

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.56

 О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИСПЕРСИЮ
 ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ ЖЕСТКИХ КЕТОНОВ

Я. М. Григорьев, Л. Г. Разгуляева и О. В. Свердлова

Явление дисперсии оптического вращения (ДОВ) в последнее время очень широко используется в химии и биологии [1]. При анализе спектров ДОВ первостепенную важность имеет учет влияния растворителя, которое весьма значительно и может даже изменить знак эффекта [2, 3]. Это влияние объясняется межмолекулярными взаимодействиями, которые, как известно [4], можно разделить на специфические и универсальные (УММВ), однако при анализе спектров ДОВ такой подход не применялся. В данной работе ставится задача разделить универсальные и специфические взаимодействия и количественно оценить их проявления в спектрах ДОВ на примере полос $n-\pi^*$ -перехода *d*-камфоры и *l*-карвона в ряде растворителей.

 Спектральные характеристики *d*-камфоры и *l*-карвона в ряде растворителей

Растворители	Интегральная интенсивность поглощения, 10^8 см/моль		Амплитуда ДОВ, град · см ²		$\Delta\nu = \nu - \nu_{газа}$ <i>d</i> -камфоры, см ⁻¹		$\Delta\nu = \nu - \nu_{газа}$ <i>l</i> -карвона, см ⁻¹	
	камфора	карвон	камфора	карвон	наблюдено	расчет	наблюдено	расчет
<i>n</i> -Гептан	4.3	—	8.5	—	-300	-240	—	—
Изооктан	1.4	2.0	8.6	1.35	-250	-240	260	220
Циклогексан	4.4	2.0	8.7	1.30	-250	-220	260	230
Декалин	1.6	1.9	8.6	1.30	-300	—	250	—
CCl ₄	1.7	2.4	—	1.20	-300	-280	250	260
Диоксан	1.5	2.3	8.1	1.05	-200	-230	450	240
Ацетонитрил	1.5	2.1	8.5	0.90	-200	-180	550	600
Хлороформ	1.7	2.7	8.6	1.10	-100	-130	550	410
Изопропанол	1.7	2.7	7.8	—	+ 50	+ 60	800	560
Этанол	2.0	2.8	7.5	0.80	+300	+ 80	1200	570
Вода	2.4	—	7.9	—	+800	+130	—	—
Уксусная кисл.	2.1	2.8	7.4	0.40	+550	+ 90	2050	450
Погрешности	±0.1	±0.2	±0.5	±0.05	±100	—	±100	—

Спектры ДОВ регистрировались с помощью спектрополяриметра, описанного ранее [5], УФ спектры поглощения — на спектрофотометре Перкин—Эльмер-402. Результаты приведены в таблице. Частота полосы поглощения определялась по положению максимума 0—0 колебательной компоненты, а частота полосы ДОВ — по положению точки обращения знака вращения с учетом вкладов всех электронно-колебательных переходов для той же компоненты (см. рисунок). Точность определения частоты равна 100 см⁻¹ (1 нм). Интенсивность полосы поглощения измерялась как площадь под кривой оптической плотности, причем в случае *l*-карвона, в спектре которого коротковолновая полоса частично накладывается на исследуемую, кривая дотраивалась из геометрических соображений (погрешность оценивается в 10%). Амплитуда ДОВ определялась по формуле

$$a = ([\Phi_1] - [\Phi_2]) \cdot 10^{-2},$$

где $[\Phi_1]$ и $[\Phi_2]$ — молекулярные вращения в точках экстремумов кривой ДОВ. Строго говоря, в этом случае нужно брать амплитуду ДОВ одной колебательной компоненты,

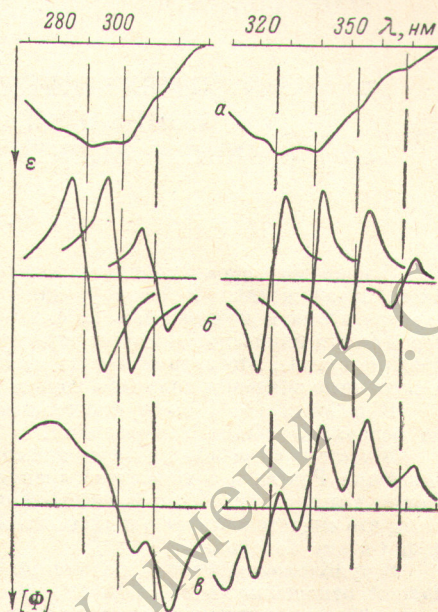
но, по всей видимости, характер изменения амплитуды как регистрируемой кривой, так и отдельных компонент примерно одинаков. Погрешность определения амплитуды равна 4%.

Представляет интерес сравнить характеристики ДОВ и обычного поглощения. Считают [6], что полосы ДОВ кетонов сдвинуты относительно полос поглощения в длинноволновую область приблизительно на величину колебательного кванта связи CO возбужденной молекулы (для *d*-камфоры это составляет 1100 см^{-1} , для *l*-карвона 1300 см^{-1}). Однако, как видно из рисунка, самой длинноволновой полосе ДОВ *d*-камфоры и *l*-карвона соответствует полоса поглощения. Такое же соответствие (с точностью $\pm 200\text{ см}^{-1}$) наблюдается и для других колебательных компонент во всех растворителях. Идентичность положения спектров поглощения и ДОВ позволяет объяснить сдвиг полос ДОВ теми же причинами, которыми авторы [7] объясняли сдвиги полос поглощения в кетонах. Указанные авторы разделили полный сдвиг на две части: за счет УММВ, оцененный с помощью метода функций универсального взаимодействия [4], и за счет образования Н-связи, величина которого коррелировала с протонодонорной способностью растворителя. С помощью такой же методики мы разделили вклады универсальных и специфических взаимодействий в сдвиги полос поглощения *d*-камфоры, *l*-карвона и таким же образом в сдвиги полос ДОВ. Вычисленные сдвиги за счет УММВ приведены в таблице.

Поскольку положения полос ДОВ и поглощения идентичны, особый интерес представляет анализ изменения таких присутствующих ДОВ характеристик, как амплитуда и интегральная интенсивность, которая определяется из амплитуды и полуширины. Однако ввиду сложности исследуемой электронно-колебательной полосы не представляется возможным достаточно точно оценивать и сравнивать полуширины компонент и делать выводы об информативности этой спектральной характеристики. Можно только заметить, что существует определенная связь между структурой полос поглощения и ДОВ, а именно, из рисунка видно, что в обоих типах спектров у *l*-карвона она выразительней, чем у *d*-камфоры. Таким образом, мы измеряли амплитуды, причем из таблицы видно, что в инертных растворителях (в которых сдвиги полос полностью описываются теорией УММВ) они близки между собой, а в протонодонорных растворителях амплитуда уменьшается. Ряд по степени уменьшения соответствует ряду растворителей, в котором увеличивается интенсивность поглощения (и протонодонорная способность): хлороформ, изопропанол, этанол, вода, уксусная кислота. Эти результаты согласуются с полученными в работе [2] для ряда бицикло-(2,2,1) гептанов.

Необходимо подчеркнуть, что в указанном ряду растворителей спектры ДОВ по амплитуде уменьшаются, тогда как интенсивность спектров поглощения увеличивается. Эта разница в поведении и дает ту информацию о межмолекулярных взаимодействиях, которую нельзя получить из спектров поглощения. Ее можно объяснить непосредственным воздействием Н-связи на хромофор CO, которое уменьшает асимметрию распределения электронной плотности последнего. Иначе говоря, элементы симметрии (оси и плоскости) Н-связи и хромофора не совпадают друг с другом, откуда можно делать выводы о типе орбиталей, участвующих в Н-связи.

Следовательно, изменение интенсивности ДОВ происходит главным образом из-за специфических взаимодействий (Н-связи), сила которых находится в соответствии с протонодонорной способностью молекул растворителя, а также из-за универсальных взаимодействий (преобладающих в инертных растворителях), зависящих от физических параметров среды.



Сравнение положений максимумов поглощения и точек обращения знака компонент кривой ДОВ *d*-камфоры (слева, $c=0.003$ моль/л в гептане) и *l*-карвона (справа, $c=0.02$ моль/л в изооктане).

a — спектры поглощения, *b* — разделение на отдельные компоненты кривой ДОВ, *c* — спектры ДОВ.

Литература

- [1] Сб. «Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии». Изд. «Мир», М., 1970.
- [2] C. Coulombeau, A. Rassa t. Bull. Soc. Chim. France, 3752, 1966.
- [3] D. N. Kirk, W. Klyne, S. R. Wallis. J. Chem. Soc. (C), 350, 1970.

- [4] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Изд. «Наука», Л., 1972.
 [5] Я. М. Григорьев, А. Д. Карасик. Опт.-механич. промышл., № 12, 27, 1973.
 [6] W. Moffitt, A. Moscovitz. J. Chem. Phys., 30, 648, 1959.
 [7] Т. Г. Мейстер, В. Н. Неманов. Опт. и спектр., 4, 684, 1971.

Поступило в Редакцию 23 мая 1974 г.

УДК 539.184.01

О ПРИБЛИЖЕНИИ РЕЙССА В ЗАДАЧЕ ИОНИЗАЦИИ АТОМА ВОДОРОДА ПОЛЕМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ

Л. Ф. Витушкин

В последнее время появился ряд работ, например [1-5], связанных с приближением, предложенным Рейссом [6] для расчета вероятностей переходов в дискретном спектре атома и ионизации в поле электромагнитной волны. Однако выражения для вероятности ионизации в этих и ряде других работ представляют собой довольно громоздкие суммы, что затрудняет их исследование и сравнение с теорией возмущений, а численные значения получены только для нескольких точек.

В работах [7, 8] были представлены возражения против приближения Рейсса на основании общих соображений.

В настоящей работе проведен конкретный расчет ионизации атома водорода в приближении Рейсса и произведено сравнение полученных результатов с результатами теории возмущений. Обнаружено большое расхождение между указанными результатами, что свидетельствует о неприменимости приближения Рейсса для задачи об ионизации атома водорода.

В приближении Рейсса, условиями применимости которого считаются, во-первых, малость отношения $(er/cE_0) |\partial A/\partial t|$, где E_0 — характеристная для данной задачи энергия (для переходов в дискретном спектре и ионизации полагают $E_0 = me^4/\hbar^2$); r — характерный размер системы; во-вторых, $\hbar\omega/E_0 \ll 1$, где ω — частота электромагнитной волны, выражение для полной вероятности ионизации в единицу времени запишем в виде ($\hbar=c=1$)

$$w_{fi} = \int d^3p \frac{1}{2\pi} \sum_n \delta(E_f - E_i + n\omega) (E_i - E_f)^2 \left| \int_{-\pi}^{\pi} [\Phi_f; \exp(i\epsilon A R) \Phi_i] \exp(in\varsigma) d\varsigma \right|^2,$$

где Φ_f и Φ_i — волновые функции электрона в конечном и начальном состояниях, являющихся решениями уравнения Шредингера с гамильтонианом $H_0 = (p^2/2m) + V(R)$; E_f и E_i — энергии электрона в конечном и начальном состояниях; A — вектор-потенциал электромагнитного поля; R — радиус-вектор электрона; p — импульс электрона в конечном состоянии. В качестве Φ_i возьмем волновую функцию основного состояния водорода: $\Phi_i = \sqrt{1/\pi a_0^3} \exp(-R/a_0)$, где $a_0 = 4\pi/me^2$ — боровский радиус, а в качестве Φ_f — волновую функцию непрерывного спектра в кулоновском поле

$$\Phi_f = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(\frac{\pi}{2}\xi\right) \Gamma(1+i\xi) F[-i\xi, 1; -i(pR + pR)] \exp(ipR),$$

$\xi = m a/p$; $a = e^2/4\pi$; $F(\dots)$ — вырожденная гипергеометрическая функция.

Вычисление пространственного интеграла в полученном матричном элементе в дипольном приближении для $A[A(R, \varsigma) = A_0 \cos(qR - \varsigma) \simeq A_0 \cos \varsigma]$ дает [9]

$$M_{fi} = [\Phi_f; \exp(-ieAR) \Phi_i] = \\ = \left(\frac{2^9 \pi}{m^3 e^6}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{\pi}{2k}\right) \Gamma\left(1 - \frac{i}{k}\right) \left[\frac{1 - \frac{i}{k}}{\chi^2 \tau^2 + 1 + k^2 - 2\chi k \tau \cos \theta} + \frac{1 + \frac{i}{k}}{\chi^2 \tau^2 + 1 - 2ik - k^2} \right] \times \\ \times \frac{(\chi^2 \tau^2 + 1 - 2ik - k^2)^{1/2}}{(\chi^2 \tau^2 + 1 + k^2 - 2\chi k \tau \cos \theta)^{1 - \frac{i}{k}}},$$

где $k = \xi^{-1}$; $\tau = \cos \varsigma$; θ — угол между A и k ; $\chi = 4\pi A_0/me$. Заметим, что параметр χ можно представить в виде: $\chi = (\mathcal{E}/\mathcal{E}_{ат.}) (\omega_{ат.}/\omega)$, где \mathcal{E} — напряженность