

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРИТЕЛЕ С КОМПЛЕКСНЫМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ. I

В. М. Золотарев

Осуществлена экспериментальная проверка обобщенного уравнения Лорентц—Лорентца, учитывающего не только показатель преломления веществ, образующих раствор, но и показатель поглощения этих веществ. Иллюстрация применимости этого уравнения выполнена на примере исследования области валентных колебаний C—Cl смеси молекул  $CCl_4$  и  $CHCl_3$ . Оптические свойства таких смесей удается описать на основе аддитивного сложения комплексных поляризуемостей исходных молекул, образующих смесь. Из полученных результатов непосредственно следует, что аддитивное сложение значений показателей поглощения (оптической плотности), как это следует из закона Бугера—Бера, в общем случае некорректно.

Влияние изменения концентрации молекул исследуемого вещества, находящегося в прозрачном растворителе, на оптические свойства раствора рассмотрено в рамках модели Лорентц—Лорентца (Л—Л) еще в работе [1]. Было показано, что оптические свойства бинарного раствора можно описать суммой поляризуемостей молекул, образующих раствор. При этом поляризуемость молекул поглощающего вещества выражается через его комплексный показатель преломления. Исходя из аддитивного сложения поляризуемостей, в рамках модели Л—Л [2] нетрудно показать, что оптические свойства многокомпонентного раствора в области налагающихся полос поглощения молекул, образующих раствор, могут быть также описаны суммой комплексных поляризуемостей с учетом концентраций этих молекул<sup>1</sup>

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi \sum_j N_j \hat{\alpha}_j, \quad (1)$$

где  $N_j$  — число молекул  $j$ -го сорта в единице объема,  $\hat{\alpha}_j = \alpha_j - i\beta_j$  — комплексная поляризуемость соответствующей молекулы,  $\hat{n}_j = n_j - ik_j$  — показатель преломления раствора. Вещественная часть поляризуемости  $\alpha_j$  изотропной молекулы характеризует скорость распространения в среде вторичных световых волн, индуцированных в диполе (молекуле) падающей световой волной. Коэффициент  $\beta_j$  при мнимой части прямо пропорционален коэффициенту Эйнштейна [4, 5] и характеризует величину взаимодействия (диссипации) падающего света с данной молекулой.

На основании выражения (1) оптические свойства идеального бинарного раствора в модели Л—Л можно представить в виде

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} = \frac{\hat{n}_1^2 - 1}{\hat{n}_1^2 + 2} V + \frac{\hat{n}_2^2 - 1}{\hat{n}_2^2 + 2} (1 - V), \quad (2)$$

где  $\hat{n}_1$ ,  $\hat{n}_2$ ,  $\hat{n}$  — комплексные показатели преломления вещества, растворителя и образованного ими бинарного раствора соответственно,  $V$  — объемная концентрация молекул вещества в растворе.

<sup>1</sup> На возможность подобного описания указано в работе [3], однако анализ последствий такого подхода для спектроскопии конденсированного состояния не был сделан.



Исходя из данных работ [4-6], посвященных изучению влияния эффективного поля световой волны на спектры поглощения молекул в жидкости, а также в прозрачных растворителях, следует ожидать, что использование растворителя, характеризующегося комплексным показателем преломления, будет приводить к еще более разительным эффектам, определяющим вид наблюдаемого на опыте спектра поглощения (отражения) исследуемого объекта. Наиболее ярких эффектов, естественно, следует ожидать, когда полоса исследуемого вещества находится в окрестности сильной полосы поглощения растворителя.

Приведенные выше выражения (1), (2) описывают оптические свойства аддитивных смесей при условии, что межмолекулярные взаимодействия мало изменят оптические свойства молекул; в принципе изменение характера межмолекулярных взаимодействий при растворении вещества может привести к отклонению оптических свойств молекул этого вещества от исходных. Мера отклонения экспериментальных спектров от расчета характеризует величину этих взаимодействий [4].

Проверка обобщенной формулы Л—Л для бинарных смесей и анализ результатов были выполнены для смесей  $\text{CCl}_4$ — $\text{CHCl}_3$ . Эти жидкости инертны, смешиваются в широком диапазоне концентраций и не образуют ассоциатов. Кроме того, в литературе имеются подробные и надежные сведения [6, 7] по оптическим постоянным в области основных полос колебаний связей С—Сl (рис. 1). Использовались также тройные смеси  $\text{CCl}_4$ — $\text{CHCl}_3$ — $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и смеси  $\text{CCl}_4$  с хлористым этиленом, так как в соответствии с рис. 1 именно для этой системы можно предположить возможность наиболее яркого проявления влияния комплексного показателя преломления растворителя  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  на наблюдаемые полосы  $\text{CCl}_4$ . Однако детальное сопоставление теории с экспериментом выполнено пока только для системы  $\text{CCl}_4$ — $\text{CHCl}_3$ , так как прецизионные данные для  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в настоящее время отсутствуют.

Поскольку полосы колебаний связей С—Сl характеризуются сильным поглощением (коэффициент поглощения  $\alpha = 4\pi k \nu$ , входящий в формулу Бугера-Бера, составляет  $13 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ), для регистрации спектров нами преимущественно использовался метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [8]. Спектры получены с помощью приставки МНПВО-2 [9] на ИК спектрофотометре Hitachi EPI-G<sub>3</sub>. На рис. 2 и 3 приведены спектры НПВО и пропускания раствора  $\text{CCl}_4$ — $\text{CHCl}_3$ . На рис. 4 представлены спектры растворов  $\text{CCl}_4$ — $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , которые наиболее ярко иллюстрируют трансформацию наблюдаемого спектра и отклонение оптической плотности от аддитивности. Сопоставление кривых рис. 2 и 3 показывает, что спектры НПВО, полученные для данных экспериментальных условий, подобны спектрам пропускания. Однако значительно более высокая воспроизводимость толщины слоя исследуемого образца в методе НПВО обусловила использование для сравнения теории с экспериментом данных, полученных из спектров НПВО. Спектры пропускания в шкале

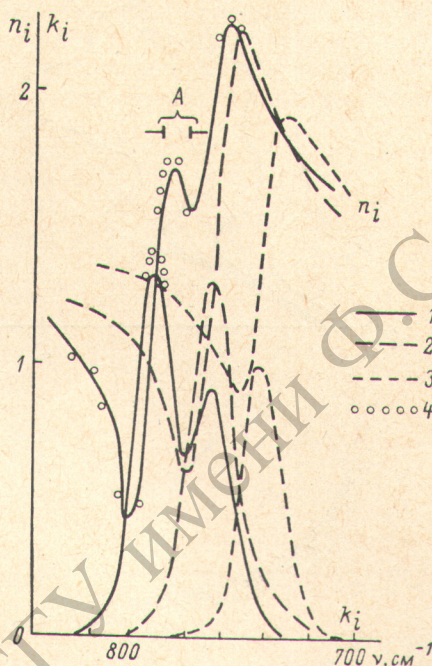


Рис. 1. Оптические постоянные жидкостей  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

1 —  $\text{CCl}_4$ , данные работы [6], 2 —  $\text{CHCl}_3$  [6], 3 —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [10], 4 —  $\text{CCl}_4$  [7]. Буквой А обозначен участок спектра  $\text{CCl}_4$ , для которого, по данным ряда работ, в частности [6, 7], наблюдаются различия в значениях  $n_i$  и  $k_i$ .



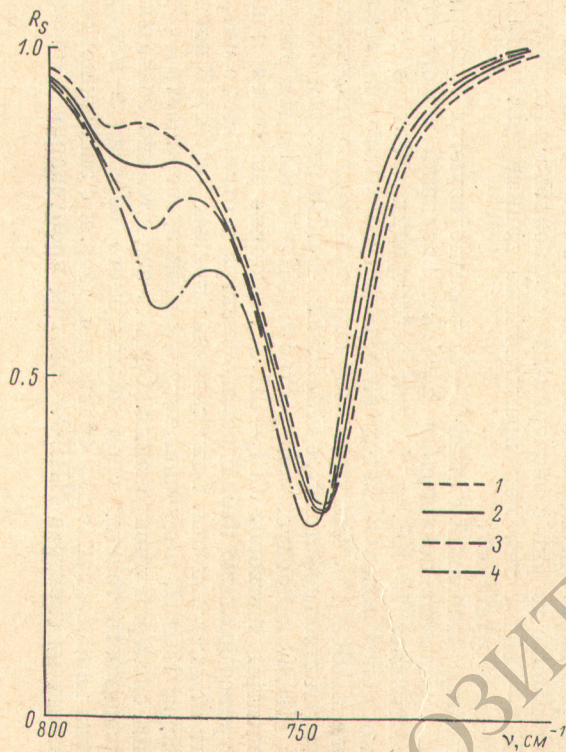


Рис. 2. Спектр НПВО смеси  $\text{CCl}_4$ — $\text{CHCl}_3$ .

Объемные концентрации ( $V$ )  $\text{CCl}_4$  в хлороформе: 1 —  $V=0.15$ , 2 —  $V=0.30$ , 3 —  $V=0.50$ , 4 —  $V=0.80$ . Угол падения  $\theta=73^\circ \pm 10'$ ; призма (элемент НПВО) из КРС-5;  $R_s$  — перпендикулярная компонента поляризованного света; использовался поляризатор — решетка  $1200 \frac{\text{шп.р.}}{\text{мм}}$ , подложка  $\text{AgCl}$  с напыленным  $\text{Au}$ .

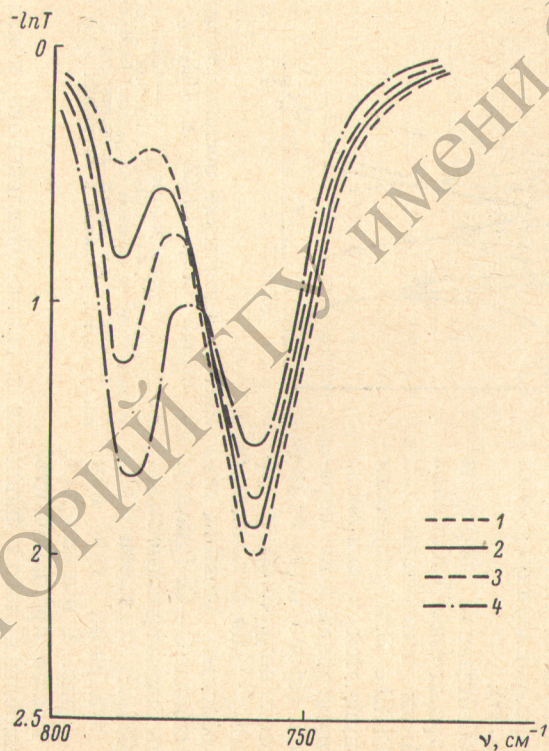


Рис. 3. Спектр пропускания (в шкале оптической плотности) смеси  $\text{CCl}_4$ — $\text{CHCl}_3$ .

Для тех же значений концентраций  $\text{CCl}_4$ , что и на рис. 2. Кювета постоянной толщины 3.5 мм с окнами КВг. Селективное отражение от слоя смеси учтено.

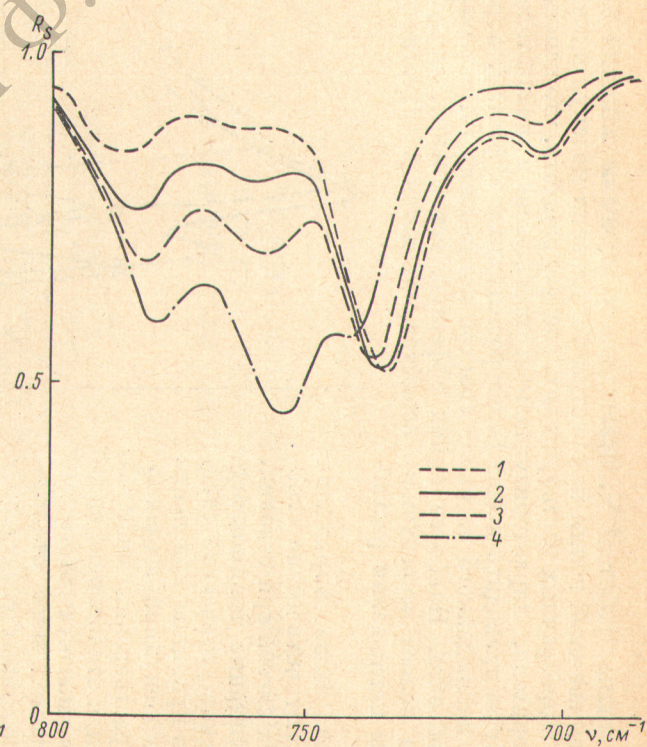


Рис. 4. Спектр НПВО смеси  $\text{CCl}_4$ — $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Для тех же значений концентраций  $\text{CCl}_4$  и экспериментальных условий, что и по рис. 2.



оптических плотностей (рис. 3) приведены для облегчения анализа полученных экспериментальных данных. Уже из предварительного рассмотрения рис. 2—4 видно, что линейной пропорциональности между изменением оптической плотности и концентрацией вещества не наблюдается.

Расчет оптических характеристик раствора  $\text{CCl}_4\text{—CHCl}_3$  для разных концентраций получен с помощью выражения (2) на основе табличных данных [6] для  $\hat{n}_1$  и  $\hat{n}_2$  смешиваемых веществ (рис. 1). Затем полученные значения  $\hat{n}$  раствора для соответствующих концентраций  $V$  подставлялись в уравнения Френеля, решение которых относительно коэффициента отражения  $R$  находилось с помощью ЭВМ с учетом конкретных условий эксперимента (угол падения, поляризация, показатель преломления граничной среды и др.). Кривые спектров отражения  $R$ , полученные расчетом по описанной схеме, полностью совпали с экспериментальными спектрами НПВО (точность  $\pm 2\%$ ). Отклонения отмечены только для узкого участка спектра  $A$  (рис. 1) в районе  $770\text{ см}^{-1}$ , где использованные для расчета значения  $\hat{n}_1$  полосы  $\text{CCl}_4$  [6] несколько отличаются от величин  $\hat{n}_1$ , приводимых в [7]. Использование в этой области значений  $\hat{n}_1$  [7] позволяет устранить расхождение теории и эксперимента также и для этого участка спектра.

Таким образом, можно считать, что способ описания оптических свойств раствора с помощью обобщенного уравнения Л—Л путем аддитивного сложения комплексных поляризуемостей молекул, образующих раствор, дает для инертных или слабо взаимодействующих систем хорошие результаты.

На рис. 5 приведены зависимости изменения полос поглощения (оптической плотности)  $\text{CCl}_4$ , построенные по данным рис. 3, от концентрации вещества в растворителе с комплексным показателем преломления. Видно, что эта зависимость нелинейна, хотя оптические свойства молекул  $\text{CCl}_4$  не изменились. Для сравнения на рисунке приведены прямые, полученные, исходя из аддитивной схемы сложения поглощения (закон Бугера—Бера). Отметим, что, согласно [11], учет влияния оптических свойств среды на поглощающую способность молекулы обеспечивает группирование экспериментальных точек около прямой линии. Наличие комплексного показателя преломления растворителя приводит также к искажению формы контура полосы  $\text{CCl}_4$ . Пример с системой  $\text{CCl}_4\text{—CHCl}_3$  показывает, что в сильно разбавленных растворах соотношение интенсивностей в спектре поглощения дублета полосы  $\text{CCl}_4$  равно 4, тогда как по экспериментальным данным для прозрачного растворителя  $\text{CHBr}_3$ , так же как и в работе [4], близко к 2.5. Кроме того, изменение концентрации  $\text{CCl}_4$  приводит к смещению полос по частоте. Например, полоса  $786\text{ см}^{-1}$  жидкого  $\text{CCl}_4$  смещается до  $790\text{ см}^{-1}$ , что точно соответствует положению этой полосы для молекулы  $\text{CCl}_4$  после перехода от экспериментального спектра жидкого  $\text{CCl}_4$  к спектру коэффициента Эйнштейна молекулы  $\text{CCl}_4$  в жидкой фазе, полученного пересчетом в рамках модели Л—Л [4].

Из рассмотренных результатов следует, что обычное сложение (разложение) значений показателей поглощения (мнимой части комплексного показателя преломления) в общем случае некорректно. Аддитивное сложение (выполнимость закона Бугера—Бера) в окрестности переналагающихся полос имеет место только для комплексных значений поляризуемостей (или рефракций) молекул, образующих раствор.

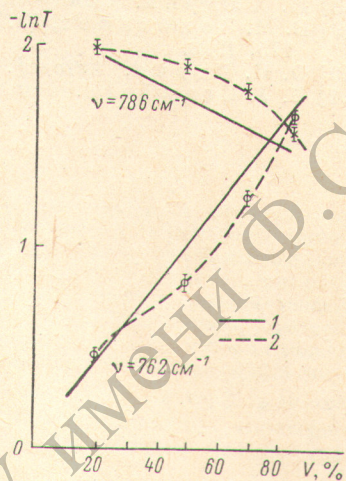


Рис. 5. Зависимость оптической плотности в максимуме 786 и 762  $\text{см}^{-1}$  дублета  $\text{CCl}_4$  в растворе хлороформа.

1 — расчетные кривые, полученные на основе обычного аддитивного сложения поглощения, исходя из данных по концентрации раствора; 2 — расчетная кривая [по данным уравнения (2)] и экспериментальные точки. Кривые построены по данным рис. 1 и 3.



Благодарю за поддержку и обсуждение результатов В. А. Никитина, а также А. В. Демина и Т. А. Горбунову за помощь в расчетах и эксперименте.

#### Литература

- [1] J. C. M. Garnett. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, *A203*, 385, 1904.
- [2] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. Изд. «Наука», М., 1970.
- [3] P. Vumeister. *Optics Commun.*, *1*, 17, 1969.
- [4] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. *Опт. и спектр.*, *14*, 255, 336, 395, 1963; *16*, 549, 1964; Н. Г. Бахшиев. Автореф. докт. дисс., Л., 1965.
- [5] A. A. Clifford, B. J. Crawford. *J. Phys. Chem.*, *70*, 1536, 1966.
- [6] A. C. Gilby, J. Burr, W. Krueger, B. J. Crawford. *J. Phys. Chem.*, *70*, 1525, 1966.
- [7] G. M. Irons, H. W. Thompson. *Proc. Roy. Soc.*, *A298*, 160, 1967.
- [8] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения. Изд. «Мир», М., 1970.
- [9] В. М. Золотарев, Ю. Д. Пушкин, И. В. Пейсахсон. *ПТЭ*, № 5, 175, 1970.
- [10] О. П. Гирин. Автореф. канд. дисс., Л., 1970.
- [11] B. J. Crawford. *Pure and Appl. Chem.*, *18*, 303, 1969.

Поступило в Редакцию 25 мая 1971 г.