

ПРОЯВЛЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ДИПОЛЬНО-ИНДУКЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

МЕТОД ДИСПЕРСИИ ЭФФЕКТИВНОГО (ЛОКАЛЬНОГО) ПОЛЯ

Т. С. Перова, И. И. Шаганов и В. С. Либов

Методом локального (действующего) поля получено выражение для сдвига частот спектра разбавленного раствора по отношению к частотам соответствующих внутримолекулярных переходов. Установлено совпадение полученного выражения с формулой для динамического сдвига частот максимумов полос поглощения в растворах, следующей из теории дипольно-индукционных взаимодействий. На примере колебательных и электронных полос поглощения ряда неассоциированных растворов продемонстрирована эквивалентность описания рассматриваемых динамических сдвигов полос с помощью указанных выше выражений и на основании развиваемого авторами метода дисперсии эффективного поля.

В соответствии с современными представлениями [1-3], потенциал межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в конденсированной среде в первом приближении можно представить в виде суммы двух операторов, один из которых характеризует изменение физико-химических параметров молекулы в равновесном поле ван-дер-ваальсовских и специфических ММВ (статические взаимодействия), а другой учитывает вклад в энергию ММВ за счет динамических взаимодействий между молекулами на частотах оптических переходов.

В работах [4-6] было показано, что для разделения влияния статических и динамических ММВ на частоты спектров поглощения молекулярных кристаллов и жидкостей наряду с теорией резонансных дипольно-дипольных взаимодействий можно использовать разработанный ранее [7, 8, 11] метод дисперсии эффективного (локального) поля (ДЭП). Применительно к спектроскопическим задачам указанный метод является развитием классического метода действующего поля, обоснованность применения которого к анализу экситонных спектров молекулярных кристаллов теоретически продемонстрирована в работе [9]. Метод ДЭП позволяет на основе установления различий в спектральном распределении объемной плотности энергии эффективного и среднего полей световой волны учесть роль динамических ММВ, и, таким образом, перейти от спектра поглощения исследуемой конденсированной системы $K(\nu)$ к спектру коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$, характеризующему спектральное распределение вероятности соответствующего элементарного внутримолекулярного перехода и его «абсолютную» интенсивность в этой системе.

Следует иметь в виду, что метод ДЭП наряду с однокомпонентными конденсированными системами широко применялся также к исследованию ММВ в двухкомпонентных жидких растворах [7, 10-13]. В этих работах представления о дисперсии эффективного поля использовались для описания влияния оптической поляризации на спектроскопические характеристики интенсивных полос поглощения раствора. При этом было показано, что метод ДЭП позволяет рассматривать ряд спектроскопических явлений в растворах [7] в рамках простых феноменологических представ-

лений о дисперсии эффективного поля, не привлекая микроскопическую теорию ММВ. В то же время вопросы смыслового и количественного соответствия результатов применения метода ДЭП с результатами современной теории ММВ до сих пор для случая растворов не рассматривались. Отсюда получает свое обоснование цель настоящей работы, которая состоит в том, чтобы проанализировать связь между двумя указанными выше подходами применительно к описанию динамических спектральных сдвигов в растворах и на примере ряда колебательных и электронных полос поглощения проверить количественное согласие получаемых при этом результатов.

В основе теоретического описания рассматриваемых сдвигов полос поглощения в спектрах разбавленных неассоциированных растворов лежит модель динамических дипольно-индукционных взаимодействий [14-19], согласно которой молекула растворенного вещества, аппроксимируемая точечным осциллирующим диполем, находящимся в центре сферической полости, взаимодействует с соответствующим реактивным полем. Природа рассматриваемого явления состоит в том, что указанный осциллирующий дипольный момент взаимодействует с индуцированными осциллирующими дипольными моментами, наведенными им в окружающих молекулах растворителя. Хотя описанная картина качественно эквивалентна взаимодействию собственного и индуцированных постоянных дипольных моментов по механизму Дебая [20], ее принципиальная особенность состоит в том, что динамические взаимодействия в конечном счете определяются дипольным моментом перехода с поглощением между соответствующими квантовыми состояниями растворенной молекулы. Выражение для энергии динамических дипольно-индукционных взаимодействий и формулы для соответствующего сдвига частот максимумов полос поглощения были получены рядом авторов как на основании квантовомеханических расчетов, так и с помощью классической теории поляризации диэлектриков [1, 14-16, 21-23]. Следует указать в связи с этим на терминологическую неоднозначность, сложившуюся вследствие того, что в различных работах рассматриваемый сдвиг называли динамическим [21, 22], дипольно-индукционным [19] и поляризационным [16, 1]. Наиболее удобным, по нашему мнению, является термин динамический сдвиг, поскольку он, с одной стороны, отражает физическую природу явления и общность процессов оптической поляризации в жидкостях и растворах, а с другой, позволяет четко отделить рассматриваемый эффект от статических ван-дер-ваальсовских индукционно-дипольных взаимодействий, возникающих за счет постоянной составляющей собственного дипольного момента полярных молекул. В наиболее удобном для аналитических расчетов виде формула для динамического сдвига частоты спектра поглощения примесной молекулы в непоглощающем растворителе, согласно [19, 23], имеет вид

$$\Delta\nu = \frac{e^2 F}{4\pi^2 m c^2 \nu r^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \left[1 - \frac{2\alpha}{r^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где F — абсолютная интенсивность (сила осциллятора) внутримолекулярного перехода, ν — частота перехода, r — эффективный радиус дипольно-индукционных взаимодействий, отождествляемый с размерами полости, занимаемой молекулой растворенного вещества, и обычно рассматриваемый как параметр теории, α — средняя поляризуемость молекулы, а n — показатель преломления растворителя в данной спектральной области. Выражение (1) отличается от формул, полученных в работах [15, 16, 21], множителем $\left[1 - \frac{2\alpha}{r^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right]^{-1}$, учитывающим поляризуемость растворенной молекулы, введение которого, однако, не носит принципиального характера, поскольку он не сильно отличается от единицы. Указанный сдвиг обычно рассматривали как часть общего красного сдвига («general red shift») спектра конденсированной среды [1, 7, 18, 24] по отношению к спектру изолированной молекулы, включающего в общем случае дисперсионные, индукционные и ориентационные взаимодействия. В то же время принципиальной особенностью динамических взаимодей-

ствий, а следовательно, и соответствующего спектрального сдвига является возможность их учета как в рамках общего метода действующего поля [9, 4], так и с помощью методики, в основу которой положены представления о дисперсии эффективного поля [4-8]. Сказанное выше можно проиллюстрировать, во-первых, непосредственным сопоставлением выражения (1) с соответствующей формулой для динамического сдвига, полученной методом действующего поля, а во-вторых, на основании анализа результатов применения метода ДЭП для определения спектров $B(\nu)$ растворов [7, 10, 11].

Остановимся сначала на рассмотрении аналитического выражения, связывающего частоты спектра поглощения разбавленного неассоциированного раствора исследуемых молекул в прозрачном растворителе с частотами соответствующих внутримолекулярных переходов. Для этой цели воспользуемся приемом, ранее применявшимся в [6, 9, 25, 26] и состоящем в получении выражения для комплексной диэлектрической проницаемости системы ($\hat{\epsilon}(\nu) = \epsilon'(\nu) - \epsilon''(\nu)$) с учетом оптических свойств образующих ее молекул и величин действующих на них эффективных полей. Как известно [7, 10], выражение для вектора поляризации разбавленного двухкомпонентного раствора имеет вид

$$\frac{\hat{\epsilon}(\nu) - 1}{4\pi} E_{\text{ср.}}(\nu) = N_0 \alpha_0 E_{0(\text{эфф.})}(\nu) + N \hat{\alpha}(\nu) E_{\text{эфф.}}(\nu), \quad (2)$$

где N_0 и N — числа молекул в единице объема, α_0 и $\alpha(\nu)$ — поляризуемости молекул, а $E_{0(\text{эфф.})}(\nu)$ и $E_{\text{эфф.}}(\nu)$ — эффективные поля соответственно для растворителя и растворенного вещества.

Эффективное поле, действующее на молекулы растворителя, можно определить с помощью простого соотношения Лорентца

$$E_{0(\text{эфф.})}(\nu) = \frac{\hat{\epsilon}(\nu) + 2}{3} E_{\text{ср.}}(\nu), \quad (3)$$

тогда как поле, действующее на растворенную молекулу поглощающего вещества, следует задавать в форме Онзагера [27], записывая его в виде [7]

$$E_{\text{эфф.}}(\nu) = \frac{f_1}{1 - f_2 \frac{\hat{\alpha}(\nu)}{r^3}} E_{\text{ср.}}(\nu), \quad (4)$$

где при $N \ll N_0$ $f_1 = 3n_0^2 / (2n_0^2 + 1)$, $f_2 = 2(n_0^2 - 1) / (2n_0^2 + 1)$, n_0 — показатель преломления растворителя, а r — онзагеровский радиус растворенной молекулы. Имея в виду, что комплексную поляризуемость поглощающей молекулы в области ξ -го изолированного резонанса можно представить в виде [28]

$$\hat{\alpha}(\nu) = \alpha + \frac{e^2}{4\pi^2 m} \frac{F_\xi}{\nu_\xi^2 - \nu^2 + i\Gamma\nu}, \quad (5)$$

где α — ее фоновая поляризуемость, а среднюю поляризуемость молекул растворителя α_0 выразить через его показатель преломления по формуле Лоренц-Лорентца, из (2) с учетом (3)–(5) окончательно получим

$$\hat{\epsilon}_\xi(\nu) = \epsilon_0 + \frac{4\pi N}{\nu_\xi^2 - \nu^2 - \frac{e^2 F_\xi f_2}{4\pi^2 m c^2 r^3} \left(1 - f_2 \frac{\alpha}{r^3}\right) + i\Gamma\nu} \frac{n_0^2 + 2}{3} f_1 \left[1 - f_2 \frac{\alpha}{r^3}\right]^{-1}. \quad (6)$$

Из рассмотрения выражения (6) вытекает, что

$$\nu_\xi^2 - \frac{e^2 F_\xi}{4\pi^2 m c^2 r^3} \frac{f_2}{1 - f_2 \frac{\alpha}{r^3}} = \nu_{\epsilon_\xi}^2, \quad (7)$$

где ν_{ξ} и F_{ξ} — соответственно сила осциллятора и собственная частота внутримолекулярного перехода с учетом их изменений под действием статических ММВ в растворе. Из выражений (6), (7) следует, что максимум спектра поглощения сильно разбавленного раствора $\nu_{K(\nu)} = \nu_{\xi}''$ смещен по отношению к собственной частоте внутримолекулярного перехода в растворе в сторону низких частот на величину

$$\Delta\nu = \frac{e^2 F_{\xi}}{8\pi^2 m c^2 \nu r^3} \frac{f_2}{1 - f_2 \frac{\alpha}{r^3}}, \quad (8)$$

которая по физическому смыслу эквивалентна разнице частот спектра $B(\nu)$, найденного методом ДЭП, и спектра $K(\nu)$. Здесь при $\Delta\nu \ll \nu_{\xi}$, $\nu = \frac{1}{2}(\nu_{K(\nu)} + \nu_{\xi}) \simeq \nu_{K(\nu)}$, см^{-1} , а смысл остальных величин пояснен ранее. Нетрудно видеть, что выражение (8) фактически совпадает с формулой (1) для динамического сдвига в растворе, полученной в рамках теории дипольно-индукционных взаимодействий. Из выражения (6) также следует, что «эффективная сила» дисперсионного осциллятора, описывающая интенсивность полосы в спектре поглощения раствора, имеет вид

$$F_{\xi}'' = F_{\xi} \frac{n_0^2 + 2}{3} \frac{f_1}{1 - f_2 \frac{\alpha}{r^3}} = F_{\xi} \theta^{-1}. \quad (9)$$

В случае, когда средняя поляризуемость, а также размеры растворенной молекулы близки к соответствующим параметрам молекул растворителя, фактор эффективного поля θ в выражении (9) принимает обычный лорентцовский вид $\theta = 9/|n_0^2 + 2|^2$, что согласуется с выводом, сделанным в работе [9] на основании теоретического рассмотрения эффектов локального поля в примесных кристаллах.

Проиллюстрируем теперь изложенные выше соображения на примере колебательных и электронных полос поглощения ряда разбавленных растворов. Значения динамических сдвигов частот ИК полос поглощения четыреххлористого углерода и хлороформа в области частот валентных колебаний $\nu_3(F_2)$ и $\nu_3(E)$ в различных растворителях, полученные методом ДЭП, как разность частот спектров $B(\nu)$ и $K(\nu)$, и по формуле (1) приведены в табл. 1. Количественные данные о спектрах поглощения $K(\nu)$ и $B(\nu)$ рассмотренных растворов, а также значения онзагеровских радиусов и средних поляризуемостей исследуемых молекул, необходимые для расчета частотных сдвигов, заимствованы из работ [10, 11]. Как видно из табл. 1, динамические сдвиги, найденные по формуле (1) и из сопоставления частот спектров $K(\nu)$ и $B(\nu)$, хорошо согласуются между собой. Тем самым

Таблица 1
Динамические сдвиги частот колебательных спектров растворов

Молекула	Растворитель	$\nu_{K(\nu)}$, см^{-1}	$F \cdot 10^4$	$\Delta\nu$, см^{-1} формулы (1), (8)	$\nu_B(\nu) - \nu_K(\nu)$, см^{-1}	$\nu_{\text{пар}} - \nu_{\text{раствор}}$, см^{-1}
CCl_4	Ацетон	791	0.62	5	8	3
	Диоксан	792	0.46	4	4	2
	Бензол	789	0.52	6	7	5
	Гексан	789	0.54	5	7	5
	Изооктан	789	0.54	5	5	5
CHCl_3	Ацетон	762	1.0	10	9	10
	Диоксан	760	0.73	9	9	12
	Бензол	764	0.94	11	6	8
	Гексан	766	0.73	8	6	6
	Изооктан	766	0.62	7	6	6

Таблица 2

Динамические сдвиги частот электронных спектров растворов

Молекула	$\gamma^3, \text{Å}^3$	Растворитель	$\nu_K (\nu), \text{см}^{-2}$	$\nu_B (\nu), \text{см}^{-1}$	$\nu_B (\nu) - \nu_K (\nu), \text{см}^{-1}$	F^*	$\Delta \nu, \text{см}^{-1}$ формулы (1), (8)
3-Аминофталимид	42.9	Этанол	25800	26100 ± 50	300	0.238	320
3-Диметил-6-аминофталимид	91	Этанол	21600	21800 ± 50	200	0.246	170
3-Амино-N-метилфталимид	51	Этанол	25600	25900 ± 50	300	0.24	270
3-Амино-N-метилфталимид	51	Гексан	27200	27450 ± 50	250	0.197	220

* Абсолютная интенсивность (сила осциллятора) внутримолекулярного перехода в работе определялась по формуле $F = \frac{amh}{\pi e^2} \nu_B (\nu) d\nu$, где a принимает значения 1, 2, 3 соответственно для изотропного, дважды вырожденного и линейного осцилляторов.

для рассмотренных неполярных растворов частотный сдвиг, обусловленный динамическими индукционно-дипольными взаимодействиями, практически полностью описывает сдвиг частоты при фазовом переходе пар—раствор, указывая на относительно малый вклад в это явление дисперсионных взаимодействий, которые в принципе могут существенно влиять на собственные частоты колебаний примесных молекул [7].

Рассмотрим теперь результаты применения метода ДЭИ к электронным спектрам растворов. В табл. 2 представлены характеристики сплошных электронных спектров сильно разбавленных растворов ряда замещенных фталимида в области первого электронно-колебательного перехода. Ход дисперсии показателя преломления в области рассмотренных полос был рассчитан на ЭВМ методом Крамерса—Кронига. Значения онзагеровских радиусов, как и в работах [29, 30], оценены на основании структурно-химических данных. Расчет спектров $B(\nu)$ выполнен на основании соответствующего выражения для сильно разбавленного раствора без учета анизотропии поляризуемости молекулы (формула (9) из работы [10]). Как видно из табл. 2, в данном случае также имеется удовлетворительное согласие значений динамических сдвигов максимумов сплошного спектра электронного поглощения, следующих из модели дипольно-индукционных взаимодействий и полученных методом ДЭП.

Таким образом, результаты работы в целом свидетельствуют о том, что два сопоставляемых в работе подхода, основанных как на учете спектральных различий эффективного и среднего полей оптической частоты, так и микроскопической теории дипольно-индукционных ММВ, представляют фактически эквивалентные методы учета динамических ММВ, которые вносят заметный вклад в положение полос поглощения разбавленных растворов в случае интенсивных внутримолекулярных переходов.

В связи с этим мы полагаем, что настоящая работа будет стимулировать дальнейшее развитие строгой микроскопической теории ММВ [1], в рамках которой количественное описание динамических взаимодействий в растворах пока отсутствует.

В заключение заметим, что использование рассмотренного в работе метода ДЭП необходимо в тех случаях, когда проводится сравнительное изучение характеристик данного внутримолекулярного перехода в системах, находящихся в различных агрегатных состояниях. В частности, учет динамических ММВ в рамках рассмотренных в работе методов, по-видимому, позволит устранить кажущееся несоответствие частот электронных внутримолекулярных переходов в расплаве и растворе антрацена, обнаруженное в работе [31]. Пренебрежение динамическими эффектами в растворах может привести в таких случаях к ошибочным выводам о характере спектральных проявлений ММВ в конденсированной среде.

Авторы благодарны Н. Г. Бахшиеву за плодотворное обсуждение работы и ряд полезных замечаний, И. И. Резниковой и В. П. Ключкову за предоставление экспериментальных данных по спектрам поглощения этих растворов.

Литература

- [1] В. Липтей. Влияние растворителя на волновые числа оптического поглощения и испускания. Современная квантовая химия. 179. Сб. статей. «Мир», М., 1968.
- [2] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
- [3] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. «Наука», М., 1968.
- [4] И. И. Шаганов, В. С. Либов. Опт. и спектр., 37, 103, 1974.
- [5] И. И. Шаганов. Автореф. канд. дисс., Л., 1974.
- [6] И. И. Шаганов, В. С. Либов. ФТТ, 17, 1749, 1975.
- [7] Н. Г. Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. «Наука», Л., 1972.
- [8] И. И. Шаганов, Г. С. Соловьёва, В. С. Либов. Опт. и спектр., 30, 714, 1971.
- [9] В. М. Агранович. Усп. физ. наук, 112, 143, 1974.
- [10] В. С. Либов, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 20, 623, 1966.
- [11] В. С. Либов. Автореф. канд. дисс., Л., 1965.
- [12] Н. Г. Бахшиев, В. М. Коровина. Опт. и спектр., 22, 35, 1967.
- [13] В. С. Коровина, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 26, 100, 318, 1969.
- [14] J. Kirkwood. J. Chem. Phys., 2, 351, 1934.
- [15] E. Bauer, M. Magat. J. Phys. et Rad., 9, 319, 1938.
- [16] N. Bayliss. J. Chem. Phys., 18, 292, 1950.
- [17] N. Bayliss, E. McRae. J. Phys. Chem., 58, 1002, 1954.
- [18] E. G. McRae. J. Phys. Chem., 61, 562, 1957.
- [19] D. Ball, D. McKeon. Spectrochim. Acta, 18, 1029, 1962.
- [20] П. Дебай. Полярные молекулы. М.—Л., 1931.
- [21] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 10, 717, 1961.
- [22] Т. Г. Мейстер, Г. Я. Зеликина, Л. В. Головина, В. В. Фесик. Опт. и спектр., 37, 903, 1974.
- [23] B. Y. Smith, D. L. Dexter. Progress in Optics, 10, 167, 1972.
- [24] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. Усп. физ. наук, 79, 233, 1963.
- [25] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., 19, 881, 1965.
- [26] W. Soudell, H. Mandelberg. J. Opt. Soc. Am., 54, 973, 1964.
- [27] В. Браун. Диэлектрики. ИЛ, М., 1961.
- [28] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1961.
- [29] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 13, 43, 192, 1962.
- [30] Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., 19, 535, 1965.
- [31] П. К. Хрипунов. Автореф. канд. дисс., Душанбе, 1975.

Поступило в Редакцию 25 марта 1976 г.