

## ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

### Х. ИНТЕНСИВНОСТИ ИК ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ $H_2O$ И $SO_2$

С. Х. Акопян, О. П. Гирин, А. М. Кокучкин и Н. Г. Бахшиев

На основе представлений о влиянии универсальных (вандерваальсовских) межмолекулярных взаимодействий на колебательные спектры молекул рассмотрен вопрос об изменении интенсивностей ИК полос поглощения молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  при фазовом переходе газ—раствор. Показано, что использованные представления позволяют количественно интерпретировать существенно разное изменение интенсивностей фундаментальных полос указанных молекул при растворении в нейтральных растворителях.

1. В предыдущих статьях данной серии [1-6], а также в работах [7, 8] объектами исследования служили преимущественно простейшие системы — двухатомные и линейные трехатомные молекулы. Между тем представляет интерес рассмотреть вопрос о применимости развиваемых представлений [1, 2], позволяющих осуществлять количественный учет влияния универсальных (вандерваальсовских) межмолекулярных взаимодействий на ИК спектры молекул, для анализа данных, относящихся к более сложным образованиям и, в частности, к нелинейным трехатомным молекулам типа  $X_2Y$ . При этом по аналогии с предыдущими исследованиями целесообразно параллельно изучить поведение ИК спектров двух различных молекул, параметры ИК полос которых по-разному изменяются под действием межмолекулярных сил в одном и том же ряду растворителей. В качестве таких молекул в настоящей работе были выбраны  $H_2O$  и  $SO_2$ .

Для молекул  $H_2O$  и  $SO_2$ , относящихся к одной и той же группе симметрии ( $C_{2v}$ ), действительно наблюдается существенно разный характер изменения интегральных интенсивностей ИК полос поглощения при фазовом переходе газ—раствор (табл. 3 и 4): интенсивности полос валентных колебаний молекулы  $H_2O$  при растворении даже в нейтральных растворителях возрастают в несколько раз, тогда как интенсивности полос поглощения молекулы  $SO_2$  остаются практически неизменными. Такое различное поведение ИК полос молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  при растворении принято относить обычно за счет различной природы межмолекулярных взаимодействий (ММВ) этих молекул с молекулами растворителей. При этом полагается, что если в случае молекулы  $H_2O$  большую роль в изменении ее ИК спектра при фазовом переходе играют специфические взаимодействия, то в случае молекулы  $SO_2$  роль этих взаимодействий невелика. Попытаемся рассмотреть вопрос об изменении интенсивностей ИК полос поглощения молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  при растворении с точки зрения теории влияния универсальных (вандерваальсовских) ММВ на колебательные спектры молекул [1, 2].

2. Регистрация ИК спектров молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в растворах производилась на спектрофотометре UR-20, интегральные интенсивности полос поглощения определялись по методу Вильсона—Уэллса. Растворы воды в четыреххлористом углероде готовились смешиванием насыщенного раствора  $H_2O$  в  $CCl_4$  с сухим четыреххлористым углеродом, концентрация

растворов определялась методом Фишера. Растворы SO<sub>2</sub> готовились барботированием газообразной двуокиси серы через растворитель, концентрация растворов определялась пидометрически. Точность определения интегральных интенсивностей оценивается в 10%.

Значения некоторых физико-химических и спектроскопических характеристик молекул H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, S<sup>32</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup> и S<sup>32</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup> в газовой фазе приведены в табл. 1. Полученные в результате решения колебательной задачи зна-

Таблица 1

Некоторые физико-химические и спектроскопические характеристики молекул H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, S<sup>32</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup> и S<sup>32</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup> в газовой фазе

Характеристика	Размерность	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	S <sup>32</sup> O <sub>2</sub> <sup>16</sup>	S <sup>32</sup> O <sup>16</sup> O <sup>18</sup>
$r_{oi}^0$	Å	0.958		1.432	
$\varphi_e^0$	—	104° 30'		119° 32'	
$a$	Å	1.5 [11]		2.6 *	
$\alpha_{ei}$	×10 <sup>25</sup> см <sup>3</sup>	7.22 [12]		19.5 [12, 13]	
$(\partial\alpha_i/\partial q_i)_0$	×10 <sup>16</sup> см <sup>2</sup>	1.0 [5]		1.5 [5, 12]	
$\nu_1^0$	} см <sup>-1</sup>	3657	2671	1152	1122
$\nu_2^0$		1595	1178	518	507
$\nu_3^0$		3756	2788	1361	1341
$A_{\nu_1}^0$	} ×10 <sup>7</sup> см <sup>2</sup> × ×молек. <sup>-1</sup> × ×сек. <sup>-1</sup>	—	—	1.18	—
$A_{\nu_2}^0$		2.51 [17]	—	1.40	—
$A_{\nu_3}^0$		—	—	9.55	—
$A_{\nu_1}^0 + A_{\nu_3}^0$		2.2 [17, 18]	—	—	—

\* Значение онзагеровского радиуса  $a$  молекул S<sup>32</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup> и S<sup>32</sup>O<sup>16</sup>O<sup>18</sup> принималось равным их ван-дерваальсовскому радиусу [18].

чения силовых постоянных  $k_{ij}^{(s)0}$  и нормированных коэффициентов формы колебаний  $L_{ij}^0$ , связывающих координаты симметрии  $(q_i^{(s)0})$  с нормальными  $(Q_i^0)$ :

$$q^{(A)0} = L_{11}^0 Q_1^0 + L_{12}^0 Q_2^0, \quad \gamma^{(A)0} L_{21}^0 Q_1^0 + L_{22}^0 Q_2^0, \quad q^{(B)0} = L_{33}^0 Q_3^0, \quad (1)$$

представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены также значения электрооптических параметров связей молекул H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub> в газовой фазе, полученные с помощью соотношений

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q^{(A)}}\right)_0 = \sqrt{2} \cos \frac{\varphi_e}{2} \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial q_i}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial q^{(B)}}\right)_0 = \sqrt{2} \sin \frac{\varphi_e}{2} \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial q_i}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial \gamma^{(A)}}\right)_0 = -\frac{\sin \varphi_e/2}{r_e} \mu_{ei}^0 \quad (2)$$

из экспериментальных данных об абсолютных интенсивностях их ИК полос поглощения.

Согласно [2], решение вопроса о влиянии ММВ на интенсивности ИК полос поглощения многоатомных молекул предусматривает определение изменения при фазовом переходе электрооптических параметров связей, нормированных коэффициентов формы колебаний и геометрических параметров (равновесных длин связей и углов) исследуемых молекул. Нахождение значений равновесных углов молекул H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub> в растворах проводилось по методу, основанному на построении функций потенциальной энергии молекул в газовой фазе и конденсированной среде [2]. При этом значения дипольных моментов связей молекул H<sub>2</sub>O и SO<sub>2</sub> в растворах, характеризующих энергию индукционного и ориентационного взаимодействий молекулы со средой, рассчитывались по формуле [2]

$$\mu_i^p = \frac{(1 - \alpha_j F_1) \mu_i^0 + \alpha_i F_1 \mu_j^0 \cos \varphi + \alpha_i F_2 \mu_e \cos \frac{\varphi}{2}}{1 - (\alpha_i + \alpha_j) F_1}, \quad (3)$$

Таблица 2

Значения силовых постоянных  $k_{ij}^{(s)0}$ , нормированных коэффициентов формы колебаний  $L_{ij}^0$  и электрооптических параметров связей  $\mu_{ei}^0$  и  $(\partial\mu_i/\partial q_i)_0^0$  молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в газовой фазе

Характеристика	Размерность	$H_2O$	$SO_2$
$k_q^{(A)0}$	} $cm^{-2}$	$12.769 \cdot 10^6$	$15.888 \cdot 10^6$
$k_{q\gamma}^{(A)0}$		$0.351 \cdot 10^6$	$0.815 \cdot 10^6$
$k_{\gamma}^{(A)0}$		$0.915 \cdot 10^6$	$2.136 \cdot 10^6$
$k_q^{(B)0}$		$13.002 \cdot 10^6$	$15.612 \cdot 10^6$
$L_{11}^0$	} $\times 10^{12} g^{1/2}$	1.0243	0.2919
$L_{12}^0$		-0.0421	-0.0006
$L_{21}^0$		-0.0346	-0.1081
$L_{22}^0$		1.6758	0.3546
$L_{33}^0$		1.0416	0.3444
$\mu_{ei}^0$	$D$	0.84	4.0
$(\partial\mu_i/\partial q_i)_0^0$	$D/\text{Å}$	0.73	5.0

где  $\mu_e = \mu_e^0 / [1 - \alpha_e (F_1 + F_2)]$  — равновесное значение дипольного момента молекулы в конденсированной среде,  $\alpha_i$  и  $\alpha_j$  — поляризуемости связей,  $\alpha_e$  — равновесное значение полной поляризуемости молекулы,  $F_1$  и  $F_2$  — функции, определяемые обобщенными параметрами растворителя [2], а также величиной онзагеровского радиуса  $a$  изучаемой молекулы.

Проделанные расчеты показали, что изменение равновесных углов молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  под действием универсальных (вандерваальсовских) ММВ достаточно велико. Так, при растворении молекулы  $H_2O$  в четыреххлористом углероде равновесное значение угла между связями уменьшается примерно на полтора градуса, при растворении в сероуглероде — на два градуса и т. д. По найденным значениям равновесных углов и экспериментальным значениям частот колебаний молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в растворах были определены нормированные коэффициенты формы колебаний исследуемых молекул в соответствующих растворах. Результаты расчетов показывают, что заметное изменение равновесных углов и частот колебаний молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  при фазовом переходе тем не менее слабо сказывается на форме их колебаний. Близость значений нормированных коэффициентов формы колебаний молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в газовой фазе и растворах позволила при рассмотрении вопроса о влиянии ММВ на интенсивности ИК полос поглощения пренебречь изменением формы колебаний исследуемых молекул при растворении. Расчет изменения длин связей молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  при фазовом переходе не проводился, поскольку на примере молекул  $HCl$ ,  $HCN$  и  $DCN$  ранее было показано, что данный геометрический параметр молекул под действием универсальных ММВ меняется мало [3, 5]. Таким образом, решение поставленной задачи сводилось к нахождению электрооптических параметров связей молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в конденсированной среде и корректировке экспериментальных значений интенсивностей на влияние эффективного поля световой волны в среде.

Определение значений эффективных зарядов связей молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в растворах проводилось по формуле

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial q_i}\right)_0^0 = \frac{1 - \alpha_e F_1}{1 - \alpha_e F_1} \left[ \left(\frac{\partial\mu_i}{\partial q_i}\right)_0^0 + \frac{(F_1 + F_2) \cos \frac{\varphi_e}{2} \mu_e^0}{1 - \alpha_e (F_1 + F_2)} \left(\frac{\partial\alpha_i}{\partial q_i}\right)_0^0 \right] \quad (4)$$

(здесь  $\varphi_e$  — равновесный угол для молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в растворах), полученной в результате дифференцирования соотношения (3) по соответствующей колебательной координате. Результаты расчетов представлены в табл. 3 и 4. Там же приведены полученные с помощью формулы (3) значения дипольных моментов связей молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в растворах. По найденным значениям  $\mu_{ei}^p$  и  $(\partial\mu_i/\partial q_i)_0^p$  с помощью формул (2) были рассчитаны производные от дипольных моментов молекул по координатам симметрии и далее в результате использования значений нормированных коэффициентов формы колебаний молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  для газовой фазы (как уже отмечалось, изменение формы колебаний молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  при фазовом переходе невелико) — производные от дипольных моментов молекул по нормальным координатам в растворах  $(\partial\mu/\partial Q_i)_0^p$ . Значения интегральных интенсивностей ИК полос поглощения молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  в растворах  $A_{расч.}^*$ , полученные из значений  $(\partial\mu/\partial Q_i)_0^p$ , представлены в табл. 3 и 4. Наконец, в этих же таблицах приведены также экспериментальные значения интенсивностей  $A_{эксп.}$  и экспериментальные значения интенсивностей  $A_{эксп.}^*$ , скорректированные на влияние эффективного поля световой волны в среде по формуле

$$A_{эксп.}^* = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} A_{эксп.} \quad (5)$$

вытекающей из модели Лорентца [19].

Таблица 3

Значения электрооптических параметров связей и интегральных интенсивностей полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  молекулы  $H_2O$  в газовой фазе и растворах ( $\mu_{eOH}$  в  $D$ ,  $(\partial\mu_{OH}/\partial q_{OH})_0$  в  $D/\text{Å}$ ,  $A$  в ед.  $10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{молек.}^{-1} \text{сек.}^{-1}$ )

Растворитель	$\mu_{eOH}$	$(\partial\mu_{OH}/\partial q_{OH})_0$	$(A_{\nu_1} + A_{\nu_3})_{эксп.}$	$(A_{\nu_1} + A_{\nu_3})_{эксп.}^*$	$(A_{\nu_1} + A_{\nu_3})_{расч.}^*$
Газ	0.84	0.73	2.2 [17, 18]	2.2	—
$CCl_4$	1.03	0.92	{ 3.3 [20] 4.8 [17]	{ 2.5 3.0 3.7	{ 3.5
$CS_2$	1.08	0.99	5.4 [20]	3.7	3.9
$C_4H_8O_2$	1.04	0.92	{ 20.6 22.0 [20]	{ 16.3 17.4	{ 3.5
$CH_3CN$	1.43	1.20	{ 20.6 [20] 26.9 [17]	{ 17.2 22.5	{ 5.7

Таблица 4

Значения электрооптических параметров связей и интегральных интенсивностей полос  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$  молекулы  $SO_2$  в газовой фазе и растворах ( $\mu_{eOS}$  в  $D$ ,  $(\partial\mu_{OS}/\partial q_{OS})_0$  в  $D/\text{Å}$ ,  $A$  в ед.  $10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{молек.}^{-1} \text{сек.}^{-1}$ )

Растворитель	$\mu_{eOS}$	$(\partial\mu_{OS}/\partial q_{OS})_0$	$\nu_1$			$\nu_2$			$\nu_3$		
			$A_{эксп.}$	$A_{эксп.}^*$	$A_{расч.}^*$	$A_{эксп.}$	$A_{эксп.}^*$	$A_{расч.}^*$	$A_{эксп.}$	$A_{эксп.}^*$	$A_{расч.}^*$
Газ	4.0	5.0	1.2 [16]	1.2	—	1.4 [16]	1.4	—	9.5 [16]	9.5	—
$CCl_4$	4.4	5.5	{ 0.9 1.5 [21]	{ 0.7 1.1	{ 1.4 —	{ 1.2 1.7 [21]	{ 0.9 1.3	{ 1.7 —	{ 8.4 9.2 [21]	{ 6.4 7.1	{ 10.4
$CHCl_3$	4.7	5.5	—	—	1.4	1.2	0.9	2.0	8.4	6.5	10.6
$CH_3CN$	5.0	5.6	{ 1.4 1.5 [21]	{ 1.2 1.2	1.3	1.7 [21]	1.4	2.3	—	—	10.7

3. Рассмотрение данных табл. 3 показывает, что теория универсальных (вандерваальсовских) ММВ не только правильно объясняет общий ход изменения интенсивностей полос валентных колебаний молекулы  $H_2O$  при фазовом переходе, но в случае растворов  $H_2O$  в четыреххлористом углероде и сероуглероде дает также удовлетворительное количественное соответствие между рассчитанными  $A_{расч.}^*$  и экспериментальными  $A_{эксп.}^*$  значениями интенсивностей. Это указывает на несправедливость делавшихся ранее выводов о том, что изменения в ИК спектре молекулы  $H_2O$  при растворении даже в нейтральных растворителях обусловлены специфическими взаимодействиями. Как и следовало ожидать, в случае растворов  $H_2O$  в диоксане и ацетонитриле рассчитанные значения интенсивностей  $A_{расч.}^*$  существенно отличаются от экспериментальных значений  $A_{эксп.}^*$ , что подтверждает тем самым наличие сильных специфических взаимодействий в указанных системах.

Как видно из табл. 4, использованные представления позволяют, кроме того, правильно интерпретировать основную экспериментальную закономерность, имеющую место для интенсивностей ИК полос поглощения молекулы  $SO_2$  при фазовом переходе — независимость интенсивностей фундаментальных полос молекулы от свойств среды. Действительно, рассчитанные значения интенсивностей  $A_{расч.}^*$ , так же как и экспериментальные значения  $A_{эксп.}^*$  и  $A_{эксп.}^*$ , остаются практически неизменными в исследованном ряду растворителей. Некоторое количественное несоответствие между значениями  $A_{расч.}^*$  и  $A_{эксп.}^*$  может быть (хотя бы частично) отнесено за счет ошибок определения интенсивностей ИК полос поглощения молекулы (как известно, точность определения значений  $A_{эксп.}^*$ , особенно в случае газовой фазы, не превышает 10–15%).

В целом результаты расчетов показывают, что существенно разный характер изменения интегральных интенсивностей ИК полос поглощения молекул  $H_2O$  и  $SO_2$  при растворении в инертных растворителях обусловлен не различной природой ММВ указанных молекул с молекулами растворителей, а различным изменением электрооптических параметров их связей при фазовом переходе. Поскольку значения электрооптических параметров связей молекулы  $SO_2$  в газовой фазе ( $\mu_{OS}^0 = 4.0 D$ ;  $(\partial \mu_{OS} / \partial q_{OS})_0^0 = 5.0 D/\text{Å}$ ) по величине существенно превышают значения соответствующих параметров связей молекулы  $H_2O$  ( $\mu_{OH}^0 = 0.84 D$ ;  $(\partial \mu_{OH} / \partial q_{OH})_0^0 = 0.73 D/\text{Å}$ ), то при примерно одинаковом изменении этих параметров молекул  $H_2O$  и  $SO_2$ , обусловленном их переводом в раствор (множитель перед квадратной скобкой и второе слагаемое в квадратной скобке формулы (4) для обеих молекул имеют близкие значения), относительное изменение электрооптических параметров связей молекулы  $SO_2$  под действием ММВ оказывается значительно меньшим, чем в случае молекулы  $H_2O$ , что и приводит к существенно разному изменению интенсивностей ИК полос поглощения исследуемых молекул при фазовом переходе. Таким образом, и в случае нелинейных симметричных молекул типа  $X_2X$  развиваемые представления позволяют удовлетворительно объяснить общую картину рассматриваемого явления.

#### Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. Опт. и спектр., 24, 691, 1968.
- [2] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 24, 910, 1968.
- [3] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев, О. И. Максимова. Опт. и спектр., 25, 45, 1968.
- [4] О. И. Архангельская, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 27, 778, 1969.
- [5] О. П. Гирин, С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 25, 207, 1968.
- [6] С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 26, 369, 1969.
- [7] О. И. Архангельская, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 27, 702, 1969.
- [8] С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 27, 692, 1969.

- [9] W. Benedict, N. Gailar, E. Plyler. *J. Chem. Phys.*, *24*, 1139, 1956.  
[10] R. Shelton, A. Nielsen. *J. Chem. Phys.*, *21*, 2178, 1953.  
[11] В. М. Золотарев, Н. Г. Бахшиев. В сб. «Структура и роль воды в живом организме», 70. Изд. ЛГУ, 1966.  
[12] E. Lippincott, J. Stutman. *J. Phys. Chem.*, *68*, 2926, 1964.  
[13] М. В. Волькенштейн. Структура и физические свойства молекул. Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.  
[14] S. Polo, M. Wilson. *J. Chem. Phys.*, *22*, 900, 1954.  
[15] D. Eggers, I. Hisatsune, L. Van Alten. *J. Phys. Chem.*, *59*, 1124, 1955.  
[16] J. Mayhood. *Canad. J. Phys.*, *35*, 954, 1957.  
[17] M. Scrocco, V. Luca. *Ric. Sci.*, *37*, 24, 1967.  
[18] А. В. Иогансен, Э. В. Броун. *Опт. и спектр.*, *23*, 899, 1967.  
[19] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. *Опт. и спектр.*, *14*, 745, 1963; В. С. Либов. *Опт. и спектр.*, *21*, 752, 1966.  
[20] E. Greinacher, W. Luttke, R. Mecko. *Z. Elektrochemie*, *59*, 23, 1955.  
[21] M. Scrocco, R. Giuliani. *Ric. Sci.*, *37*, 18, 1967.

Поступило в Редакцию 18 января 1971 г.

ЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СТОРИНА