_{\text{lib}} \cdot t'] \cdot dt'.$$

Данный подход мы использовали для выделения функции либрационного отклика $R_{\text{lib}}(t)$ из наблюдаемого сигнала ОЭК $S(\tau)$. На рис. 2 показаны молекулярные отклики, формирующие наблюдаемый сигнал $S(\tau)$. Либрационный отклик получен последовательным вычитанием из наблюдаемого сигнала $S(\tau)$ отклика электронной кубической гиперполяризуемости, отклика внутримолекулярных колебаний и вращательного отклика:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} E_{\text{lo}}(t-\tau) E_0(t-\tau) R_{\text{lib}}(t) dt = \\ & = S(\tau) - \frac{1}{T} \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} E_{\text{lo}}(t-\tau) E_0(t-\tau) \{R_{\text{el}}(t) + R_{\text{osc}}(t) + R_d(t)\} dt. \end{aligned} \quad (7)$$

Отклик либраций молекул $R_{\text{lib}}(t)$ представлен на рис. 3. Анализ либрационного отклика на основании (6) позволил определить вид функции распределения либрационных частот $\rho(\Omega_{\text{lib}})$, который представлен на рис. 4.

Необходимо отметить, что установленный вид функции распределения $\rho(\Omega_{\text{lib}})$ для планарных молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ не описывается функцией распределения Максвелла, которая характерна для молекул с аксиальной симметрией, описанных в работе [5]. Поскольку вид функции распределения отражает особенности межмолекулярных взаимодействий в жидкости, данное отличие непосредственно указывает на принципиально разный характер локальной организации жидкостей.

Для выяснения особенности либраций молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ проведен качественный анализ функции распределения $\rho(\Omega_{\text{lib}})$. Для простоты мы полагали, что либрации молекул вокруг молекулярных осей x , y и z (см. рис. 1) независимы. (Либрацией вокруг оси i , или i -либрацией, будем называть такое движение, при котором вращение молекулы происходит вокруг оси i). Согласно (6), возбуждение либрационного отклика пропорционально $\Delta\alpha^2$. Это значит, что регистрируемый сигнал, например, от z -либраций, будет пропорционален квадрату разности компонент x и y тензора поляризуемости $S_z \propto S_z(a_{xx} - a_{yy})^2$. В таблице приведены компоненты тензора поляризуемости и величины откликов x -, y -либраций молекул относительно величины отклика z -либраций. Видно, что сигнал от z -либрации молекул намного слабее, чем от x - и y -

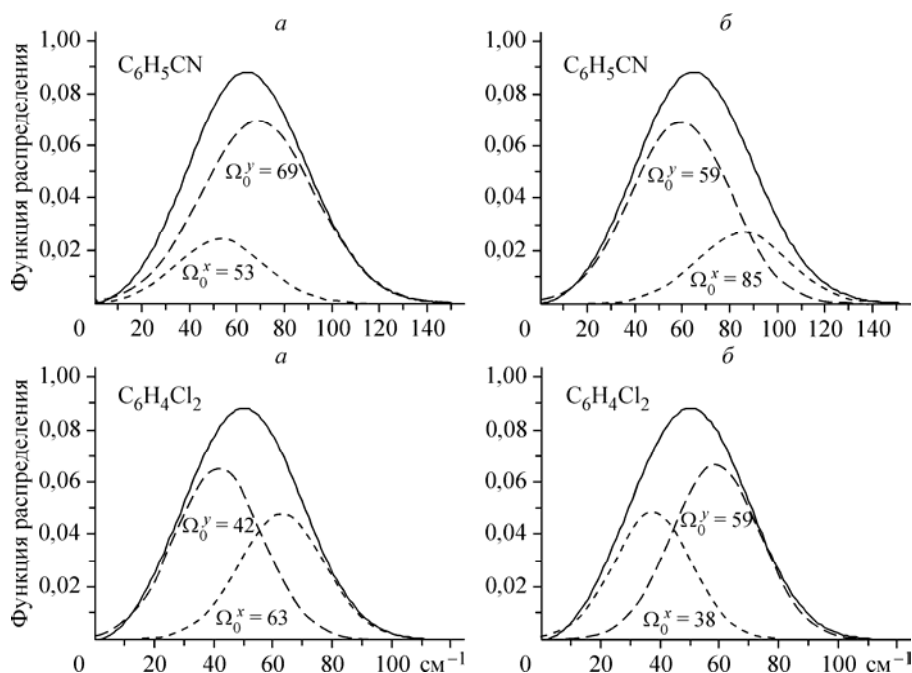


Рис. 4. Установленная функция распределения либрационных частот $\rho(\Omega_{\text{lib}})$ (сплошная линия), *a* и *б* — варианты ее разложения на две гауссовы функции с параметром $\Omega_n \approx 20 \text{ см}^{-1}$ (штриховые линии). Ω_0^x и Ω_0^y — центральные частоты гауссовых распределения *x*- и *y*-либраций

либрации. Это позволяет предположить, что в случае молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ мы наблюдаем сигнал только от *x*- и *y*-либраций. Таким образом, функция распределения $\rho(\Omega_{\text{lib}})$ содержит два слагаемых, величина которых пропорциональна S_x и S_y :

$$\rho(\Omega_{\text{lib}}) \propto (S_x + S_y)^{-1} \left\{ S_x \cdot \exp\left(-\frac{(\Omega_0^x - \Omega_{\text{lib}})^2}{2 \cdot (\Omega_n^x)^2}\right) + S_y \cdot \exp\left(-\frac{(\Omega_0^y - \Omega_{\text{lib}})^2}{2 \cdot (\Omega_n^y)^2}\right) \right\}. \quad (8)$$

В (8) предполагается, что каждый вклад в функцию распределения имеет вид функции Гаусса с максимумом на частоте Ω_0 и шириной Ω_n . Следует заметить, что разложение функции $\rho(\Omega_{\text{lib}})$ на две гауссовы функции с заданными весами не является однозначным. На рис. 4 представлены альтернативные варианты разложения, что приводит к двум наборам значений Ω_0 и Ω_n для каждой гауссовой функции в (8). Принимая, что либрации совершаются в гармоническом потенциале $U(\theta) = k \cdot \theta^2$, где константа k определяет крутизну потенциала, а θ — либрационный угол, можно сопоставить каждой частоте Ω_0 константу потенциала $k = \Omega_0^2 \cdot I$ (I — момент инерции молекулы, см. таблицу).

Исходя из структуры молекулы $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, а также принимая во внимание то, что постоянный дипольный момент, являющийся дополнительным ориентирующим фактором, направлен по оси *x* молекулы, мы считаем, что потенциал, где происходят *y*-либрации, является более жестким по отношению к потенциалу, определяющему *x*-либрации. Иными словами, должно выполняться $k_x < k_y$, что позволяет сделать выбор из альтернативных вариантов разложения функции распределения на рис. 4 в пользу варианта *б*. Таким образом, оценки параметров локальных потенциалов молекул $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ следующие: $k_x = 40$, $k_y = 131$ (Дж/моль·град.²).

Строение молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ и наличие постоянного дипольного момента вдоль оси *x* также указывают на то, что должно выполняться $k_x < k_y$. Этому условию удовлетворяют оба варианта рис. 4. Следует заметить, что линейные размеры молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ вдоль оси *x* больше, чем молекулы $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Помимо этого, молекула $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ обладает большим постоянным дипольным моментом, чем молекула $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. Эти факторы указывают на то, что значение константы потенциала k_y молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ должно превышать соответствующее значение k_y для

молекул $C_6H_4Cl_2$. Таким образом, вышесказанное позволяет сделать выбор в пользу варианта *a*, и наши оценки параметров локальных потенциалов молекул $C_6H_4Cl_2$ принимают следующие значения: $k_x = 27$, $k_y = 170$ (Дж/моль·град.²).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель работы состояла в изучении либрационной динамики молекул в субпикосекундном диапазоне в жидких бензонитриле (C_6H_5CN) и *орто*-дихлорбензоле ($C_6H_4Cl_2$) при комнатной температуре. В исследованиях использовался метод фемтосекундной поляризационной спектроскопии, основанный на регистрации сверхбыстрого оптического эффекта Керра. Данный метод позволил наблюдать время-разрешенные колебательно-вращательные отклики молекул, возбуждаемые лазерным импульсом накачки длительностью 40—50 фс. На основе феноменологического подхода [5, 15, 16] проведен анализ экспериментальных данных, в результате чего из наблюдаемого сигнала ОЭК выделен либрационный отклик. Моделирование либрационного отклика позволило определить вид функции распределения либрационных частот $\rho(\Omega_{lib})$. Отметим, что установленный вид функции распределения значительно отличается от функции распределения Максвелла $\rho(\Omega_{lib}) \propto \Omega_{lib}^2 \exp(-\Omega_{lib}^2 / 2(\Omega_n)^2)$. Распределение Максвелла характеризовало спектр либраций жидкостей с молекулами аксиальной симметрии, описанными в работе [5], где все особенности моделировали единственным параметром Ω_n , характеризующим ширину распределения. Поскольку вид функции распределения либрационных частот обусловлен особенностью межмолекулярных взаимодействий, мы заключаем, что локальная организация изученных нами жидкостей, в которых молекулы обладают аксиальной симметрией, и жидкостей, образованных молекулами с планарной структурой, имеет принципиальное отличие.

Проведен качественный анализ вида функции распределения либрационных частот в жидких бензонитриле и *орто*-дихлорбензоле. В предположении, что молекулы являются жесткими ротаторами, либрации совершаются в гармонических потенциалах $U(\theta) = k \cdot \theta^2$, и корреляция между разными типами либраций отсутствует, оценены параметры локальных потенциалов. Для жидкого бензонитрила параметры потенциалов имеют значения $k_x = 40$, $k_y = 131$ (Дж/моль·град.²). В случае *орто*-дихлорбензола $k_x = 27$, $k_y = 170$ (Дж/моль·град.²). Поскольку для данных молекул импульс накачки главным образом возбуждает *x*- и *y*-либрации, значения параметров k_z остались неустановленными. Однако, исходя из представлений о геометрии молекул, мы полагаем, что *z*-либрации данных молекул совершаются в более жестких потенциалах, чем *x*- и *y*-либрации, т.е. $k_x < k_y < k_z$.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (№ 06-02-16491, № 08-03-00900-а) и Фондом содействия отечественной науке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – С. 565.
2. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. – М.: ГИФМЛ, 1961. – С. 280.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. – М.: Изд-во АН СССР, 1945. – С. 422.
4. Бункин А.Ф., Нурматов А.А., Першин С.М. // Успехи физ. наук. – 2006. – **178**, № 8. – С. 884 – 889.
5. Никифоров В.Г., Лобков В.С. // Квантовая электроника. – 2006. – **36**, № 10. – С. 984 – 988.
6. Reid G.D., Wynne K. Ultrafast Laser Technology and Spectroscopy in Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. R.A. Meyers. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. – P. 13644 – 13670.
7. Link S., Durr H.A., Eberhardt W. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – **13**. – P. 7873 – 7885.
8. Steinmeyer G. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2003. – **5**. – P. R1 – R15.
9. Sala K., Richardson M.C. // Phys. Rev. A. – 1975. – **12**. – P. 1036 – 1047.
10. McMorro D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A. // IEEE J. Quant. Electron. – 1988. – **24**. – P. 443 – 454.
11. Kalpouzos C., McMorro D., Lotshaw W.T., Kenney-Wallace G.A. // Chem. Phys. Lett. – 1988. – **150**. – P. 138 – 146.
12. McMorro D., Lotshaw W.T. // J. Phys. Chem. – 1991. – **95**. – P. 10395 – 10406.
13. Ruhman S., Kohler B., Joly A.G., Nelson K.A. // IEEE J. Quant. Electron. – 1988. – **24**. – P. 470 – 481.
14. McMorro D. // Opt. Comm. – 1991. – **86**. – P. 236 – 244.
15. Lobkov V.S., Moiseev S.A., Nikiforov V.G. et al. // Laser Phys. – 2003. – **13**. – P.1138 – 1142.
16. Moiseev S.A., Никифоров В.Г. // Квантовая электроника. – 2004. – **34**. – P. 1077 – 1082.