

## ДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЫ АЦЕТОНИТРИЛА НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ФОРМЫ ПОЛОСЫ СПЕКТРА КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА\*

© 1997 С.А. Еременко, О.Н. Калугин, Д.А. Нерух

*Поступила в редколлегию 13 июня 1997 г.*

### Введение

Ацетонитрил (АН) как растворитель благодаря высокой полярности перспективен в химической технологии и моделировании биохимических процессов. Его молекула имеет простое и высокосимметричное строение (тип симметрии  $C_{3v}$ ), что обуславливает его широкое использование в спектральном физико-химическом эксперименте. Не смотря на большое количество работ, посвященных исследованию АН [1 - 7], вопросы, связанные с динамикой его молекулы, освещены в литературе недостаточно полно. Одними из наиболее информативных методов исследования в данной области являются ИК- и КР-спектроскопия, дающие возможность получить динамические молекулярные параметры (автокорреляционные функции и времена релаксации молекулярных колебаний или вращений) на основе анализа формы спектральной полосы [8 — 10].

Фурье преобразование изотропной и анизотропной компонент КР-спектров, соответствующих полносимметричным нормальным колебаниям дает соответственно полную колебательную корреляционную функцию (КФ) (как сумму авто  $\Phi_{vib}^{self}(t)$  и кросс  $\Phi_{vib}^{cross}(t)$  части) и произведение авто-компонент колебательной вращательной КФ [11 — 14]

$$\Phi_{vib}^{self}(t) + \Phi_{vib}^{cross}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{iso}(\omega) \exp(i\omega t) dt, \quad (1)$$

$$\Phi_{vib}^{self}(t) \Phi_{rot}^{self}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{aniso}(\omega) \exp(i\omega t) dt. \quad (2)$$

---

\* *Вестник Харьковского университета. 1997. Химические науки. № 1*

Количественной мерой процесса релаксации обычно служит интегральная характеристика — время релаксации [15]

$$\tau_{\alpha} = \int_0^{\infty} \Phi_{\alpha}(t) dt, \quad \alpha = \text{vib, rot.} \quad (3)$$

Как видно из ур. (1, 2) из КР - спектров невозможно выделить вращательную корреляционную функцию  $\Phi_{\text{rot}}^{\text{self}}(t)$  без привлечения внешних теоретических моделей для авто - части колебательной корреляционной функции  $\Phi_{\text{vib}}^{\text{self}}(t)$ . Поэтому в данной работе рассмотрены только суммарная колебательная корреляционная функция (1) и время колебательной релаксации.

Для получения корреляционных функций и времен релаксации из экспериментальных спектров необходимо иметь индивидуальную спектральную полосу, которая практически не перекрывается с другими, что не наблюдается в ацетонитриле. Поэтому возникает вопрос о разделении сложного спектра, состоящего из нескольких сильно перекрывающихся полос, на индивидуальные составляющие в соответствии с выбранной теоретической моделью формы спектральной полосы. Как показали наши исследования, такое разделение спектра не является тривиальной задачей и стандартные процедуры не позволяют произвести корректное выделение индивидуальных полос. Эта проблема мало исследована в литературе, что потребовало разработки специальной методики разложения спектра и получения статистических оценок погрешности искомых параметров.

Таким образом целью данной работы является разработка алгоритма, позволяющего из экспериментального КР спектра получить параметры динамики молекул жидкого ацетонитрила.

### Эксперимент

В работе исследованы КР спектры АН при температуре 25°C в области валентных колебаний  $\nu_2(a_1)$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) в интервале 2350 — 2150  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu_4(a_1)$  ( $\text{C}-\text{C}$ ) в интервале 980 — 850  $\text{cm}^{-1}$ . На рис. 1 в качестве примера показан экспериментальный спектр колебания  $\nu_2$ .

Ацетонитрил квалификации "х.ч." подвергался фракционной перегонке пять раз: трижды с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , затем с  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и, окончательно, без осушителя.

Спектры КР регистрировали с использованием перпендикулярной геометрии измерения на приборе Ramanog U — 1000 (Jobin Yvon) с разрешением  $0.15 \text{ см}^{-1}$  на длине волны  $5791 \text{ \AA}$ .

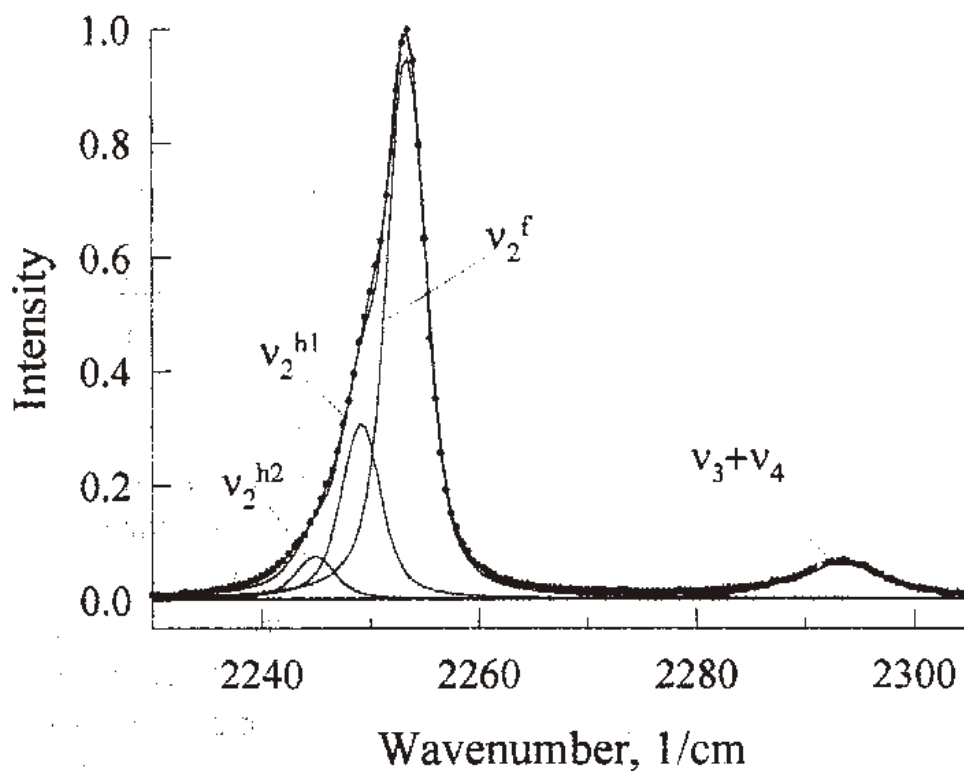


Рис. 1. Спектр изотропного рассеяния ацетонитрила в области колебания  $\nu_2$  и его разложение на составляющие.

В соответствии с работой [16], спектр АН в области частот  $2350 - 2150 \text{ см}^{-1}$  был представлен как сумма четырех индивидуальных полос: составной  $\nu_3 + \nu_4$  ( $\sim 2290 \text{ см}^{-1}$ ), фундаментальной  $\nu_2^f$  ( $\sim 2250 \text{ см}^{-1}$ ) и двух горячих  $\nu_2^{h1} = \nu_2 + \nu_8 - \nu_8$  и  $\nu_2^{h2} = \nu_2 + 2\nu_8 - 2\nu_8$  со смещением  $\Delta\nu_2$  и  $2\Delta\nu_2$  в область низких частот соответственно. В области частот  $980 - 850 \text{ см}^{-1}$  экспериментальный спектр воспроизводили тремя полосами: фундаментальной  $\nu_4^f$  ( $\sim 916 \text{ см}^{-1}$ ) и двумя горячими полосами  $\nu_4^{h1} = \nu_4 + \nu_8 - \nu_8$  и  $\nu_4^{h2} = \nu_4 + 2\nu_8 - 2\nu_8$  со смещением  $\Delta\nu_4$  и  $2\Delta\nu_4$  в область высоких частот соответственно.

Отношение интегральных интенсивностей  $S_0$  фундаментальной и горячих полос взято в соответствии с Больцмановским фактором

$$S_0(v_x^{h1}):S_0(v_x^{h2}):S_0(v_x^f) = 3\exp(-hc2\nu_8 / kT):2\exp(-hc\nu_8 / kT):1 : (4)$$

где  $x=2,4$ .

### Методика обработки данных

Рассмотрим задачу разложения экспериментального спектра на известное число полос заданной формы. Пусть аппроксимирующая функция имеет вид

$$I^{\text{theor}}(X, \nu) = B(\nu) + \sum_j I_j^{\text{band}}(\nu), \quad (5)$$

где вектор  $X$  представляет собой набор параметров, определяющих форму индивидуальной полосы и подлежащих определению,  $B(\nu)=a\nu+b$  — базовая линия, учитывающая «белый шум» и «тренд» прибора,  $I_j^{\text{band}}(\nu) = S_{0j}I_j(\nu)$  — интенсивность  $j$ -й индивидуальной полосы,  $S_{0j}$  — интегральная интенсивность полосы. Тогда, в соответствии со стандартной задачей МНК, решение состоит в определении такого  $X$ , который минимизирует выражение

$$Q = \sum_{i=1}^N [I^{\text{exp}} - I^{\text{theor}}(X, \nu_i)]^2, \quad (6)$$

где  $N$  — число точек в спектре,  $I^{\text{exp}}$  — экспериментальный спектр. Следующий этап исследования — выбор формы индивидуальной спектральной полосы. Вопрос о форме спектральной линии непосредственно связан с выбором модели корреляционной функции.

Проведенный нами предварительный анализ показал, что как функция Лоренца

$$L(\nu, \sigma_L, \nu_{\text{max}}) = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma_L/2}{(\nu - \nu_{\text{max}})^2 + (\sigma_L/2)^2}, \quad (7)$$

так и функция Гаусса

$$G(\nu, \sigma_G, \nu_{\text{max}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \exp\left[-\left(\frac{\nu - \nu_{\text{max}}}{\sigma_G}\right)^2\right], \quad (8)$$

широко используемые в спектроскопии [5, 6], по отдельности плохо описывают КР - спектр ацетонитрила в исследуемых областях. Для изотропных КР - спектров, содержащих информацию о колебаниях молекул это можно объяснить тем, что в соответствии с описанной в литературе теорией колебательной релаксации [11, 12, 18, 19], функции Лоренца и Гаусса являются крайними случаями, которые соответствуют быстрой и медленной модуляции колебания излучающей молекулы ее окружением. Исходя из этого нами была выбрана интегральная свертка функций (7) и (8) (функция Фойгта)

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\nu - \mu, \sigma_L, \nu_{\max}) G(\mu, \sigma_G) d\mu \quad (9)$$

с параметром  $\beta = \sigma_G / \sigma_L$ , который определяет вклад гауссиана в свертку и, соответственно, регулирует форму спектральной полосы

Удобство данной функции заключается в том, что ее вычисление не требует применения процедуры численного интегрирования т.к. интеграл (9) можно выразить через интеграл вероятности  $\text{Erf}(x)$ , для которого существуют асимптотические разложения в ряды. Кроме того, при использовании функции Фойгта мы можем легко учесть аппаратную функцию спектрального прибора, что является очень важным при количественных расчетах [17]. Функция Фойгта позволяет учесть аппаратную функцию непосредственно в процессе оптимизации, т.к. форма аппаратной функции использованного нами прибора, установленная нами в предварительных расчетах, наиболее точно описывается функцией Гаусса. Поэтому с учетом аппаратной функции ур. (9) можно преобразовать к виду

$$I(\nu) = S_0 \int_{-\infty}^{\infty} L(\nu - \mu, \sigma_L, \nu_{\max}) G(\mu, \beta \cdot \sigma_L + \sigma_G^{\text{laser}}, \nu_{\max}) d\mu, \quad (10)$$

где  $\sigma_G^{\text{laser}}$  — параметр аппаратной функции прибора.

Недостаток данной функции заключается в том, что ее параметры не имеют четкого физического смысла. По современным представлениям [19 — 21] наиболее физической моделью колебательной релаксации является модель Кубо и соответствующая корреляционная функция

$$\Phi_{\text{vib}}(t) = \exp\left\{-M_2\left[\tau_{\Delta}^2 \exp(-t/\tau_{\Delta} - 1) + \tau_{\Delta} t\right]\right\}, \quad (11)$$

где  $M_2$  характеризует среднюю силу взаимодействия молекулы с окружением,  $\tau_{\Delta}$  описывает скорость релаксации флуктуаций окружения, а произведение  $\sqrt{M_2} \tau_{\Delta}$  определяет скорость модуляции частоты исследуемого колебания.

Аналитически провести Фурье — преобразование данной функции и получить уравнение формы спектральной кривой невозможно. Использование численного Фурье — преобразования приводит к большим затратам машинного времени и возникновению еще большей неопределенности в нахождении искомым параметров из — за неизбежных ошибок при численном преобразовании. В тоже время, как это видно из рис. 2 корреляционные функции Кубо и Фойгта очень близки.

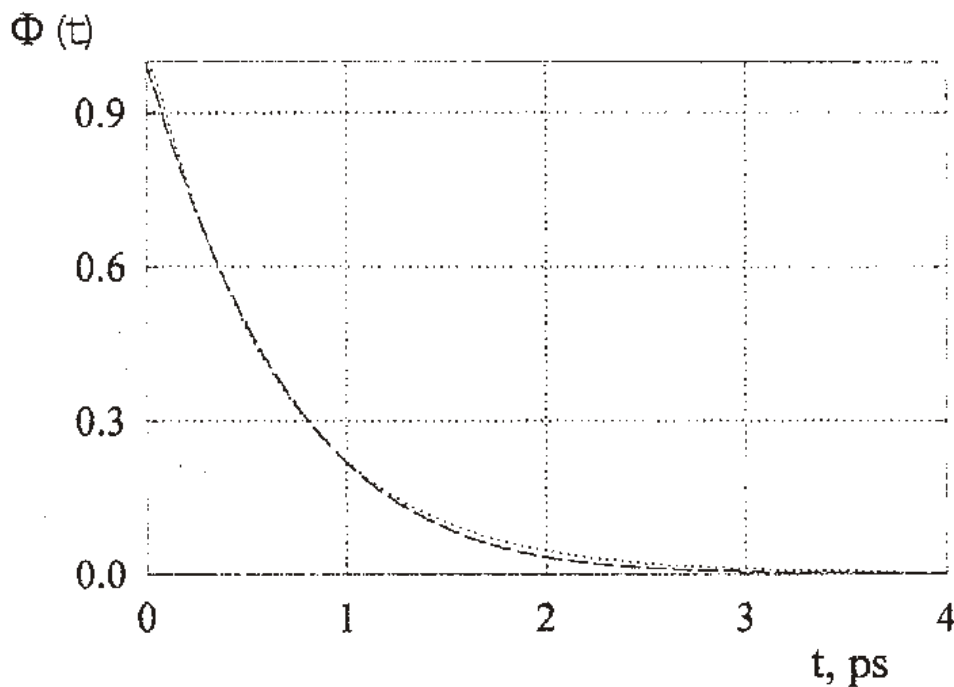


Рис. 2. Корреляционные функции, вычисленные для полосы колебания  $\nu_2$  АН по уравнению Кубо (пунктирная линия) и по функции Фойгта (штриховая линия).

Это дает основание в процессе разделения экспериментального спектра на индивидуальные полосы использовать модельную

функцию (10), а затем, получить параметры функции Кубо подогнав Фурье - образ функции Фойгта, построенный по оптимизированным параметрам, функцией Кубо.

Таким образом, параметрами, подлежащими оптимизации для области спектра в диапазоне колебания  $\nu_2$ , были следующие:  $\beta$  - общий для всех полос параметр,  $\sigma_L$  ( $\sigma_L^{h1} = \sigma_L^{h2} = \sigma_L^f$ ),  $\sigma_{3+4,L}$  - полуширины полосы,  $\nu_{2,max}^f$ ,  $\nu_{3+4,max}$  - положение максимумов полос,  $\Delta\nu_2$  - смещение положения максимума первой горячей полосы  $\nu_{2,max}^{h1}$  относительно положения максимума фундаментальной полосы  $\nu_{2,max}^f$  (положение максимума второй горячей полосы  $\nu_{2,max}^{h2}$ , как уже отмечалось, рассчитывалось в соответствии с выражением  $\nu_{2,max}^{h2} = \nu_{2,max}^f - 2\Delta\nu_2$ ),  $S_{2,0}^f$ ,  $S_{3+4,0}$  - интегральная интенсивность, а и b - параметры базовой линии.

В качестве метода минимизации Q нами был выбран метод деформируемого многогранника, обладающий высокой устойчивостью и не требующий вычисления производных [18]. Как уже было отмечено ранее, наши исследования показали, что использование стандартной процедуры минимизации не дает однозначного решения при разложении сложного спектра, состоящего из нескольких сильно перекрывающихся полос. Это выражается в том, что при проведении нескольких оптимизаций из различных начальных приближений получаются различные результаты, т.е. стандартный метод не позволяет однозначно определить значение вектора X. По нашему мнению это может быть обусловлено двумя причинами: 1) сильной пологостью поверхности оптимизируемой функции из — за большого количества параметров и сильной зависимости между некоторыми из них; 2) наличием большого количества неглубоких локальных минимумов на многомерной поверхности оптимизируемой функции, что может быть обусловлено погрешностями в вычислении теоретической функции.

Для решения данной проблемы нами был разработан специальный алгоритм, позволяющий с использованием стандартного метода деформируемого многогранника и непосредственного участия исследователя в процессе оптимизации получить значения искомых параметров и их статистические оценки погрешности.

Для удобства рассмотрения выберем один оптимизируемый параметр  $x_k$ , значение которого необходимо определить. Тогда алгоритм можно записать так:

1. Зададим серии начальных приближений с разными значениями параметра  $x_k$ . Именно этот этап требует максимального участия исследователя. Дело в том, что начальные приближения необходимо задать достаточно точно, т.е. близко к оптимальным, и значение целевой функции должно быть близко к минимуму. Изменение параметра  $x_k$ , как правило, приводит к существенному изменению остальных параметров теоретической зависимости. Добиться хорошего соответствия экспериментального и теоретического спектров на данном этапе можно только варьируя величины параметров и визуально сравнивая теоретический и экспериментальный спектры, зная смысл каждого параметра. Разработанная нами компьютерная программа позволяет визуализировать данный процесс.

2. Проводим серию процессов оптимизации с заданными начальными приближениями.

3. Полученные значения параметра  $x_k$  усредняем. Среднее значение  $x_k$  считается искомой величиной, а среднеквадратичное отклонение от среднего — статистической оценкой данной величины.

## Результаты

С использованием описанного выше алгоритма были рассчитаны параметры индивидуальных полос (ур. 10) фундаментальных колебаний  $\nu_2$  и  $\nu_4$  (таблица 1). Как следует из полученных результатов, погрешность в определении положения полос ( $\nu_{\max}$ ) составляет около 1%, интегральной интенсивности ( $S_0$ ) — около 5%, полуширины ( $\sigma_L$ ) — 10%, отношение полуширин Гауссовой и Лоренцевой частей свертки ( $\beta$ ) — более 30%.

Таблица 1. Оптимизированные характеристики фундаментальных полос  $\nu_2$  и  $\nu_4$

Параметр	$\nu_2$	$\nu_4$
$\nu_{\max}$	$2253.3 \pm 0.15$	$919.3 \pm 0.15$
$S_0$	$34.58 \pm 0.48$	$29.97 \pm 0.5$
$\sigma_L$	$2.60 \pm 0.22$	$2.13 \pm 0.25$
$\beta$	$0.27 \pm 0.09$	$0.26 \pm 0.1$



В соответствии с описанной выше методикой, Фурье - образы индивидуальных полос  $\nu_2^f$  и  $\nu_4^f$  были аппроксимированы функцией Кубо с помощью линейного метода наименьших квадратов. Параметры последней вместе с соответствующими временами релаксации для данных колебаний приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры КФ Кубо для исследованных спектров

Параметр	$\nu_2$	$\nu_4$
$\tau_{\text{vib}} \cdot 10^{12}, \text{c}$	$3.56 \pm 0.18$	$4.34 \pm 0.22$
$M_2 \cdot 10^{-24}, \text{c}^{-2}$	1.70	2.91
$\tau_{\Delta} \cdot 10^{12}, \text{c}^{-1}$	0.17	0.08
$\sqrt{M_2} \tau_{\Delta}$	0.23	0.14

На основании приведенных в табл. 2 результатов можно заключить, что время колебательной релаксации колебания  $\nu_2$  меньше, чем  $\nu_4$ , что может быть обусловлено большей жесткостью связи  $\text{C} \equiv \text{N}$  по сравнению с  $\text{C}-\text{C}$ . Модуляция колебаний в ацетонитриле — быстрая, так как  $\sqrt{M_2} \tau_{\Delta} < 1$  [21]. Второй факт имеет подтверждение в литературе [22] и говорит о том, что благодаря высокой подвижности молекул АН окружение рассматриваемой молекулы меняется довольно быстро.

Таким образом, разработанный нами алгоритм разделения экспериментального спектра на индивидуальные полосы, а так же использованная нами процедура преобразования Фурье - образа функции Фойгта в корреляционную функцию Кубо позволяет получить физически обоснованные количественные характеристики колебательного движения молекул АН.

Настоящая работа частично финансировалась Фондом фундаментальных исследований Украины (проект 3.3/63 «МікроРІМС») и Международным научным фондом Дж. Сороса (грант № UAC000+UAC200).

## Литература

1. Sastry M.X.S., Singh S. J. Raman. Spectrosc. 1984. V. 15. № 2. P. 80 — 85.
2. Hasimoto S., Ohba T., Ikawa S. Chem. Phys. 1989. V. 138. № 1. P. 63 - 69.
3. Arnold K.E., Yarwood J., Price A.H. Mol. Phys. 1983. V. 48. № 3. P. 451 - 470.
4. Breuillar — Alliot C., Soussen — Jacob. J. Mol. Phys. 1974. V. 28. № 28 P. 905 - 912.
5. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. Хим. физ. 1993. Т. 12. № 3. С. 409 - 419.
6. Kazutoshi Tanabe, Jiro Miraishi. Spectrochim. Acta. 1980. V. 36(A). P. 665 - 672.
7. Maroncelli M. J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 3. P. 2084 - 2093.
8. Gordon R.G. J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3658 - 3668.
9. Gordon R.G. Adv. Magn. Res. 1968. V. 31. № 1. P. 1 — 42.
10. Gordon R.G. J. Chem. Phys. 1966. V. 44. № 5. P. 123 — 133.
11. Bratos S., Marechal E. Phys. Rev. 1971. V. 4. P. 1078 - 1089.
12. Bratos S., Tarjus G. Phys. Rev. 1981. V. 24A. № 3. P. 1591 — 1600.
13. Wei D., Patey G.N. J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 11. P. 7113 — 7129.
14. Wei D., Patey G. J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 7. P. 4928 — 4931.
15. Evans M., Evans G.J., Coffey W.T., Grigolini P. Molecular Dynamics and Theory of Broad Band Spectroscopy. John Wiley & Sons. 1982. 865p.
16. Калугин О.Н., Нерух Д.А., Еременко С.А., Ванькевич А.В., Нерух А.Г. Журн. неорган. химии 1996. Т. 41. № 2. С. 261 — 271.
17. Орлова И.Д. Молекул. спектроск. 1981. вып.5. С. 210 - 231.
18. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. М.: Мир. 1975. 534 с.
19. Rothschild W.G. J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 4. P. 203-210.
20. Kubo R. J. Phys. Soc. Japan. 1962. V. 17. P. 1100 — 1120.
21. Kirillov S.A. Chem. Phys. Lett. 1992. V. 200. № 1,2. P. 205 — 206.
22. Rothschild W.G. J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 1. P. 10 — 16.