

ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ
ОТТАЛКИВАНИЯ В ЭЛЕКТРОННЫХ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ

О. В. Свердлов и Н. Г. Бахшиев

Исследованы закономерности проявления в спектрах поглощения растворов трансляционной неравновесности системы «исследуемая молекула—сольватная оболочка», обусловленной изменением соотношения между силами притяжения и отталкивания в возбужденном франк-кондоновском состоянии сольвата. Показано, что вызванный этим коротковолновый вклад в смещение спектральных полос при фазовом переходе газ—раствор может быть с удовлетворительным приближением оценен на основе потенциалов межмолекулярного взаимодействия Леннарда—Джонса и Бекингема, а также в рамках модели Онзагера—Беттчера. Применимость предложенных методов продемонстрирована на примере электронных спектров растворов бензола и колебательных спектров растворов водорода.

1. Оптическое возбуждение молекулы, находящейся в конденсированной среде, практически мгновенно нарушает равновесие в системе «исследуемая молекула—сольватная оболочка» по различным степеням свободы. Это дает начало развивающимся во времени процессам межмолекулярной релаксации, приводящим к восстановлению равновесия. Релаксационные процессы имеют различную природу и характеризуются существенно различными скоростями протекания. Некоторые из них успевают полностью завершиться к моменту ухода молекулы из возбужденного состояния, другие, более медленные, осуществляются за это время лишь частично. К числу «быстрых» процессов, при которых время установления равновесия $\tau_R < 10^{-12}$ с, относятся электронная и ядерная релаксации растворителя. Процессы ориентационной и трансляционной природы, связанные соответственно с переориентацией и поступательным перемещением молекул сольвата, принадлежат к числу медленных, значение их τ_R может при определенных условиях быть сколь угодно большим. За последние годы наиболее подробно изучены особенности влияния на электронные спектры поглощения и излучения молекул, находящихся в растворах, процессов ориентационной дипольной релаксации сольватной оболочки в поле молекулы растворенного вещества [1-4].

Настоящая работа посвящена исследованию некоторых закономерностей проявления в электронных и колебательных спектрах растворов трансляционной неравновесности системы «исследуемая молекула—сольватная оболочка», обусловленной изменением соотношения между силами притяжения и отталкивания в результате оптического возбуждения молекулы. Можно полагать, что межмолекулярные процессы этого вида являются одними из самых общих по своей природе и спектроскопическим проявлениям, хотя пока и наименее изученными [5, 6].

Сущность явления состоит в том, что при оптическом возбуждении происходит, как правило, практически мгновенное увеличение размеров молекулы [1, 5-9], тогда как средние расстояния между молекулами сольвата за это время измениться не успевают (межмолекулярная трактовка принципа Франка—Кондона). Это должно приводить к преобладанию сил отталкивания над силами притяжения в возбужденном франк-

кондоновском состоянии, т. е. к трансляционной неравновесности сольвата, что является причиной последующего релаксационного процесса, связанного с формированием сольватной оболочки возбужденной молекулы.

Сказанное иллюстрируется рис. 1, а, на котором схематически показано строение системы «исследуемая молекула—сольватная оболочка» в основном равновесном (E_g^p), возбужденном френк-кондоновском ($E_e^{\text{фк}}$), возбужденном равновесном (E_e^p) и основном френк-кондоновском ($E_g^{\text{фк}}$) состояниях, а также приведено взаимное расположение соответствующих энергетических уровней. Здесь \bar{r}_g и \bar{r}_e — вандерваальсовские радиусы

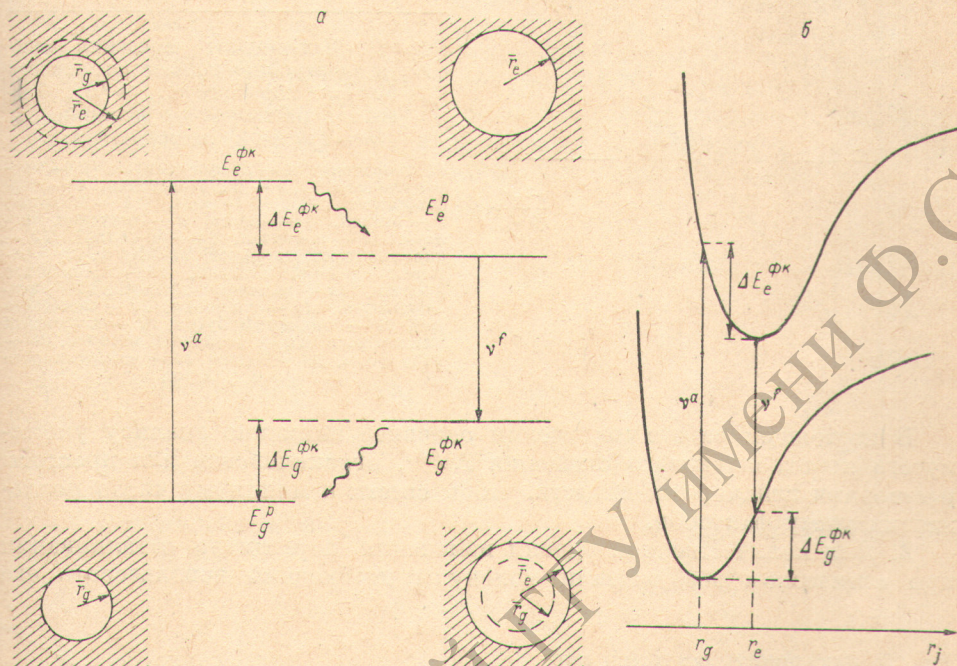


Рис. 1. Изменение соотношения между силами притяжения и отталкивания в основном и возбужденном френк-кондоновских состояниях сольвата.

исследуемой молекулы в основном (g) и возбужденном (e) состояниях, ν^α и ν^β — положения спектров поглощения и испускания (ср. с [1-3]). На рис. 1, б те же процессы представлены на схеме кривых межмолекулярного взаимодействия, причем по оси абсцисс отложено обобщенное межмолекулярное расстояние.

Описанные механизмы межмолекулярного взаимодействия и релаксации характеризуются определенными спектроскопическими проявлениями. В частности, увеличение энергии отталкивания в результате оптического возбуждения обуславливает коротковолновый вклад $\Delta\nu^{\text{отт.}} = \Delta E_e^{\text{фк}}$ (рис. 1) в смещение спектров поглощения при фазовом переходе газ—раствор, который пока не учитывается в современных теориях сольватохромии [1, 2]. Дополнительное длинноволновое релаксационное смещение ($\Delta\nu^{\text{рел.}} = \Delta E_g^{\text{фк}}$) могут испытывать, согласно рис. 1, спектры спонтанного и стимулированного излучения. Наконец, в тех случаях, когда релаксационный процесс, о котором идет речь, не успевает завершиться за время пребывания молекулы в возбужденном состоянии (вязкие и замороженные растворы), можно ожидать нарушения универсального соотношения между спектрами поглощения и флуоресценции, а также других эффектов, описанных в [1, 10].

Следует сразу же подчеркнуть, что некоторые из перечисленных спектроскопических явлений уже наблюдались на опыте. Так, упоминавшееся

коротковолновое смещение спектров поглощения отмечалось в ряде работ [5, 11, 12], выражаясь, в частности, в том, что на графике зависимости положения полосы от функции универсального взаимодействия [1] точка, соответствующая газовой фазе, не ложится на общую прямую, а заметно смещена в длинноволновую область. Особенно ярко этот эффект проявляется в электронных спектрах растворов бензола [5, 13] (рис. 2).

В последнее время аналогичные закономерности удалось наблюдать в инфракрасных спектрах растворов H_2 (рис. 3) и HCl [11, 12].

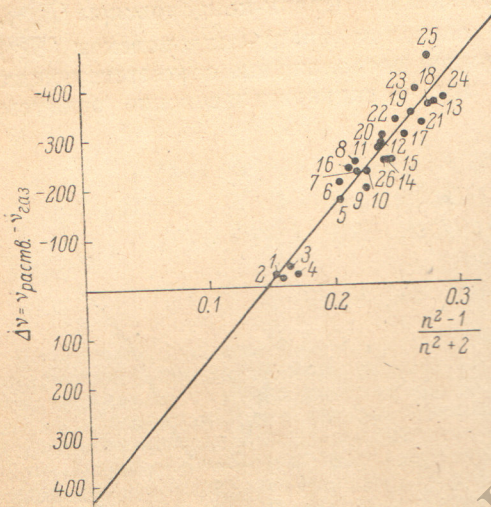


Рис. 2. Зависимость смещения максимума электронной полосы поглощения $\nu_{00} + 522 \text{ см}^{-1}$ перехода ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ бензола в растворах от функции $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ растворителя.

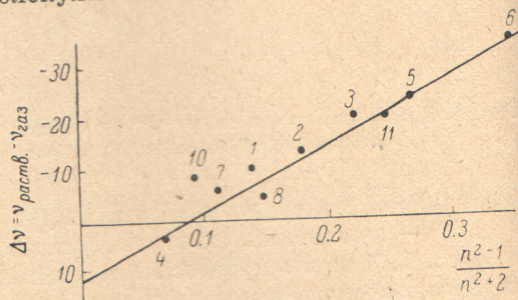
Растворители: 1 — перфторпентан, 2 — перфторгексан [21], 3 — перфторгептан, 4 — перфтороктан [22], 5 — вода, 6 — метанол, 7 — этанол, 8 — ацетон, 9 — уксусная кислота, 10 — н-гексан, 11 — н-гептан, 12 — акрилонитрил, 13 — трихлорэтилен, 14 — четыреххлористый кремний, 15 — напроновая кислота, 16 — масляная кислота, 17 — этиленгликоль, 18 — глицерин, 19 — циклогексан, 20 — хлористый бутил, 21 — хлористый циклогексил, 22 — хлористый метилен, 23 — хлороформ, 24 — бензол, 25 — четыреххлористый углерод.

В настоящей работе мы уделим основное внимание анализу упомянутого коротковолнового смещения $\Delta\nu^{отт.}$, ограничиваясь для простоты растворами неполярных веществ, чтобы свести к минимуму число подлежащих учету факторов.

2. Для количественной оценки изменения потенциала отталкивания при оптическом возбуждении молекулы необходимо использовать его

Рис. 3. Зависимость смещения максимума колебательной полосы поглощения водорода в растворах от функции $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ (по данным [11]).

Растворители: 1 — аргон, 2 — криптон, 3 — ксенон, 4 — неон, 5 — четыреххлористый углерод, 6 — сероуглерод, 7 — азот, 8 — шестифтористая сера, 9 — четырехфтористый углерод, 10 — водород, 11 — $SiCl_4$.



определенное аналитическое выражение. В настоящей работе эта задача решалась с помощью потенциалов парного взаимодействия молекул Леннарда—Джонса (6—12)

$$\varphi_i(r) = \varphi_i^{отт.}(r) - \varphi_i^{прит.}(r) = 4\varepsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

и Бекингема (6 — exp) [14]

$$\varphi_i(r) = \varphi_i^{отт.}(r) - \varphi_i^{прит.}(r) = \frac{\varepsilon_i}{1 - 6/\beta_i} \left[\frac{6}{\beta_i} \exp\left(\beta_i \left[1 - \frac{r}{r_{0i}} \right]\right) - \left(\frac{r_{0i}}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

где ε_i и r_{0i} — соответственно глубина потенциальной ямы для данного энергетического состояния ($i=g, e$) и значение межмолекулярного расстояния, отвечающее минимуму потенциальной кривой, а $\sigma_i = r_{0i} \sqrt[6]{2}$ и β_i — параметры, зависящие от свойств взаимодействующих молекул и характеризующие форму потенциальной функции.

Положительную составляющую полного потенциала взаимодействия молекулы с растворителем ($\Phi_i = \Phi_i^{отт.} - \Phi_i^{прит.}$), обусловленную силами

отталкивания, получим, проинтегрировав парные потенциалы отталкивания по всему объему раствора, полагая межмолекулярные силы аддитивными,

$$\Phi_i^{\text{отт.}}(r_{0j}) = \int_{r_{0j}}^{\infty} \varphi_i^{\text{отт.}}(r) \frac{4\pi r^2}{v} dr, \quad i, j = g, e. \quad (3)$$

Здесь $v = (4/3) \pi r_2^3$ — объем молекулы растворителя (предполагаем ее сферой с радиусом r_2), r_{0j} — расстояние между центрами поглощающей молекулы и ближайших молекул растворителя, т. е. $r_{0j} = r_{1j} + r_2$, где r_{1j} — радиус молекулы поглощающего вещества в состоянии j ($j = g, e$). Выражение (3) позволяет вычислить значения потенциала отталкивания в равновесных энергетических состояниях, когда $i = j$, и в неравновесных, в частности во франк-кондоновских (рис. 1, б), при $i \neq j$.

Вклад в смещение полосы поглощения за счет изменения при возбуждении положительной составляющей (ветви отталкивания) полного потенциала межмолекулярного взаимодействия определяется как

$$\Delta v^{\text{отт.}} = \Phi_g^{\text{отт.}}(r_{0g}) - \Phi_e^{\text{отт.}}(r_{0g}). \quad (4)$$

Из (1)–(3) нетрудно получить для потенциала (6–12) Леннарда—Джонса

$$\Phi_i^{\text{отт.}}(r_{0j}) = \frac{4\varepsilon_i \sigma_i^{12}}{3r_{0j}^3 \beta_j^3} \quad (5)$$

и для потенциала (6 — exp) Бекингема

$$\Phi_i^{\text{отт.}}(r_{0j}) = \frac{18\varepsilon_i}{\beta_i (1 - 6/\beta_i) r_2^3} \exp \left\{ \beta_i \left(1 - \frac{r_{0j}}{r_{0i}} \right) \right\} \left\{ \frac{r_{0j}^2 r_{0i}}{\beta_i} + \frac{2r_{0j} r_{0i}^2}{\beta_i^2} + \frac{2r_{0i}^3}{\beta_i^3} \right\}. \quad (6)$$

Окончательно имеем, предполагая $\varepsilon_g = \varepsilon_e = \varepsilon$, для потенциала Леннарда—Джонса

$$\Delta v^{\text{отт.}} = \frac{\varepsilon r_{0g}^3}{3r_2^3} \left[\left(\frac{r_{0e}}{r_{0g}} \right)^{12} - 1 \right] \quad (7)$$

и для потенциала Бекингема (при дополнительном условии $\beta_g = \beta_e = 13.5$)

$$\Delta v^{\text{отт.}} = \frac{2.4\varepsilon r_{0g}^3}{r_2^3} \left[\exp \left\{ 13.5 \left(1 - \frac{r_{0e}}{r_{0g}} \right) \right\} \left(0.74 \frac{r_{0e}}{r_{0g}} + 0.011 \frac{r_{0e}^2}{r_{0g}^2} + 0.0008 \frac{r_{0e}^3}{r_{0g}^3} \right) - 0.086 \right]. \quad (8)$$

Помимо рассмотренных выше прямых способов оценки величины $\Delta v^{\text{отт.}}$ можно предложить также косвенный метод решения этой задачи, основанный на использовании потенциала универсальных межмолекулярных взаимодействий, полученного в рамках модели Онзагера—Беттчера [1]. Напомним, что, согласно [1], силы отталкивания учитываются в указанной модели неявным образом через посредство онзагеровского радиуса a_j (эффективный радиус взаимодействия [15]), который до настоящего времени принимался одинаковым для всех энергетических состояний, изображенных на рис. 1, а. Как показывают результаты определения с помощью потенциала [1] термодинамических характеристик большой группы жидкостей, такой способ учета межмолекулярных сил отталкивания вполне оправдывает себя при условии равновесия между молекулой и ее сольватной оболочкой (т. е. для равновесных состояний E_g^0 и E_e^0 [15]). Вместе с тем при рассмотрении взаимодействия света с веществом параметр a_j должен, в соответствии с вышеизложенным, приниматься в общем случае различным для процессов поглощения и испускания, т. е. $a_g \neq a_e$.

Поскольку изменение размеров молекулы при оптическом возбуждении не превышает, как правило, нескольких процентов, потенциальные кривые рис. 1, б лишь незначительно смещены друг относительно друга по оси r_j (или a_j). Можно предположить, как и ранее, что форма этих

кривых одинакова. Если учесть к тому же, что вблизи минимума любая потенциальная функция приближенно симметрична, то можно, по-видимому, с достаточным основанием считать $|\Delta E_e^{\text{фк}}| \simeq |\Delta E_g^{\text{фк}}|$. Это в свою очередь позволяет находить значение $|\Delta E_g^{\text{фк}}|$ как разность энергий взаимодействия молекулы с растворителем при $a=a_g$ и $a=a_e$ (энергия, необходимая для увеличения размеров полости в диэлектрике [12, 16].) Воспользовавшись соотношениями [1] и ограничиваясь случаем дисперсионных межмолекулярных взаимодействий (растворы неполярных веществ), имеем

$$\Delta v^{\text{отт.}} = |\Delta E_e^{\text{фк}}| \simeq |\Delta E_g^{\text{фк}}| = \Phi_g^{\text{фк}}(a_e) - \Phi_g^{\text{д}}(a_g) = \frac{3}{2} \frac{\alpha_g I_1 I_2}{a_g^3 (I_1 + I_2)} \left(1 - \frac{a_g^3}{a_e^3} \right) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (9)$$

где I_1 и I_2 — потенциалы ионизации исследуемой молекулы и молекул растворителя, α_g — поляризуемость исследуемой молекулы в основном состоянии, n — показатель преломления растворителя.

3. Обратимся теперь к результатам вычисления величины $\Delta v^{\text{отт.}}$ для растворов бензола (электронный переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$) и водорода (основная колебательная полоса поглощения) и к сопоставлению вычисленных значений с экспериментальными. В расчетах использовались постоянные сил взаимодействия для потенциала (6—12) Леннарда—Джонса ϵ и σ , приведенные в [14], с учетом того, что для молекул разного сорта $\epsilon = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2}$ и $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$, где ϵ_1, σ_1 и ϵ_2, σ_2 — параметры для соответствующих индивидуальных веществ [17]. Значения r_{0g} и r_2 рассчитывались из величины σ ($r_{0g} = \sigma \sqrt[6]{2}$, $r_2 = \sigma \sqrt[6]{2}/2$). При вычислениях по формуле (9) значения I_1, I_2 и α_g брались из работ [18, 19], а онзагеровские радиусы a_g принимались равными $3.5 \cdot 10^{-8}$ см для бензола и $3.0 \cdot 10^{-9}$ см для водорода [1, 12].

Во всех расчетах использовалось допущение о том, что при оптическом возбуждении молекулы увеличение ее объема пропорционально изменению поляризуемости [20]. Иными словами принималось, что

$$\left(\frac{r_{1g}}{r_{1e}} \right)^3 \simeq \left(\frac{a_g}{a_e} \right)^3 \simeq \frac{\alpha_g}{\alpha_e},$$

где α_e — поляризуемость молекулы в возбужденном (электронном или колебательном) состоянии. Значения α_e молекул бензола и водорода заимствованы из работ [1, 5, 7].

В табл. 1 представлены значения $\Delta v_{\text{расч.}}^{\text{отт.}}$ для растворов бензола и водорода, рассчитанные по формуле (7). Они заметно меняются при переходе от одного растворителя к другому. Очевидно, что для сопоставления с величиной отрезка, отсекаемого на оси ординат рис. 2 и 3 прямой $\Delta v = f\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)$, следует рассматривать значение $\bar{\Delta v}_{\text{расч.}}^{\text{отт.}}$, усредненное по всем растворителям. В табл. 2 даны значения $\bar{\Delta v}_{\text{расч.}}^{\text{отт.}}$, рассчитанные по формулам (7), (8) и (9) с учетом расхождения литературных данных о величинах α_e . Здесь же приведены опытные значения $\bar{\Delta v}_{\text{эксп.}}^{\text{отт.}}$, полученные из рис. 2 и 3 путем обработки результатов методом наименьших квадратов. Легко видеть, что результаты расчетов, выполненные тремя независимыми методами, находятся в удовлетворительном согласии как между собой, так и с экспериментальными данными.

Таким образом, описанные в настоящей работе межмолекулярные процессы, обусловленные изменением соотношения между силами притяжения и отталкивания во франк-кондоновских состояниях сольвата, объясняют наблюдаемый коротковолновый вклад в смещение полос поглощения исследованных молекул при фазовом переходе газ—раствор. Как показывают оценки, выполненные с использованием имеющихся

Таблица 1

| Растворитель | ϵ, K | $r_{0g}, \text{Å}$ | $r_2, \text{Å}$ | $\Delta\nu_{\text{расч.}}^{\text{отт.}}, \text{см}^{-1}$ |
|--------------------------|----------------------|--------------------|-----------------|--|
| Растворы водорода | | | | |
| Аргон | 64.5 | 3.52 | 1.93 | 17 |
| Криптон | 77 | 3.68 | 2.03 | 18 |
| Ксенон | 82.5 | 3.94 | 2.28 | 15 |
| Неон | 34 | 3.22 | 1.58 | 14 |
| Четыреххлористый углерод | 106 | 4.95 | 3.31 | 10 |
| Сероуглерод | 130 | 4.15 | 2.50 | 21 |
| Азот | 56 | 3.73 | 2.08 | 14 |
| Шестифтористая сера | 83 | 4.75 | 3.11 | 9 |
| Четырехфтористый углерод | 72 | 4.30 | 2.65 | 11 |
| Водород | 34.4 | 3.29 | 1.64 | 12 |
| Растворы бензола | | | | |
| Бензол | 440 | 5.91 | 2.95 | 492 |
| n-Гексан | 425 | 6.27 | 3.32 | 398 |
| Циклогексан | 367 | 6.37 | 3.37 | 345 |
| Этанол | 414 | 5.45 | 2.50 | 562 |
| Хлороформ | 379 | 6.00 | 3.05 | 410 |
| Четыреххлористый углерод | 379 | 6.25 | 3.31 | 355 |

Таблица 2

| Молекула (природа перехода) | $\Delta\nu_{\text{расч.}}^{\text{отт.}}, \text{см}^{-1}$ | | | $\Delta\nu_{\text{эксп.}}^{\text{отт.}}, \text{см}^{-1}$ |
|--|--|----------------|----------------|--|
| | по формуле (7) | по формуле (8) | по формуле (9) | |
| Бензол (электронный переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$) | 430 ± 70 | 340 ± 90 | 400 ± 100 | 430 ± 50 |
| Водород (основной колебательный переход) | 14 ± 3 | 11 ± 3 | 25 ± 10 | 11 ± 4 |

в литературе данных о степени изменения поляризуемости молекул при оптическом возбуждении, величина $\Delta\nu^{\text{отт.}}$ может достигать нескольких десятков обратных сантиметров для колебательных полос и сотен и даже тысяч обратных сантиметров в случае полос, отвечающих электронным переходам. Представляется естественным принимать во внимание указанные явления при дальнейшем развитии теорий сольватохромии и сольватофлуорохромии, а также при интерпретации соответствующих экспериментальных данных.

Литература

- [1] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [2] В. Липтэй. В сб.: Современная квантовая химия, 2, 179. «Мир», М., 1968.
- [3] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. И. Студенов. Опт. и спектр., 39, 54, 1975; Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 39, 1079; 1975.
- [4] В. Gronau, E. Lippert, W. Rapp. Ber. Buns. Ges. Phys. Chem., 76, 432, 1972.
- [5] О. В. Свердлова. Опт. и спектр., сб. 2, 31, 1963.
- [6] О. В. Свердлова, Н. Г. Бахшиев. Тез. докл. X Всесоюз. конф. по физике жидкого состояния вещества, 85. Самарканд, 1974.
- [7] W. Kolos, L. Wolniewicz. J. Chem. Phys., 41, 3674, 1964; 46; 1426, 1967.
- [8] W. Liptay, G. Walz, W. Baumann, H.-I. Schlosser, M. Deckers, N. Detzen. Z. Naturforsch., 26a, 2020, 1971.

- [9] E. McCooy, I. Ross. Austr. J. Chem., 15, 573, 1962.
- [10] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская, В. И. Студенов, С. Ф. Герасимов. ДАН СССР, сер. физ., 207, 1308, 1972.
- [11] М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова, Д. Н. Щепкин. Опт. и спектр., 41, 209, 1976.
- [12] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. Опт. и спектр., 41, 214, 1976.
- [13] О. В. Свердлова. Опт. и спектр., 6, 349, 1959.
- [14] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1961.
- [15] В. А. Городынский, Л. Ф. Кардашина, Н. Г. Бахшиев. ЖФХ, 49, 1089, 1095, 1975.
- [16] В. А. Городынский, Н. Г. Бахшиев. ТЭХ, 7, 631, 1971.
- [17] S. Kielich, S. Wozniak. Acta Phys. Pol., A45, 163, 1974.
- [18] В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. Изд. АН СССР, М., 1962.
- [19] М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
- [20] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [21] J. W. Eastman, S. I. Rehfeld. J. Phys. Chem., 74, 1438, 1970.
- [22] И. А. Арьев. Опт. и спектр., 40, 19, 1976.

Поступило в Редакцию 13 апреля 1976 г.