

Оригинальная статья / Original article

УДК 538.958

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-88-103>

Исследование комбинационного рассеяния света в жидких аренах и их галогенозамещенных в низкочастотной области спектра

Г. А. Мельников¹, Н. М. Игнатенко^{1✉}, Л. П. Петрова¹, А. С. Громков¹,
О. А. Манжос¹

¹ Юго-Западный государственный университет
ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

✉ e-mail: inmkstu@bk.ru

Резюме

Цель. Исследование комбинационного рассеяния света в жидких аренах и их галогенозамещенных в низкочастотной области спектра с учетом процессов кластеризации в их структуре.

Методы. Применялись методы спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также метод моделирования с использованием кластерных представлений строения жидкостей. Спектры комбинационного рассеяния света в низкочастотной области спектра от 17 до 500 см⁻¹ были получены на спектрометре LabRAM HR Evolution при комнатной температуре (23°C).

Результаты. Проведен анализ теоретических и экспериментальных работ по свойствам димерных конфигураций бензола и по влиянию процессов кластеризации в веществах на их ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния света. Получены низкочастотные области спектров комбинационного рассеяния света жидких бензола, о-ксилола, этилбензола, фторбензола, хлорбензола, бромбензола, толуола, о-фтортолуола, м-фтортолуола, п-фтортолуола, о-хлортолуола, м-хлортолуола, п-хлортолуола, 2,4-дихлортолуола, 2,6-дихлортолуола. Апробирована модель формирования и распада кластерных образований. Получены формулы для оценки минимальной частоты либрационных колебаний ω_{min} димерного образования в структуре кластера и положения максимумов спектральных полос в низкочастотной области спектра комбинационного рассеяния света в зависимости от количества частиц, входящих в кластерные образования. Полученные теоретические результаты ω_{min} находятся в удовлетворительном согласии с данными эксперимента в пределах суммарной погрешности.

Предложенная модель позволяет прогнозировать положение некоторых спектральных полос спектра комбинационного рассеяния. Наличие других спектральных полос, очевидно, связано с многочастичным взаимодействием в структуре кластеров и требует дополнительных исследований.

Заключение. Предложенная модель формирования и распада кластерных образований и соотношения, следующие из нее, позволяют по известным значениям энтальпии образования и момента инерции димера оценить значение минимальной частоты в низкочастотной области спектра комбинационного рассеяния света жидких арен и их галогенозамещенных, и наоборот, по известным значениям минимальной частоты оценить значения энтальпии образования и момента инерции димера, не прибегая к сложным квантово-механическим расчетам.

Ключевые слова: спектр комбинационного рассеяния света; бензол; толуол; галогенозамещенные; кластерная модель; либрационные колебания.

Благодарности: Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» и лично доктору физико-математических наук, профессору кафедры материаловедения и нанотехнологий НИУ «БелГУ» О. Н. Иванову и кандидату физико-математических наук, научному сотруднику Центра коллективного пользования «Технологии и Материалы» НИУ «БелГУ» М. Н. Япрынцеву за оказанную помощь при проведении настоящего исследования.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Исследование комбинационного рассеяния света в жидких аренах и их галогенозамещенных в низкочастотной области спектра / Г. А. Мельников, Н. М. Игнатенко, Л. П. Петрова, А. С. Громков, О. А. Манжос // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 1. С. 88–103. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-88-103>

Поступила в редакцию 26.01.2024

Подписана в печать 29.02.2024

Опубликована 26.03.2024

Study of Raman Scattering of Light in Liquid Arenes and Their Halogen-Substituted ones in the Low-Frequency Region of the Spectrum

Gennady A. Melnikov¹, Nikolay M. Ignatenko^{1✉}, Ludmila P. Petrova¹,
Andrey S. Gromkov¹, Olga A. Manzhos¹

¹ Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

✉ e-mail: inmkstu@bk.ru

Abstract

Purpose. Investigation of Raman scattering of light in liquid arenas and their halogenated ones in the low-frequency range of the spectrum, taking into account the clustering processes in their structure.

Methods. Raman spectroscopy methods were used, as well as a modeling method using cluster representations of the structure of liquids. Raman spectra of light in the low-frequency range from 17 to 500 cm⁻¹ were obtained using a LabRAM HR Evolution spectrometer at room temperature (23°C).

Results. The analysis of theoretical and experimental work on the properties of dimeric configurations of benzene and on the effect of clustering processes in substances on their IR and Raman spectra is carried out. Low-frequency Raman spectra of liquid benzene, o-xylene, ethylbenzene, fluorobenzene, chlorobenzene, brombenzene, toluene, o-fluorotoluene, m-fluorotoluene, p-fluorotoluene, o-chlorotoluene, m-chlorotoluene, p-chlorotoluene, 2,4-dichlorotoluene, 2,6-dichlorotoluene were obtained. The model of formation and disintegration of cluster formations has been tested. Formulas have been obtained for estimating the minimum frequency of libration oscillations of the $\omega_{\min}$ dimer formation in the cluster structure and the position of the maxima of spectral bands in the low-frequency region of the Raman spectrum, depending on the number of particles included in the cluster formations. The theoretical results obtained by $\omega_{\min}$ are in satisfactory agreement with the experimental data within the total error.

The proposed model makes it possible to predict the position of some spectral bands of the Raman spectrum. The presence of other spectral bands is obviously related to the multiparticle interaction in the cluster structure and requires additional research.

Conclusion. The proposed model of formation and decay of cluster formations and the relations following from it allow us to estimate the value of the minimum frequency in the low-frequency range of the Raman spectrum of liquid arenas and their halogenated ones from the known values of the enthalpy of formation and the moment of inertia of the dimer. Conversely, using known values of the minimum frequency, the values of the enthalpy of formation and the moment of inertia of the dimer can be estimated without resorting to complex quantum mechanical calculations.

Keywords: Raman spectrum; benzene; toluene; halogen-substituted; cluster model; librational vibrations.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to the Center for Collective Use "Technologies and Materials of the National Research University "BelSU" and personally to the Doctor of Ph.D., Professor of the Department of Materials Science and Nanotechnology of the National Research University "BelSU" O. N. Ivanov and Ph.D., researcher of the Center for Collective Use "Technologies and Materials of the National Research University "BelSU" M. N. Yapyrntsev for the assistance provided during the conduct of this study.

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Petrova L. P., Gromkov A. S., Manzhos O. A. Study of Raman Scattering of Light in Liquid Arenes and Their Halogen-Substituted ones in the Low-Frequency Region of the Spectrum. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*. 2024; 14(1): 88–103. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-1-88-103>

Received 26.01.2024

Accepted 29.02.2024

Published 26.03.2024

Введение

Исследование аренов и их галогенозамещенных в силу их большого практического применения и использования в качестве модельных веществ при теоретических расчетах является актуальной задачей в современной физике. Особая роль отводится спектроскопическим исследованиям этих объектов, особенно в области низкочастотного спектра [1; 2]. В работах [3; 4] показано, что возможны процессы формирования сложных кластеров, объединяющих в своем составе озонные кластеры, кластеры воды и ионы галогенов.

Озонные кластеры могут захватывать атомы (или кластеры) галогенов (ароматических углеводородов), а также фуллерены C_{60} и C_{70} . Наличие заместителей при ароматических циклах еще больше расширяет спектр первичных и вторичных продуктов. В монографии [5] обобщается материал по особенностям взаимодействия озона с органическими соединениями. Озон способен образовать комплексы с ароматическими соединениями при низких температурах [6].

В настоящее время накоплен большой экспериментальный и теоретический материал по спектроскопии комбинационного рассеяния света и ИК-спектроскопии органических жидкостей при различных температурах [7; 8], однако большей частью такие исследования относятся к интервалу частот от 400 до 4000 см^{-1} , которые называются «паспортными» для данного вещества [9–13]. Авторы настоящей статьи провели систематические исследования комбинационного рассеяния света в

жидких галогенозамещенных бензола и толуола в низкочастотной области спектра.

Материалы и методы

Проведены исследования для чистых жидких аренов и их галогенозамещенных – циклических углеводородов, в основе молекулярного строения которых лежит бензольное кольцо, причем в галогенозамещенных аренах один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов (F, Cl, Br). Исследуемый класс жидкостей имеет большое практическое применение, более того, эти жидкости являются модельными веществами при теоретических исследованиях.

Экспериментальное исследование проводилось на спектрометре LabRAM HR Evolution в низкочастотной области спектра от 17 до 500 см^{-1} при комнатной температуре (23°C).

В качестве лазерного источника использовался He–Ne-лазер с длиной волны 633 нм (максимальная мощность 20 мВт, красный цвет). Спектрограф спектрометра имеет фокусное расстояние 800 мм. Решетка монохроматора имеет 1800 штрихов/мм. Спектральное разрешение не более 0,3 см^{-1} . Воспроизводимость положения спектральной линии 0,1 см^{-1} .

Результаты и их обсуждение

Спектры комбинационного рассеяния света жидких бензола, *o*-ксилола, этилбензола и галогенозамещенных бензола представлены на рисунке 1.

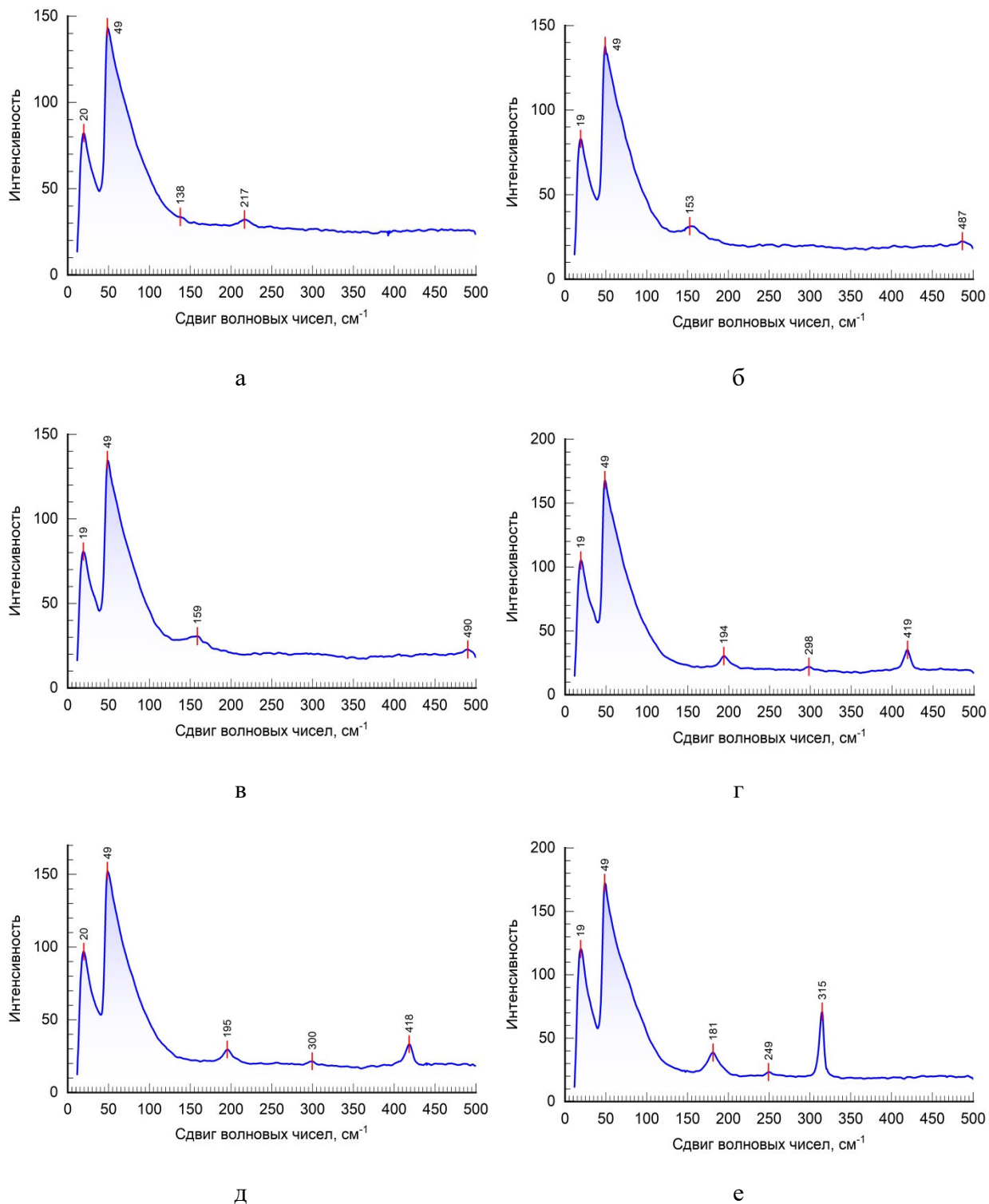


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света жидких: а – бензола; б – о-ксилола; в – этилбензола; г – фторбензола; д – хлорбензола; е – бромбензола

Fig. 1. Ramanscattering spectrum of liquid: а – benzene; б – o-xylene; в – ethylbenzene; г – fluorobenzene; д – chlorobenzene; е – brombenzene

Замещение одного или нескольких атомов водорода в исходной молекуле аренов приводит к появлению собственного дипольного момента у вновь образованной молекулы. Например, если в молекуле бензола один из атомов водорода за-

менить атомом хлора, то хлорбензол имеет уже дипольный момент 1,69 D.

Спектры комбинационного рассеяния света жидких толуола и галогенозамещенных толуола представлены на рисунке 2.

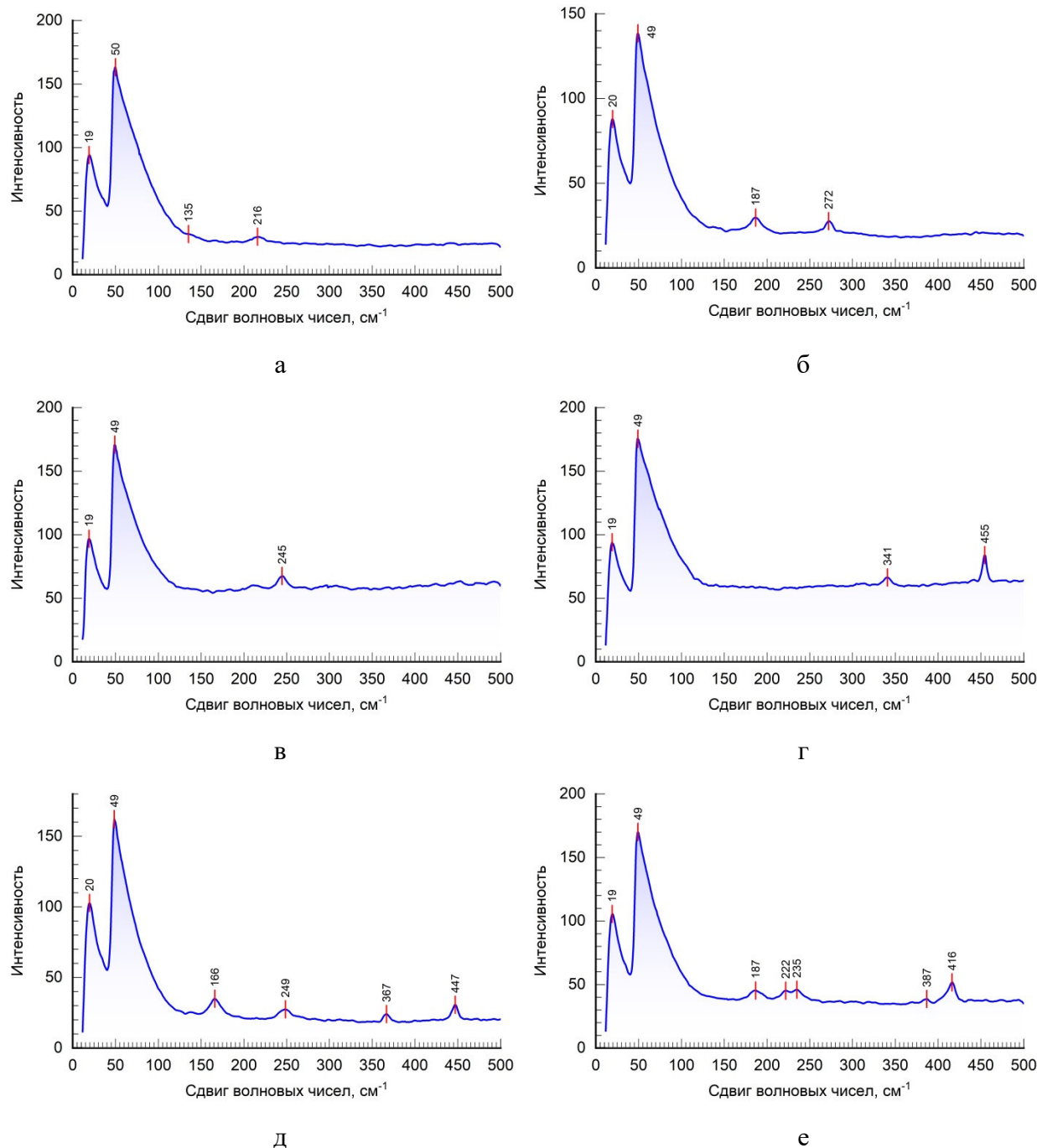


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света жидких: а – толуола; б – *o*-фтортолуола; в – *m*-фтортолуола; г – *p*-фтортолуола; д – *o*-хлортолуола; е – *m*-хлортолуола

Fig. 2. Raman scattering spectrum of liquid: а – toluene; б – *o*-fluorotoluene; в – *m*-fluorotoluene; г – *p*-fluorotoluene; д – *o*-chlorotoluene; е – *m*-chlorotoluene

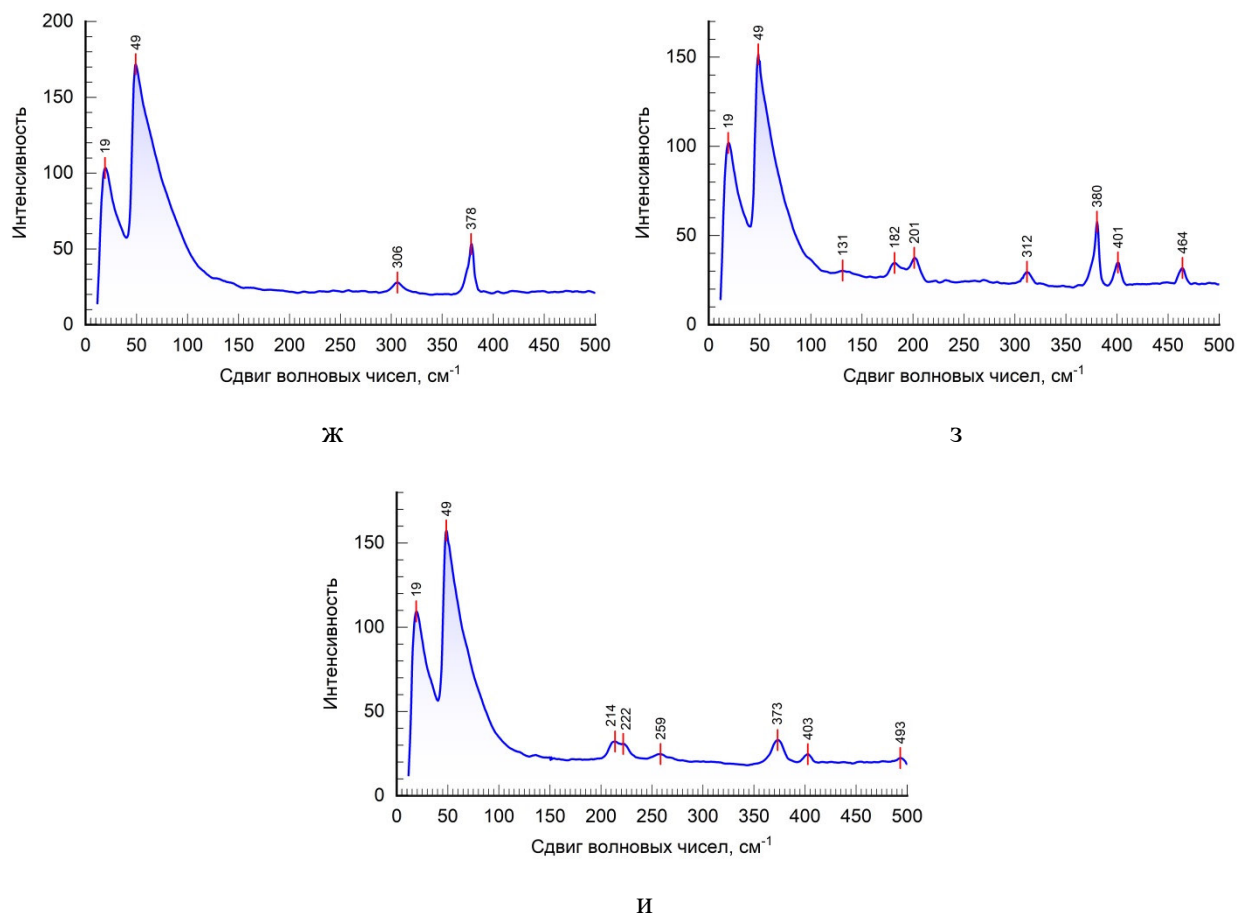


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света жидких: ж – *p*-хлортолуола; з – 2,4-дихлортолуола; и – 2,6-дихлортолуола

Fig. 2. Ramanscattering spectrum of liquid: ж – *p*-chlorotoluene; з – 2,4-dichlorotoluene; и – 2,6-dichlorotoluene

Полученные экспериментальные данные показывают, что спектры комбинационного рассеяния света (как и ИК-спектры [2]) всех исследованных жидкостей содержат спектральную полосу, соответствующую граничной (минимальной) частоте спектра. Значение этих частот для всех спектров, в зависимости от конфигурации димера, лежат в пределах от 19 до 27 см^{-1} . Наблюдаемая серия частот в спектре комбинационного рассеяния (в интервале от 17 до 500 см^{-1}) для всех исследованных жидкостей индивидуальна.

Таким образом, в результате проведения экспериментальных исследований были получены новые данные о частотных сдвигах в далекой области спектра комбинационного рассеяния для исследованных жидкостей.

Авторами предпринята попытка объяснить взаимное расположение спектральных полос в спектре комбинационного рассеяния в рамках кластерной модели [14; 15].

Предполагается, что возникновение спектральных полос в спектрах низкочастотной области в рамках кластерной модели обусловлено либрационными колебаниями димерных образований в структуре кластеров, причем чем больше частиц в составе кластера, тем выше частота либрационных колебаний димеров [16]. При описании комбинационного рассеяния света авторы [17] исходили из полученного соотношения для наведенного дипольного момента димерного образования в структуре кластера

$$\mu_{dim} = \alpha_0 \frac{1 + \frac{x^2}{2}}{2x} E_0 \times \left[\begin{array}{l} \cos\left(\omega_0 + \omega_{\min} \sqrt{\bar{N}_{Clust}}\right)t - \\ - \cos\left(\omega_0 - \omega_{\min} \sqrt{\bar{N}_{Clust}}\right)t \end{array} \right]. \quad (1)$$

Формула (1) имеет несколько важных следствий. Во-первых, учет процессов кластеризации в жидкостях приводит к зависимости максимумов спектральных полос для наблюдаемых частот в спектрах комбинационного рассеяния света от состава кластерных образований, и эта зависимость определяется формулой

$$\omega_k = \omega_{\min.k} \cdot \sqrt{\bar{N}_{Clust}}. \quad (2)$$

Минимальная частота (низкочастотная граница спектра комбинационного рассеяния света), обусловленная либрационными колебаниями димерного образования в структуре кластера $\omega_{\min.k}$, определяется энтальпией образования $\Delta H_{dim.k}$ димерной конфигурации и ее моментом инерции $J_{dim.k}$ [18]:

$$\omega_{\min.k} = \sqrt{\frac{2\Delta H_{dim.k}}{J_{dim.k}}}. \quad (3)$$

Димеры могут образовывать атомы благородных газов [19], молекулы органических веществ [20], различные нанобъекты, которые находят широкое применение в науке и технике [21; 22].

Многоатомные молекулы сложной геометрической формы могут образовывать несколько возможных конфигураций димеров, отличающихся моментом инерции относительно главных осей и энергией образования конфигурации. В настоящее время установлено, что молекулы бензола могут образовывать четыре вида димерных конфигураций: sandwich, T-shaped, parallel-displaced и chain-configuration (рис. 3).

Эти конфигурации отличаются значением равновесных расстояний между центрами масс молекул, энергией образования конфигурации (энергией связи димера) и моментом инерции относительно оси, проходящей через центр масс конфигурации [23; 24]. Согласно формуле (3) для жидкостей с многоатомными молекулами имеется набор минимальных частот, который соответствует различным конфигурациям димера в структуре кластеров.

Формула (2) после преобразований приводится к виду [14]

$$\omega_{jk} = 0,2139 \sqrt{\frac{2\Delta H_{dim.k}}{J_{dim.k}}} \cdot \sqrt{F_j}, \quad (4)$$

где F_j – числа Фибоначчи.

Как следует из полученного выражения (4), кластеры, содержащие в своем составе число частиц, равное одному из чисел Фибоначчи (назовем их кластерами Фибоначчи), являются наиболее вероятными в структуре неупорядоченных конденсированных сред, а число частиц в них совпадает с числами последовательного ряда Фибоначчи [25]. Кластеры с числом частиц из этого ряда распадаются по законам «золотого» сечения, на что указывают экспериментальные данные по масс-спектропии кластерных потоков различных веществ [19].

Взаимодействие кластеров различного состава приводит к образованию новых кластерных систем. Например, слияние двух кластеров может происходить по схеме, основанной на свойствах чисел Фибоначчи [26]

$$F_{n+2} + F_{n-2} = F_n + F_n + F_n = 3F_n, \quad (5)$$

в результате чего образуется кластер с числом частиц равным, утроенному значению числа Фибоначчи. Такой кластер может быть неустойчивым, что приведет к его распаду на три одинаковых кластера.

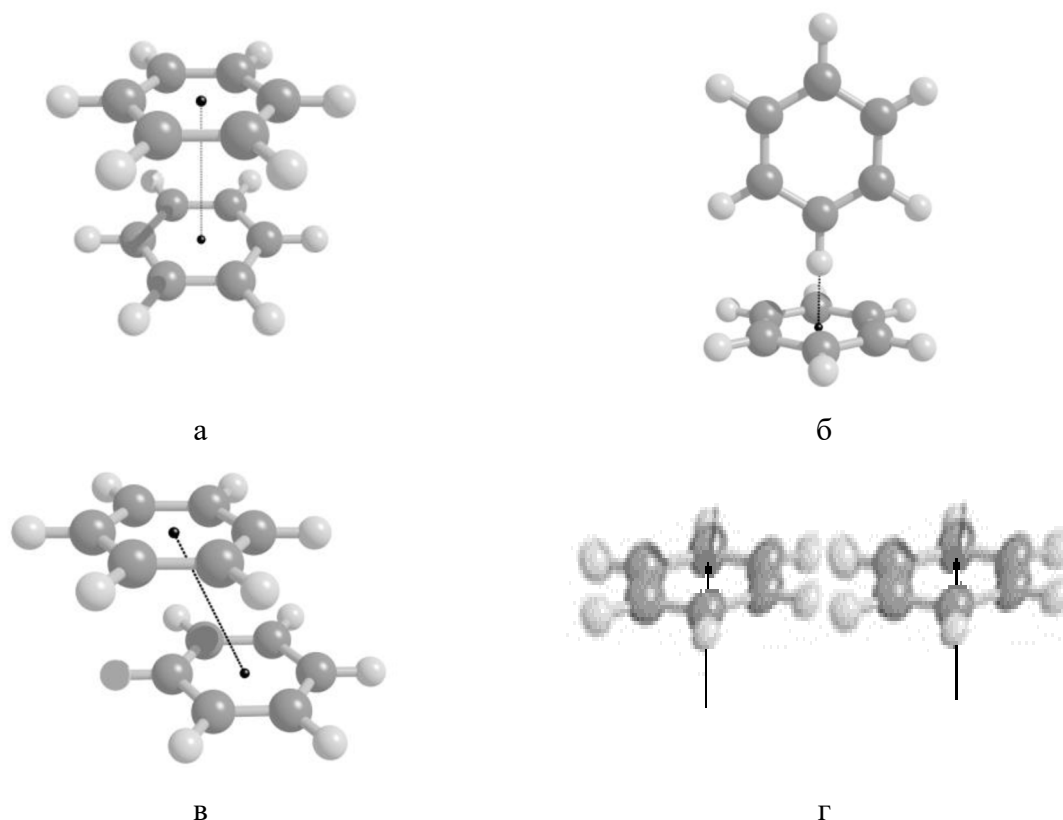


Рис. 3. Конфигурации димеров молекул бензола: а – sandwich; б – T-shaped; в – parallel-displaced; г – chain-configuration

Fig. 3. Configurations of dimers of benzene molecules: a – sandwich; б – T-shaped; в – parallel-displaced; г – chain-configuration

Например, наиболее вероятное число частиц в кластере аргона вблизи температуры плавления составляет $F_n = 8$, следовательно, согласно формуле (5) необходимо записать $F_{n+2} = 21$, $F_{n-2} = 3$, $F_{n+2} + F_{n-2} = 3F_n = 24$. Кластер с числом частиц равным 24 не входит в число наиболее устойчивых кластеров по данным масс-спектроскопических экспериментов [19] и распадается на три одинаковых кластера.

Слияние одновременно четырех и более кластеров имеет небольшую вероятность.

Отметим еще одну возможную схему формирования кластерных систем, когда складываются кластеры, числа частиц которых образуют ряд последовательных чисел Фибоначчи [26]:

$$\sum_{i=1}^n F_i = F_{n+2} - 1. \quad (6)$$

Предложенная модель формирования кластерных систем позволяет объяснить возникновение некоторых спектральных полос в спектрах комбинационного рассеяния света в жидкостях (в отличие от ИК-спектров [2]), которые обусловлены процессами формирования и распада кластерных систем в структуре вещества.

ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния света жидкого бензола в области частот от 400 до 3300 см^{-1} исследованы довольно подробно, достаточно отметить работы Bertie и Keefe (измерения проведены в интервале частот от 11,5 до 6200 см^{-1}) [27], Chelli и другие [28], Badoglu и Yurdakul [29]. В кристаллическом состоянии ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния света бензола в интервале частот от 55 до 3131 см^{-1}

исследовали Kearley, Jonson, Tomkinson [30].

В пределах суммарных погрешностей экспериментальные результаты спектральных измерений, полученные авторами [27–30] и нами, хорошо согласуются между собой.

Энергия образования различных димерных конфигураций бензола рассчитывалась многими авторами методами квантовой химии с использованием различных потенциалов взаимодействия. Некоторые результаты таких расчетов приведены в таблице 1 [23; 31; 32].

Таблица 1. Энергии связи и равновесные расстояния конфигураций димеров бензола

Table 1. Binding energies and equilibrium distances of configurations of benzene dimers

Базис	Конфигурация						
	Sandwich		T-shaped		Parallel-displaced configurations		
	E , ккал/моль	R , Å	E , ккал/моль	R , Å	E , ккал/моль	R_1 , Å	R_2 , Å
6-31+G*	–1,124	4,030	–1,938	5,137	–1,983	3,6	1,768
6-31+G*-BF1	–1,996	3,870	–2,809	4,958	–3,017	3,4	1,705
aug-cc-pVDZ*	–2,830	3,750	–2,998	4,958	–4,123	3,4	1,582
aug-cc-pVDZ-BF2	–3,179	3,731	–3,372	4,889	–4,531	3,4	1,558
EFP2 Monte Carlo/simulated annealing	–2,41	4,0	–2,80	5,10	–	–	–
CCSD(T)	–1,76	3,90	–2,73	5,0	–	–	–
Среднее	–2,81	3,767	–3,122	4,929	–4,081	3,418	1,596

Располагая данными об энергии образования различных димерных конфигураций и их моментов инерции относительно главных осей, можно рассчитать минимальные частоты либрационных колебаний димеров в структуре кластеров по формулам

$$\omega'_{\min.i} = 0,2139 \sqrt{\frac{2\Delta H_{\dim.i}}{J_{\dim.i}}},$$
$$\omega''_{\min.i} = 0,3820 \sqrt{\frac{2\Delta H_{\dim.i}}{J_{\dim.i}}}. \tag{7}$$

Таким образом, в предложенной нами модели должно выполняться отношение частот $k = \frac{\omega''_{\min.j}}{\omega'_{\min.j}} \approx 1,787$.

В таблице 2 приводятся значения минимальных частот либрационных колебаний димеров в структуре кластеров бензола для различных конфигураций.

Расположив весь набор полученных частот в порядке их возрастания, получим спектр комбинационного рассеяния света бензола, фиксируемый при экспериментальных исследованиях. В области частот от 30 до 350 см^{–1}, что соответствует кластерным образованиям с числом частиц от 2 до 55 в структуре жидкого бензола, наблюдается хорошее совпадение теоретических и экспериментальных значений частот в пределах суммарных погрешностей сравнения. В области частот от 350 до 2000 см^{–1}, что соответствует кластерным образованиям до 1500 частиц в их составе, погрешность расчетов может достигать 10%.

Таблица 2. Минимальные частоты либрационных колебаний димеров в структуре кластеров бензола для различных конфигураций**Table 2.** Minimum frequencies of libration oscillations of dimers in the structure of benzene clusters for various configurations

Конфигурация	$\Delta H_{dim,i}$, ккал/моль	$J_{dim,i} \cdot 10^{45}$, кг·м ²	ω_{min} , см ⁻¹	ω_{Raman} , см ⁻¹ , [27]
Chain-configuration	-3,50	11,72	14,5	11
Sandwich	-2,02	5,86	15,6	15
Parallel-displaced	-2,44	7,33	15,3	15
T-shaped	-2,82	4,40	21,2	22
Chain-configuration	-3,50	11,72	26,0	26
Sandwich	-2,02	5,86	27,9	27
Parallel-displaced	-2,44	7,33	27,4	30
T-shaped	-2,82	4,40	38,0	40

Это можно объяснить тем, что, во-первых, на этих частотах способны возбуждаться уже колебательные степени свободы молекул, во-вторых, в органических жидкостях образование кластеров с числом частиц более 1000 маловероятно, для таких жидкостей характерно образование малых кластеров.

Спектры комбинационного рассеяния света и ИК-спектры в низкочастотной области для жидкостей, состоящих из молекул различного состава и внутреннего строения, представляют собой однотипные наборы спектральных полос и отражают общую надмолекулярную структуру жидкостей. В работе [33], например, изучались пять полярных органических жидкостей, в том числе этиленгликоль и триацетат глицерина, методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и ИК-спектроскопии высокого разрешения. Инфракрасные спектры тех же пяти жидкостей были получены с помощью комбинации терагерцовой спектроскопии и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Получен характерный ряд частот: 24, 47, 71, 97 см⁻¹, возникновение которых авторы связывают с суще-

ствованием небольшого набора гармонических осцилляторов, описывающих сверхбыструю ядерную динамику, которую можно использовать для понимания сольватации, ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния света. В работе [34] методом лазерной абсорбционной спектроскопии инфракрасного резонатора изучалось растяжение связи О–Н в струйно охлажденных кластерах метанола. Приводится ряд частот 29, 47, 54, 106, 116, 200, 362 см⁻¹, которые характеризуют колебательные движения в димере. В работе [35] проведено подробное исследование спектра комбинационного рассеяния света жидкого 1-nitro-4-(trifluoromethoxy)benzene в области низких частот с набором частот, см⁻¹: 58, 82, 124, 140, 198, 257, 296, 347, 398, ... Отметим, что особенности спектров комбинационного рассеяния света, характерные для органических жидкостей, проявляются для жидких или переходных металлов. Так в работе [36] были проведены полноразмерные скалярно-релятивистские расчеты геометрической и электронной структуры нейтральных субнанометровых кластеров технеция Tc_n ($n = 2-15$).

Предсказано существование наиболее устойчивых и стабильных кластеров: $Tc_3(D_{3h})$, $Tc_4(T_d)$, $Tc_6(O_h)$, $Tc_{12}(I_h)$ и $Tc_{13}(I_h)$. Для кластера, имеющего 8 частиц в своем составе (один из кластеров Фибоначчи), низкочастотный спектр определяется рядом частот: 56, 76, 86, 88, 126, 147, 168, 193 cm^{-1} .

Выводы

Появление спектральных полос в спектрах комбинационного рассеяния света (от 17 до 500 cm^{-1}) можно объяснить либрационными колебаниями димерных образований различной конфигурации в структуре кластеров.

В рамках классической теории комбинационного рассеяния света с учетом процессов кластеризации в структуре органических жидкостей было получено выражение (3) для расчета минимальной частоты

в спектрах комбинационного рассеяния, которая определяется моментом инерции димерного образования и энергией связи в димере. Рассчитанные частоты ω_{min} по (3) находятся в удовлетворительном согласии с данными других авторов и полученными нами экспериментальными результатами.

Предложенная модель позволяет прогнозировать положение некоторых спектральных полос спектра комбинационного рассеяния жидкого бензола и его галогенозамещенных. Для толуола и его галогенозамещенных предложенная модель дает в основном качественное согласие, что связано с более сложной структурой молекул толуола, которая не учтена в модели. Объяснение наличия других спектральных полос, очевидно, связано с многочастичным взаимодействием в структуре кластеров и требует дополнительных исследований.

Список литературы

1. Ландсберг Г. С., Мандельштам Л. И. Новое явление при рассеянии света // Журнал Русского физико-химического общества (часть физическая). 1928. Т. 60, № 4. С. 335–338.
2. Характерные особенности низкочастотной области инфракрасных спектров и кластерная модель строения жидкостей / Г. А. Мельников, Н. М. Игнатенко, К. Н. Болдырев, О. А. Манжос, А. С. Громков // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131, вып. 3. С. 361–369. <https://doi.org/10.21883/OS.2023.03.55386.4535-22>.
3. Галашев А. Е., Рахманова О. Р. Взаимодействие ионов хлора с кластерами воды, абсорбирующими озон. Компьютерный эксперимент // Химическая физика. 2011. Т. 30, № 4. С. 3–15.
4. Eaton D. C. Ozone complexes with substituted aromatic compounds // Honors Theses. 1976. URL: <https://digitalworks.union.edu/theses/2208/> (дата обращения: 13.01.2024).
5. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
6. Галашев А. Е. Молекулярно-динамическое моделирование адсорбции озона и нитрат-ионов кластерами воды // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50, вып. 2. С. 222–232.
7. Фабелинский И. Л. Комбинационному рассеянию света – 70 лет // Успехи физических наук. 1998. Т. 168, № 12. С. 1341–1360. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199812g.1341>.
8. Волькенштейн М. В. Раман-эффект и межмолекулярное взаимодействие // Успехи физических наук. 1937. Т. 18, вып. 2. С. 153–202. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0018.193706a.0153>.
9. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: активная спектроскопия рассеяния света. М.: Наука, 1981. 543 с.
10. Бенуэлл К. Н. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1985. 384 с.
11. Беллами Л. Д. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 318 с.
12. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно неоднородных средах. Т. 1. Однократное рассеяние и теория переноса. М.: Мир, 1981. 280 с.

13. Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 2012. 55 с.
14. Combination scatter of light in liquids, taking into account clusterization processes in their structure / G. A. Melnikov, O. A. Manzhos, N. M. Ignatenko, A. S. Gromkov // 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). Tomsk: IEEE, 2020. P. 946–951. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241975>.
15. ИК-спектры и магические числа в кластерных системах / Г. А. Мельников, Н. М. Игнатенко, В. Г. Мельников, Е. Н. Черкасов, О. А. Апалькова // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2014. № 4. С. 96–101.
16. Formation of cluster systems in condensed matters and IR spectra of liquids / G. Melnikov, N. Ignatenko, P. Krasnych, V. Melnikov, E. Cherkasov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 110. P. 012064. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012064>.
17. On the influence of clustering processes in the liquid structure on Raman scattering / G. Melnikov, N. Ignatenko, L. Petrova, O. Manzhos, A. Gromkov // MATEC Web of Conferences. 2021. Vol. 344. P. 01010. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134401010>.
18. The structure of small clusters and IR spectrum condensed matters / G. A. Melnikov, N. M. Ignatenko, V. G. Melnikov, E. N. Cherkasov, O. A. Manzhos // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015. Vol. 7, no. 4. P. 04087.
19. Magic numbers in mass spectra of large Van der Waals clusters / O. Echt, O. Kandler, T. Leisner, W. Miehe, E. Recknagel // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1990. Vol. 86. P. 2411–2415. <https://doi.org/10.1039/FT9908602411>.
20. Nagels N., Hauchecorne D., Herrebout W. A. Exploring the C-X... π halogen bonding motif: an infrared and Raman study of the complexes of CF₃X (X = Cl, Br and I) with the aromatic model compounds benzene and toluene // Molecules. 2013. Vol. 18, is. 6. P. 6829–6851. <https://doi.org/10.3390/molecules18066829>.
21. Arrays of plasmonic nanoparticle dimers with defined nanogap spacers / H.-Ho Jeong, M. C. Adams, J.-P. Günther, M. Alarcón-Correa, I. Kim, E. Choi, C. Miksch, A. F. Mark, A. G. Mark, P. Fischer // ACS Nano. 2019. Vol. 13, is. 10. P. 11453–11459. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04938>.
22. Plasmonic mode mixing in nanoparticle dimers with nm-separations via substrate-mediated coupling / J. Theiss, M. Aykol, P. Pavaskar, S. B. Cronin // Nano Res. 2014. Vol. 7. P. 1344–1354. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0499-7>.
23. Efficient bond function basis set for π - π interaction energies / Y. Ding, Y. Mei, J. Z. H. Zhang, F.-M. Tao // Journal of Computational Chemistry. 2008. Vol. 29, no. 2. P. 275–279. <https://doi.org/10.1002/jcc.20788>.
24. Моделирование димерных образований в структуре кластеров бензола / Г. А. Мельников, Н. М. Игнатенко, В. М. Пауков, В. В. Сучилкин // Физико-математическое моделирование систем: материалы XIX Международного семинара. Воронеж: ВГТУ, 2018. С. 145–149.
25. Melnikov G. A. Clusters of Fibonacci in the structure of condensed medium // Известия вузов. Физика. 2018. Т. 61, № 9-2(729). С. 207–210.
26. Аракелян Г. Математика и История золотого сечения. М.: Логос, 2014. 404 с.
27. Bertie J. E., Keefe C. D. Infrared intensities of liquids XXIV: optical constants of liquid benzene-h₆ at 25 °C extended to 11.5 cm⁻¹ and molar polarizabilities and integrated intensities of benzene-h₆ between 6200 and 11.5 cm⁻¹ // Journal of Molecular Structure. 2004. Vol. 695/696. P. 39–57. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.11.002>.
28. Simulated structure, dynamics, and vibrational spectra of liquid benzene / R. Chelli, G. Cardini, P. Procacci, R. Righini, S. Califano, A. Albrecht // The Journal of Chemical Physics. 2000. Vol. 113. P. 6851–6863. <https://doi.org/10.1063/1.1290729>.
29. Badoğlu S., Yurdakul Ş. FT-IR spectroscopic and DFT computational study on solvent effects on 8-hydroxy-2-quinolinecarboxylic acid // Optics and Spectroscopy. 2015. Vol. 118. С. 364–388. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15030066>.

30. Kearley G. J., Jonson M. R., Tomkinson J. Intermolecular interactions in solid benzene // *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 124. P. 044514. <https://doi.org/10.1063/1.2145926>.
31. Smith T., Slipchenko L. V., Gordon M. S. Modeling π - π interactions with the effective fragment potential method: the benzene dimer and substituents // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2008. Vol. 112. P. 5286–5294. <https://doi.org/10.1021/jp800107z>.
32. Smith Q. A., Gordon M. S., Slipchenko L. V. Benzene-pyridine interactions predicted by the effective fragment potential method // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2011. Vol. 115. P. 4598–4609. <https://doi.org/10.1021/jp201039b>.
33. Giraud G., Wynne K. A comparison of the low-frequency vibrational spectra of liquids obtained through infrared and Raman spectroscopies // *The Journal of Chemical Physics*. 2003. Vol. 119. P. 11753–11764. <https://doi.org/10.1063/1.1623747>.
34. Infrared cavity ringdown spectroscopy of methanol clusters: Single donor hydrogen bonding / R. A. Provencal, J. B. Paul, K. Roth, C. Chappo, R. N. Casaes, R. J. Saykally, G. S. Tschumper, H. F. III Schaefer // *The Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 110. P. 4258–4267. <https://doi.org/10.1063/1.478309>.
35. Arivazhagan M., Jeyavijayan S. Molecular structure and vibrational spectroscopic studies of 1-nitro-4-(trifluoromethoxy) benzene by density functional method // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 2011. Vol. 49. P. 516–522.
36. Structural evolution and properties of subnanometer Tc_n ($n = 2–15$) clusters / P. F. Weck, E. Kim, F. Poineau, K. R. Czerwinski // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11. P. 10003–10008. <https://doi.org/10.1039/B914610E>.

References

1. Landsberg G. S., Mandelstam L. I. Novoye yavleniye pri rasseyanii sveta [New phenomenon in light scattering]. *Zhurnal Russkogo fiziko-khimicheskogo obshchestva (chast' fizicheskaya) = Journal of the Russian Physical and Chemical Society (physical part)*, 1928, vol. 60, no. 4, pp. 335–338.
2. Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Boldyrev K. N., Manzhos O. A., Gromkov A. S. Kharakternyye osobennosti nizkochastotnoy oblasti infrakrasnykh spektrov i klasternaya model' stroyeniya zhidkostey [Characteristic features of the low-frequency region of infrared spectra and a cluster model of the structure of liquids]. *Optika i spektroskopiya = Optics and spectroscopy*, 2023, vol. 131, is. 3, pp. 361–369. <https://doi.org/10.21883/OS.2023.03.55386.4535-22>
3. Galashev A. E., Rakhmanova O. R. Vzaimodeystviye ionov khloro s klasterami vody, absorbiyushchimi ozon. Komp'yuternyi eksperiment [Interaction of chlorine ions with water clusters that absorb ozone. Computer experiment]. *Khimicheskaya fizika = Chemical physics*, 2011, vol. 30, no. 4, pp. 3–15.
4. Eaton D. C. Ozone complexes with substituted aromatic compounds. Honors Theses. 1976. URL: <https://digitalworks.union.edu/theses/2208/> (accessed 23.01.2024).
5. Razumovsky S. D., Zaikov G. E. Ozon i yego reaktsii s organicheskimi soyedineniyami [Ozone and its reactions with organic compounds]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 322 p.
6. Galashev A. E. Molekulyarno-dinamicheskoye modelirovaniye adsorbtsii ozona i nitrat-ionov klasterami vody [Molecular dynamics modeling of the adsorption of ozone and nitrate ions by water clusters]. *Teplofizika vysokikh temperatur = Thermophysics of high temperatures*, 2012, vol. 50, is. 2, pp. 222–232.
7. Fabelinsky I. L. Kombinatsionnomu rasseyaniyu sveta – 70 let [Raman scattering – 70 years]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics - Uspekhi*, 1998, vol. 168, no. 12, pp. 1341–1360. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199812g.1341>
8. Volkenshtein M. V. Raman-effekt i mezhmolekulyarnoye vzaimodeystviye [Raman effect and intermolecular interaction]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physical Uspekhi*, 1937, vol. 18, is. 2, pp. 153–202. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0018.193706a.0153>

9. Akhmanov S. A., Koroteev N. I. *Metody nelineynoy optiki v spektroskopii rasseyaniya sveta: aktivnaya spektroskopiya rasseyaniya sveta* [Nonlinear optics methods in light scattering spectroscopy: active light scattering spectroscopy]. Moscow, Nauka Publ., 1981. 543 p.
10. Benwell K. N. *Osnovy molekulyarnoy spektroskopii* [Fundamentals of molecular spectroscopy]. Moscow, Mir Publ., 1985. 384 p.
11. Bellamy L. D. *Novyye dannyye po IK-spektram slozhnykh molekul* [New data on the IR spectra of complex molecules]. Moscow, Mir Publ., 1971. 318 p.
12. Ishimaru A. *Rasprostraneniye i rasseyaniye voln v sluchayno neodnorodnykh sredakh. T. 1. Odnokratnoye rasseyaniye i teoriyaperenosa* [Propagation and scattering of waves in randomly inhomogeneous media. Vol. 1. Single scattering and transport theory]. Moscow, Mir Publ., 1981. 280 p.
13. Tarasevich B. N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy* [IR spectra of the main classes of organic compounds]. Moscow, Lomonosov Moscow St. Univ. Publ., 2012. 55 p.
14. Melnikov G. A., Manzhos O. A., Ignatenko N. M., Gromkov A. S. Combination scatter of light in liquids, taking into account clusterization processes in their structure. *7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020)*. Tomsk, IEEE, 2020, pp. 946–951. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241975>
15. Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Melnikov V. G., Cherkasov E. N., Apalkova O. A. *IK-spektry i magicheskiye chisla v klasternykh sistemakh* [IR spectra and magic numbers in cluster systems]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2014, no. 4, pp. 96–101.
16. Melnikov G., Ignatenko N., Krasnykh P., Melnikov V., Cherkasov E. Formation of cluster systems in condensed matters and IR spectra of liquids. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 110, pp. 012064. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/110/1/012064>
17. Melnikov G., Ignatenko N., Petrova L., Manzhos O., Gromkov A. On the influence of clustering processes in the liquid structure on Raman scattering. *MATEC Web of Conferences*, 2021, vol. 344, pp. 01010. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134401010>
18. Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Melnikov V. G., Cherkasov E. N., Manzhos O. A. The structure of small clusters and IR spectrum condensed matters. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 04087.
19. Echt O., Kandler O., Leisner T., Miehe W., Recknagel E. Magic numbers in mass spectra of large Van der Waals clusters. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1990, vol. 86, pp. 2411–2415. <https://doi.org/10.1039/FT9908602411>
20. Nagels N., Hauchecorne D., Herrebout W. A. Exploring the C-X... π halogen bonding motif: an infrared and Raman study of the complexes of CF₃X (X = Cl, Br and I) with the aromatic model compounds benzene and toluene. *Molecules*, 2013, vol. 18, is. 6, pp. 6829–6851. <https://doi.org/10.3390/molecules18066829>
21. Jeong H.-Ho, Adams M. C., Günther J.-P., Alarcón-Correa M., Kim I., Choi E., Miksch C., Mark A. F., Mark A. G., Fischer P. Arrays of plasmonic nanoparticle dimers with defined nanogap spacers. *ACS Nano*, 2019, vol. 13, is. 10, pp. 11453–11459. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04938>
22. Theiss J., Aykol M., Pavaskar P., Cronin S. B. Plasmonic mode mixing in nanoparticle dimers with nm-separations via substrate-mediated coupling. *Nano Res.*, 2014, vol. 7, pp. 1344–1354. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0499-7>
23. Ding Y., Mei Y., Zhang J. Z. H., Tao F.-M. Efficient bond function basis set for π - π interaction energies. *Journal of Computational Chemistry*, 2008, vol. 29, no. 2, pp. 275–279. <https://doi.org/10.1002/jcc.20788>
24. Melnikov G. A., Ignatenko N. M., Paukov V. M., Suchilkin V. V. *Modelirovaniye dimernykh obrazovaniy v structure klasterov benzola* [Modeling of dimer formations in the structure of benzene clusters]. *Fiziko-matematicheskoye modelirovaniye system. Materialy XIX Mezhdunarodnogo seminar* [Physico-mathematical modeling of systems. Materials of the XIX International Seminar]. Voronezh, VSTU Publ., 2018, pp. 145–149.

25. Melnikov G. A. Clusters of Fibonacci in the structure of condensed medium. *Izvestiya vuzov. Fizika = Proceedings of universities. Physics*, 2018, vol. 61, no. 9-2(729), pp. 207–210.
26. Arakelyan G. Matematika i Istoriya zolotogo secheniya [Mathematics and the History of the Golden section]. Moscow, Logos Publ., 2014. 404 p.
27. Bertie J. E., Keefe C. D. Infrared intensities of liquids XXIV: optical constants of liquid benzene-h6 at 25°C extended to 11.5 cm⁻¹ and molar polarizabilities and integrated intensities of benzene-h6 between 6200 and 11.5 cm⁻¹. *Journal of Molecular Structure*, 2004, vol. 695–696, pp. 39–57. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2003.11.002>
28. Chelli R., Cardini G., Procacci P., Righini R., Califano S., Albrecht A. Simulated structure, dynamics, and vibrational spectra of liquid benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, vol. 113, pp. 6851/6863. <https://doi.org/10.1063/1.1290729>
29. Badoğlu S., Yurdakul Ş. FT-IR spectroscopic and DFT computational study on solvent effects on 8-hydroxy-2-quinolinecarboxylic acid. *Optics and Spectroscopy*, 2015, vol. 118, pp. 364–388. <https://doi.org/10.1134/S0030400X15030066>
30. Kearley G. J., Jonson M. R., Tomkinson J. Intermolecular interactions in solid benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, vol. 124, pp. 044514. <https://doi.org/10.1063/1.2145926>
31. Smith T., Slipchenko L. V., Gordon M. S. Modeling π - π interactions with the effective fragment potential method: the benzene dimer and substituents. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, vol. 112, pp. 5286–5294. <https://doi.org/10.1021/jp800107z>
32. Smith Q. A., Gordon M. S., Slipchenko L. V. Benzene–pyridine interactions predicted by the effective fragment potential method. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 115, pp. 4598–4609. <https://doi.org/10.1021/jp201039b>
33. Giraud G., Wynne K. A comparison of the low-frequency vibrational spectra of liquids obtained through infrared and Raman spectroscopies. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, vol. 119, pp. 11753–11764. <https://doi.org/10.1063/1.1623747>
34. Provencal R. A., Paul J. B., Roth K., Chapo C., Casaes R. N., Saykally R. J., Tschumper G. S., Schaefer H. F. III. Infrared cavity ringdown spectroscopy of methanol clusters: Single donor hydrogen bonding. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 10, pp. 4258–4267. <https://doi.org/10.1063/1.478309>
35. Arivazhagan M., Jeyavijayan S. Molecular structure and vibrational spectroscopic studies of 1-nitro-4-(trifluoromethoxy) benzene by density functional method. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2011, vol. 49, pp. 516–522.
36. Weck P. F., Kim E., Poineau F., Czerwinskia K. R. Structural evolution and properties of subnanometer Tc_n (n = 2–15) clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, pp. 10003–10008. <https://doi.org/10.1039/B914610E>

Информация об авторе / Information about the Author

Мельников Геннадий Александрович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: melnikovga@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9017-6285

Gennady A. Melnikov, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Senior Researcher of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: melnikovga@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9017-6285

Игнатенко Николай Михайлович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Nikolay M. Ignatenko, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: inmkstu@bk.ru, ORCID: 0000-0002-2807-9887

Петрова Людмила Павловна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: luci78@mail.ru

Ludmila P. Petrova, Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: luci78@mail.ru

Громков Андрей Сергеевич, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: andrei_gromkov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-6710-9949

Andrey S. Gromkov, Post-Graduate Student of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: andrei_gromkov@mail.ru, ORCID: 0000-0001-6710-9949

Манжос Ольга Александровна, аспирант кафедры нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: olga.apalkova@list.ru

Olga A. Manzhos, Post-Graduate Student of the Departments of Nanotechnology, Microelectronics, General and Applied Physics, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: olga.apalkova@list.ru