

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

1. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОЛОСЫ CS_2 , OCS , CO_2 И N_2O

А. В. Иогансен, Б. В. Рассадин, Г. И. Романцова и Н. М. Трушина

В 33 разнообразных жидкостях измерены частоты и ширины основных ИК полос ν_3 указанных молекул, а также ИК полосы ν_2 и полосы КР ν_1 CS_2 . Измерены также основные некоторые изотопные и разностные ИК и полосы КР жидкого CS_2 и точно определены все фундаментальные частоты CS_2 в растворах. Обсуждена сложная картина смещения и уширения колебательных полос в растворах и доказан резонансный характер аномального уширения сильной ИК полосы ν_3 CS_2 в чистой жидкости.

Введение

Влияние жидкого состояния на колебательные спектры удобно исследовать на примере названных линейных трехатомных молекул, не вступающих в сильные «специфические» межмолекулярные взаимодействия. Спектры этих молекул в газе досконально изучены и интерпретированы [1]; точно известны их основные частоты [2-3]. Полосы валентных колебаний ν_3 — весьма интенсивные в ИК спектре и расположенные выше 1500 см^{-1} легко измеримы почти в любых жидкостях. Во многих жидкостях хорошо наблюдаемы также ИК полоса деформационного колебания ν_2 и весьма интенсивная в комбинационном рассеянии (КР) полоса симметричного валентного колебания ν_1 CS_2 . Мы проследили за изменениями частот ν и ширины γ полос ν_2 CS_2 , OCS , CO_2 и N_2O в разнообразных растворителях, расширив и повторив с лучшим спектральным разрешением первоначальные измерения, частично сообщавшиеся в 1971 г. в Минске [4] и, с другой стороны, исследовали все основные полосы CS_2 в растворах и в чистой жидкости. Интенсивности сильных ИК полос, в частности ν_3 , практически не меняются в жидкой фазе [10, 11]; в некоторых из исследованных растворов ранее были измерены частоты ν_3 CS_2 [12, 14], OCS [12, 13], CO_2 [14, 15], N_2O [14] и ширины полос CO_2 [14] и N_2O [16].

Техника

Растворители и CS_2 очищали обычными методами [17]; OCS получали по [18], CO_2 и медицинскую N_2O использовали без очистки. ИК спектры растворов (0.1—0.01 М) измеряли в парных кюветах (0.01—5 мм) при $\sim 35^\circ \text{C}$ на градуированном по таблицам [19] спектрофотометре Перкин—Элмер 325 с очищенной от H_2O и CO_2 атмосферой, со щелью $0.6\text{—}2 \text{ см}^{-1}$ ($< 0.25 \gamma$) и медленным сканированием без инструментальных искажений; значения ν и γ были воспроизводимы до $0.2\text{—}1 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от ширины полос.

Спектры КР CS_2 измеряли при $\sim 20^\circ \text{C}$ на спектрометре Кодерг РНО под 90° к лучу He—Ne лазера ($\sim 70 \text{ мВт}$, $\lambda = 6328 \text{ Å}$). Реальное разрешение ($\geq 0.8 \text{ см}^{-1}$ в жидкости и $> 1.5 \text{ см}^{-1}$ в растворах) не позволяло надежно определять действительную ширину узких полос ν_1 . Частоты

измеряли с воспроизводимостью лучше $\pm 0.04 \text{ см}^{-1}$ для чистой жидкости и $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ для растворов путем регистрации на одной спектрограмме с ν_1 (и также с $2\nu_2$) калибровочных линий Ne $\Delta\nu=648.28$ и 828.22 см^{-1} (не останавливая развертки, подсвечивали кювету Ne лампой через матовое стекло).

Результаты

На рис. 1 даны примеры контуров и в табл. 1 сведены значения частот (представленные как разности $\Delta\nu$ от газа) и ширин исследованных ИК полос. Рядом с узкими основными полосами наблюдаются «горячие» полосы, рассматриваемые в следующей статье II. По мере уширения «горячие» полосы становятся перегибами и, наконец, асимметричными крыльями основных полос (рис. 1). Чтобы исключить вклад «горячих» полос в ширины — наиболее значительный, когда γ , сравнимы с расстояниями между полосами, — отдельно измеряли полуширины свободных от наложения половин основных полос; эти удвоенные («симметризованные») значения даны в табл. 1 вторыми, вслед за целиком измеренными ширинами полос. Частоты максимумов основных полос практически нечувствительны к наложению «горячих» полос.

Часть наших измерений (в 6—10 растворителях) мы могли сравнить с литературными. Значения ν_3 и $\gamma_3 \text{ COS}$ и N_2O лишь на $0.1\text{—}0.3$ и $0.5 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ разнятся от точных измерений [13, 16]; удовлетворительно также согласие с данными о полосах $\nu_3 \text{ CO}_2$ [14, 15]. Частоты $\nu_3 \text{ CS}_2$ в [12, 14] представ-

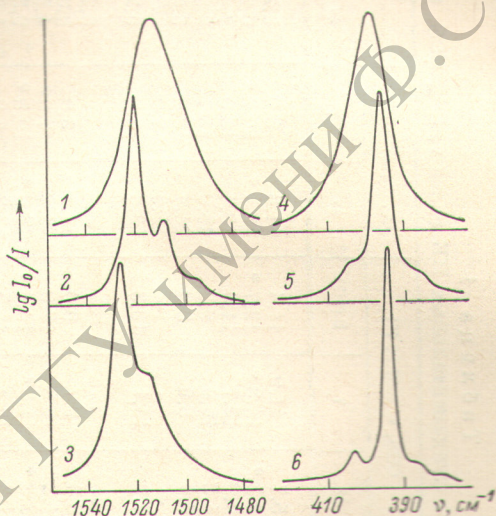


Рис. 1. Контурные ИК-полосы ν_3 (кривые слева) и ν_2 (кривые справа) CS_2 в разбавленных растворах.

1 — в диметилсульфоксиде, 2 — в гексахлорбутadiене, 3 — в циклогексане, 4 — в диметилформамиде, 5 — в хлороформе, 6 — в циклогексане.

ляются нам заниженными на $1\text{—}2 \text{ см}^{-1}$. Существенны расхождения с данными о ширинах полос CS_2 : не принимая во внимание недостаточное спектральное разрешение, находили для узких полос ν_3 вдвое — втрое и больше завышенные значения (например, у CCl_4 и C_2Cl_4 — 8.8 см^{-1} [20] и 12 см^{-1} [21] соответственно); очевидно, не менее ошибочна и температурная зависимость ширины полос [21].

На рис. 2 показаны интересные нас участки ИК-спектра жидкого CS_2 с сильными основными ν_3 и ν_2 и слабыми разностными полосами ($\nu_3 \leftarrow \nu_1$), ($\nu_1 \leftarrow \nu_2$). В случае очень сильной полосы ν_3 , где показатель поглощения κ достигает ~ 1.5 , и значительно селективное отражение, необходима пленка жидкости толщиной в доли микрона. В таких условиях трудно получать хорошие спектры пропускания и надежно определять параметры полосы; максимум аномально широкой ($\sim 35 \text{ см}^{-1}$) асимметричной полосы наблюдается у $1502\text{—}1510 \text{ см}^{-1}$ и, видимо, чувствителен к материалу окошек (CaF_2 , KBr) и к величине поглощения. По спектру поглощения в ранней работе [22] получали 1510 см^{-1} , а позднее из спектров отражения вычисляли 1508.5 см^{-1} [23] и 1505 см^{-1} [20].

От ошибок, обусловленных сильным поглощением, свободна прекрасно наблюдаемая в $\sim 1 \text{ мм}$ слое разностная полоса ($\nu_3 \leftarrow \nu_1$) $= 855.4 \pm \pm 1.5 \text{ см}^{-1}$, асимметричный контур которой со слабым изотопическим спутником ($\nu'_3 - \nu'_1$) $= 807 \text{ см}^{-1}$ копирует контур основной полосы ν_3 (рис. 2, б). Она надежно дает частоту $\nu_3 = (\nu_3 \leftarrow \nu_1) + \nu_1 = 855.4 + 655.6 = 1511 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 1
Сдвиг частоты ($\Delta\nu$), см^{-1} и ширина (γ , см^{-1}) фундаментальных ИК полос ν_3 CS_2 , COS , CO_2 , N_2O и ν_2 CS_2 в растворах

№ вещества	Растворитель	CS_2 , ν_3 1535.35 [°]			COS , ν_3 2062.22 [°]			CO_2 , ν_3 , 2349.16 [°]		N_2O , ν_3 2223.76 [°]			CS_2 , ν_2 396.09 [°]		
		$\Delta\nu$	γ	2 ($\gamma/2$)	$\Delta\nu$	γ	2 ($\gamma/2$)	$\Delta\nu$	γ	$\Delta\nu$	γ	2 ($\gamma/2$)	$\Delta\nu$	γ	2 ($\gamma/2$)
1	Перфторуглеводород	11.6	4.7	4.1	15.7	11.9	11.4	11.8	8.0	5.2	8.0	8.0	0.4	3.1	3.0
2	н.-Пентан	12.5 *	11.7 *	8.0 *	14.2 *	14.3 *	12.7 *	10.5 *	20.5 *	6.2 *	18.0 *	17.4 *	1.3 *	4.0 *	4.0 *
3	н.-Гептан	10.7	10.9	7.3	16.0	12.7	11.5	13.4	16.0	7.4	13.8	13.8	1.5	3.1	3.1
4	Изооктан	9.5	9.3	6.2	14.2	10.6	9.2	13.0	15.7	6.8	12.5	12.5	1.5	3.3	3.2
5	Циклогексан	11.5	6.0	4.7	16.6	8.9	8.9	14.4	13.0	8.0	11.0	11.0	1.8	2.8	2.8
6	Масло вазелиновое	12.2	5.5	4.5	—	—	—	14.9	7.0	—	—	—	2.0	2.4	2.4
7	Четыреххлористый углерод	13.6	4.5	3.9	17.0	11.1	10.3	13.6	8.0	6.2	7.4	7.0	1.1	2.9	2.9
8	Тетрахлорэтилен	14.8	4.9	4.3	—	—	—	—	—	6.2	8.4	7.6	1.4	2.8	2.8
9	Гексахлорбутadiен	14.8	3.8	3.4	18.6	9.7	9.0	14.7	5.0	6.8	7.0	7.0	—	—	—
10	Бензол	16.1	10.7	7.3	21.2	18.8	18.0	13.4	7.0	4.5	8.6	8.2	1.1	6.4	6.4
11	Сероуглерод	23.6	35	—	22.2 *	41.3 *	10.4 *	16.0 *	10.8 *	9.3 *	10.5 *	10.4 *	3.4	4.5	4.3
12	Диоксан	15.8	12.0	10.5	21.2	19.5	19.5	12.2	5.0	-1.2	11.8	11.8	-1.7	7.9	7.6
13	Трихлорэтилен	14.8	5.2	4.5	18.6	9.5	9.5	—	—	6.5	7.5	7.5	1.2	4.0	4.0
14	Дихлорметан	14.2	6.3	5.0	19.2 *	16.0 *	15.2 *	10.5 *	8.0 *	1.5	9.4	8.5	—	—	—
15	Динитрометан	22.4	5.4	4.8	27.8	15.8	15.8	18.4	4.5	6.2	8.4	8.1	4.6	6.8	6.8
16	Хлороформ	14.6	9.7	6.5	19.1	16.9	16.4	12.4	8.5	3.6	9.2	9.2	0.7	4.4	4.4
17	Бромформ	18.7	5.3	4.6	23.8	16.9	16.2	16.0	5.5	5.4	7.7	7.7	2.6	4.9	4.9
18	1,2-Дихлорэтан	14.8	9.0	8.0	20.4	17.7	17.7	12.8	8.0	0.9	8.9	8.4	0.5	6.5	6.5
19	Диэтиловый эфир	12.3	13.8	10.8	—	—	—	10.5 *	10.6 *	—	—	—	-0.1	6.1	6.1
20	Дибутиловый эфир	12.0	11.5	9.0	17.0	17.2	15.6	11.5 *	10.5 *	4.3	13.2	12.1	—	—	—
21	Триэтиламин	12.2	13.2	9.4	16.1	16.7	13.5	12.5	13.4 *	5.0	14.8	14.0	—	—	—
22	Пиридин	—	—	—	23.2 *	19.4 *	—	—	—	—	—	—	1.7	—	—
23	Этилацетат	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-1.5	7.5	—
24	Ацетон	14.5	13.5	11.6	19.4	21.6	21.6	8.0 *	9.3 *	-2.6	12.8	11.6	-1.3	10.2	9.6
25	Циклогексанон	16.9	12.0	11.2	23.1	22.0	20.5	—	—	0	12.4	11.6	-0.7	9.1	8.0
26	Диметилформамид	16.3	15.1	12.7	23.2	22.5	22.5	—	—	—	—	—	-3.5	12.4	11.4
27	Нитрометан	—	—	—	—	—	—	7.0	—	-4.5	10.4	10.1	—	—	—
28	Диметилсульфоксид	18.3	13.1	10.7	25.5	23.7	23.7	12.8	5.0	-3.2	12.8	12.2	—	—	—
29	Трибутилфосфат	14.1	14.0	10.5	19.4	26.9	22.4	—	—	-1.0	14.7	—	0.1	9.3	7.7
30	Ацетонитрил	13.0	12.8	10.2	17.6	17.7	17.7	7.7	7.5	-4.3	11.3	10.5	-2.4	7.7	6.7
31	Этанол	12.3	13.2	11.0	18.9	20.8	20.8	—	—	0.8	14.2	—	0.3	7.6	7.6
32	Метанол	12.4	14.9	12.4	19.2 *	18.2 *	—	10.1	8.0	-0.9	12.7	12.0	—	—	—
33	Вода	11.3	8.5	8.4	—	—	—	7.0	10.0	—	—	—	—	—	—

Примечание. Сдвиги $\Delta\nu = \nu(\text{газ}) - \nu(\text{раствор})$; значение $\nu(\text{газ})$ и его источник указаны сверху столбца. γ и $2(\gamma/2)$ — ширина и симметризованная ширина на половине высоты (см. текст). Звездочкой отмечены литературные данные: CS_2 [14], COS [12], CO_2 [16], N_2O [14].

по максимуму (1515 см^{-1} по центру полосы) с возможной ошибкой до $\pm 3 \text{ см}^{-1}$ за счет указанной асимметрии и большой ширины полосы ($35 \pm \pm 2 \text{ см}^{-1}$).

Лучшее значение частоты ν_3 независимо дает наблюдаемая на крыле полосы ν_3 впятеро более узкая (7 см^{-1}) полоса $\nu'_3 = 1462.5 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$ молекул

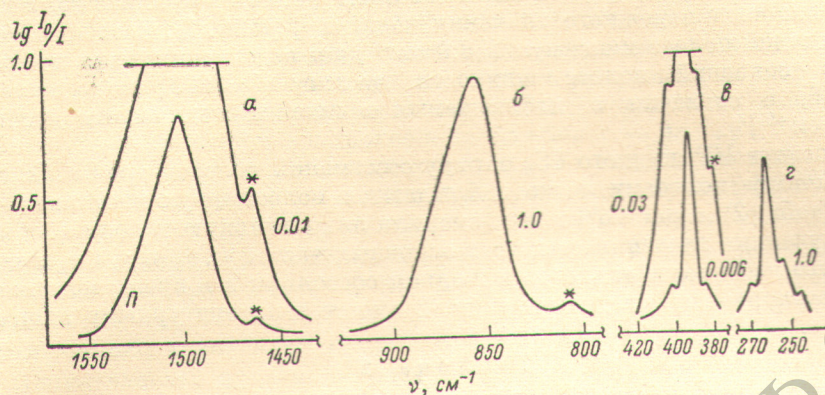


Рис. 2. Участки ИК спектра жидкого CS_2 в области основных и разностных полос. а — ν_3 , б — $(\nu_3 - \nu_1)$, е — ν_2 , г — $(\nu_2 - \nu_2)$. Толщины слоев (в мм) указаны у кривых; П — пленка. Звездочками отмечены полосы изотопных молекул.

$^{13}\text{CS}_2$ (рис. 2, а). Для колебаний тяжелых и не сильно различающихся атомов ^{12}C , ^{13}C отношение частот заведомо весьма близко к однозначно заданному массами атомов гармоническому значению $\nu_3 : \nu'_3 = 1.03415$ [1].

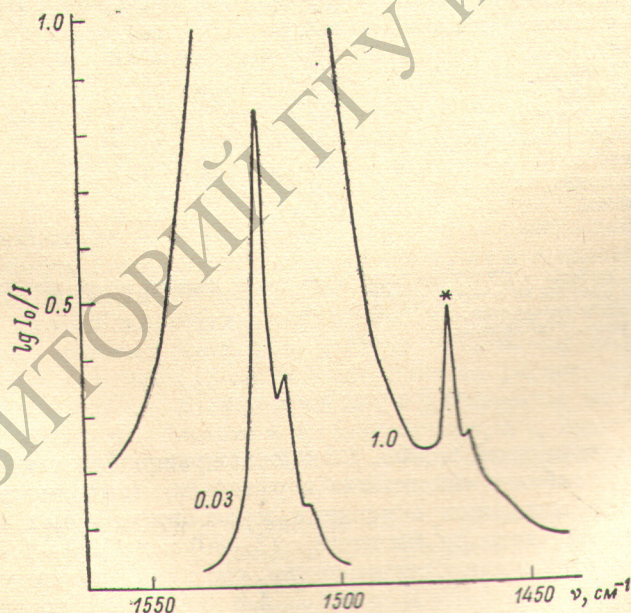


Рис. 3. Полосы ν_3 и ν'_3 (отмечена звездочкой) молекул $^{12}\text{CS}_2$ и $^{13}\text{CS}_2$ в ИК спектре раствора сероуглерода в тетрагидроэтане ($\sim 0.5\%$) при толщинах слоев 0.03 и 1 мм.

Это отношение легко определить и экспериментально в растворах CS_2 , где обе полосы ν_3 и ν'_3 совершенно подобны и равноточно измеримы (рис. 3). В трех растворителях № 7—9, где полосы узкие, мы нашли $\nu_3 : \nu'_3 = 1.0337$ (точно совпавшее с прецизионным значением 1.03368 в газе [4]) и получили для жидкого CS_2 $\nu_3 = 1511.8 \pm 0.3 \text{ см}^{-1}$.

Менее сильная ($\alpha < 0.4$) полоса ν_2 не испытывает особого уширения в жидком CS_2 (рис. 2, *в*), но, как и в случае ν_3 , ее максимум $392.5\text{--}391.7\text{ см}^{-1}$ заметно ниже ¹ частот $\nu_2=393.0$ и 392.7 см^{-1} , полученных аналогично предыдущему по относительно сильной ² разностной полосе ($\nu_1 \leftarrow \nu_2$)= 262.6 см^{-1} и по очень слабой полосе $\nu'_2=379.7\text{ см}^{-1}$ молекул $^{13}\text{CS}_2$ соответственно; среднее значение $392.7 \pm 0.3\text{ см}^{-1}$ принято нами в качестве наиболее надежного значения частоты ν_2 (табл. 2). Разделяющийся в разностной полосе максимум 253.9 см^{-1} дает недоступную для наблюдения в основной полосе жидкости частоту $\nu'_2=392.0\text{ см}^{-1}$ молекул $^{12}\text{C}^{32}\text{S}^{34}\text{S}$, в согласии с наблюдаемым в газе изотопическим сдвигом -0.87 см^{-1} [5].

В спектре КР жидкого CS_2 наряду с основной полосой $\nu_1=655.60\text{ см}^{-1}$ и «горячими» полосами четко наблюдаются полосы двух изотопных молекул (табл. 2); в растворах мы измеряли лишь главную полосу ν_1 .

Полученные значения всех трех основных частот ν_1 , ν_2 и $\nu_3\text{ CS}_2$ и некоторых его изотопных аналогов в жидком состоянии и в представительном ряду растворителей сведены в табл. 2 вместе с литературными данными для газа.

Таблица 2

Фундаментальные частоты (в см^{-1}) сероуглерода в газе, жидкости и растворах

№ вещества	Состояние (растворитель)	ν_1^*	ν_2	ν_3
1	Газ	658.01 [3]	396.09 [5]	1535.35 [4]
	Газ $^{13}\text{CS}_2$		383.2 **	1485.33 [4]
2	Жидкость	655.60	392.7	(1511.8) ***
	Жидкость $^{13}\text{CS}_2$		379.5	1462.5
3	Циклогексан	656.5	394.3	1523.8
4	Вазелиновое масло	656.2	394.1	1523.2
5	CCl_4	656.5	395.0	1521.8
6	Бензол	655.7	395.0	1519.2
7	Диоксан	655.8	397.8	1519.6
8	Диодметан	654.4	391.5	1513.0
9	Диэтиловый эфир	656.2	396.2	1523.1
10	Ацетон	656.0	397.4	1520.8
11	Ацетонитрил	656.3	398.5	1522.4
12	Этанол	656.4	395.8	1523.1

* Изотопные полосы $\nu_1\text{ C}^{12}\text{S}^{32}\text{S}$ и $\text{C}^{13}\text{S}^{32}\text{S}$ в жидкости соответственно 650, 57 и 644.11 см^{-1} (измерено нами), в газе 652.99 и 648.37 см^{-1} [7].

** Измерено нами по Q-ветви.

*** См. текст разд. Результаты.

Обсуждение

1. Набор растворителей в табл. 1 включает разнообразные соединения от неполярных, наиболее «инертных» перфтор- и насыщенных углеводородов, до сильно полярных оснований и ассоциированных жидкостей, охватывая широкий диапазон значений ϵ ($2\text{--}80$) и n ($1.33\text{--}1.78$). Сдвиги частот ν_3 во всех этих жидкостях невелики, составляя максимум $23\text{ (CS}_2\text{)}$, 28 (OCS) , $18\text{ (CO}_2\text{)}$ и $8\text{ см}^{-1}\text{ (N}_2\text{O)}$, или 1.5 , 1.3 , 0.8 и 0.3% соответственно.

Известно [24], что полосы ν_{CO} и других валентных колебаний смещаются в растворах симбатно, причем их сдвиги удовлетворительно описывает соотношение

$$\Delta\nu_i/\nu_i = a_i G_R \quad (1)$$

¹ Отчетливее это наблюдалось в кюветах КВг (в отличие от CsJ) и при малом поглощении. В растворах нет такого расхождения максимума ν_2 с разностью частот ν_1 и ($\nu_1 \leftarrow \nu_2$).

² Увеличенная на два порядка интенсивность разностной полосы — в 20 раз большая, чем у суммарной полосы ($\nu_2 + \nu_2$)= 1040 см^{-1} — объясняется Ферми-резонансом ($\nu_1 \leftarrow \nu_2$) с «горячей» полосой ($2\nu_2 \leftarrow \nu_2$).

с одним параметром растворителя G ; судя по данным [24], корреляция (1) более пригодна для сильных ИК полос. Исследуемые полосы ν_3 относятся к строго валентным колебаниям сходной формы и имеют сходную, очень высокую «абсолютную» интенсивность $A = (4-6) \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ [10]. Однако их сдвиги в растворах определенно не подчиняются соотношению (1), показывая, что валентная форма колебаний и высокая интенсивность не являются достаточным условием справедливости (1).

Сдвиги ν_3 в одном растворителе не коррелируют ни между собой (кроме пары CS_2 , OCS), ни со сдвигами ν_{CO} , вплоть до разных знаков $\Delta\nu_3$: частота $\nu_3 \text{N}_2\text{O}$ (в противоположность остальным) повышается в некоторых из полярных жидкостей и в диоксане (а еще более — на 12 см^{-1} — в азотной матрице [25]). Редкое для валентных колебаний повышение частоты в жидкости наблюдали еще в двух известных нам случаях [26, 27]. В одном из них — для $\nu_{\text{NO}} = 1800 \text{ см}^{-1}$ молекулы NOCl — повышение особенно велико, составляя 14, 36, 59, 74 и 81 см^{-1} в CCl_4 , бензоле, диоксане, ацетонитриле и нитрометане [26]. Видно, что в тех жидкостях, где сильно повышается ν_{NO} , повышается и $\nu_3 \text{N}_2\text{O}$ (табл. 1), но в CCl_4 и в бензоле и эти частоты сдвигаются в противоположные стороны.

Непригодность (1) для $\Delta\nu_3$ означает, что эти сдвиги невозможно описать, в частности какой-либо функцией $G(n, \epsilon)$ диэлектрических свойств, фигурирующей в теориях «внутреннего поля». Последние неудовлетворительны даже для монотонных сдвигов ν_3 одной молекулы — CO_2 [15], CS_2 [14], а противоположность знаков $\Delta\nu_3$ уже качественно противоречит теории. Сказанное относится и к полосам ν_2 , которые у CS_2 сдвигаются в разные стороны от газа (табл. 1), а у CO_2 [15] и N_2O [16] — только вниз. Как видно, малые смещения частот ν_3 (и ν_2) в разбавленных растворах не согласуются с простыми моделями общего влияния сплошной среды, а оказываются довольно специфичными для сочетаний растворитель — колебание, несмотря на сходство последних и на отсутствие «специфических» взаимодействий исследуемых соединений с растворителями. Этот несколько обескураживающий факт указывает на действие как минимум двух существенно разных факторов, соответствующих разным знакам $\Delta\nu$. Вместо (1), видимо, требуется двухпараметрическое соотношение $\Delta\nu_i/\nu_i = a_i G_k + b_i H_k$, для оценки которого недостаточно одних результатов данной работы.

Все основные частоты CS_2 меняются, как и ожидается, по-разному. Частота ν_1 также понижается в жидкой фазе, но в меньшей степени, чем ν_3 (на ≤ 0.5), и почти постоянна, так что сдвиг не выходит за пределы $2 \pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ во всех жидкостях, кроме иодистого метилена (3.6 см^{-1}). Вследствие Ферми-резонанса частота ν_1 должна отчасти следовать за сильнее смещающимся обертоном ($2\nu_2$), но, как показал расчет, эта связь частот в 5—10 раз меньше наблюдаемых сдвигов ν_1 , достигая максимум 0.5 см^{-1} в иодистом метиле. Частота ν_2 в отличие от ν_3 и ν_1 сдвигается в разные стороны — до 1.2% вниз и 0.8% вверх, что в целом превышает относительное изменение ν_3 (1.5%).

2. Симметризованная ширина полос ν_3 ($3.5-35 \text{ см}^{-1}$) существенно зависит от растворителя, меняясь в исследованных растворах в пределах: 7—18 (N_2O), 4—20 (CO_2), 9—27 (OCS) и $3.5-15$ и 35 см^{-1} (CS_2 , растворы и чистая жидкость). Общей зависимости ширины полосы от параметра среды нет, поскольку изменения несимбатны, максимальная (минимальная) γ_3 для каждой молекулы наблюдается в разных жидкостях. В группе неполярных жидкостей № 1—9, где полосы ν_3 сужаются в порядке роста моментов инерции, видимо, существенно или доминирует (для легких молекул N_2O и CO_2) диффузионно-вращательное уширение; это было показано, в частности, исследованием контуров полос N_2O [16]. В углеводородах № 2—6 примечательно существенное (в 2—3 раза) сужение всех полос с ростом молекулярного веса растворителей и близость отношения $\gamma_3 : \gamma_2 = 1.9 \pm 0.2$ к теоретическому «вращательному» значению 2 (в прочих средах оно ближе к единице).

В остальных жидкостях картина становится совершенно иной: полосы тяжелых молекул сильно уширяются (особенно в высоко полярных жидкостях), а полосы легких молекул меняются в меньшей мере и в разные стороны; например, в диметилсульфоксиде по сравнению с углеводородами $C_6—C_8$ полоса ν_3 уширяется в 2—2.5 раза (CS_2 , OCS), не меняется (N_2O) и сужается в 2.5 раза (CO_2). Последовательность γ_3 становится противоположной вращательной, показывая, что, помимо случая легких молекул в неполярных средах, броуновское вращение не определяет ширину полос. Вероятно, что в большинстве исследованных случаев доминирующий вклад вносит динамическое взаимодействие молекулы с ее окружением (хотя с этих позиций не очевидна причина узости поляризованной полосы $KP \nu_1$).

Между уширением и смещением полос ν_3 нет простой взаимозависимости: для разных молекул последовательности растворителей по частоте и по ширине полос ν_3 совершенно различны. Так, ширины полос разнятся втрое при почти равных сдвигах частот (CS_2 , № 9 и 12) и, напротив, почти равны при крайних сдвигах (OCS , № 2 и 15), близки к максимальной при отсутствии сдвига (N_2O , № 28) и, напротив, минимальны при максимальном сдвиге (CO_2 , № 15). Представляется, что причина уширения, как и смещения полос в растворах неоднородна, а механизмы этих двух явлений существенно различны.

Ширины полос ортогональных колебаний ν_3 и ν_2 CS_2 в отличие от сдвигов их частот меняются симбатно. Этот неожиданный параллелизм $\gamma_3 \approx \gamma_2 + 2 (\pm 1) \text{ см}^{-1}$ прослеживается при пятикратном изменении γ от 3 до 15 см^{-1} во всей разнообразной гамме растворителей, правда, с большим отклонением для диоксиметана.

Весьма узкая в жидком CS_2 полоса $KP \nu_1$ остается таковой и в растворах, так что абсолютные вариации γ_1 не идут в сравнение с изменениями ИК полос. Весьма возможно, что ширина ν_1 преимущественно не «собственная», а «заимствована» у более широкого обертона ($2\nu_2$) посредством Ферми-резонанса (в противоположность сдвигам $\Delta \nu_1$).

3. Намного большее, чем в растворах, уширение до 35 см^{-1} в чистой жидкости сильной полосы ν_3 CS_2 , несомненно, обусловлено резонансом колебаний ν_3 соседних молекул. Доказательством служит тот факт, что выведенная из резонанса аналогичная полоса ν_3 примесных изотопных молекул $^{13}CS_2$ (1%) в той же жидкости не испытывает подобного уширения. Она сохраняет впятеро меньшую ширину, обычную для растворов CS_2 в неполярных жидкостях, где ширины и формы обеих полос ν_3 и ν_2 идентичны. С другой стороны, рассматриваемое уширение в жидкости наблюдается на всех включающих ν_3 составных частотах, в частности на слабых разностных полосах (рис. 2), что исключает возможность существенных оптических эффектов сильной дисперсии в области полосы ν_3 (равно как и возможность считать дисперсию причиной уширения, см. ниже).

Резонансное уширение наблюдается только на полосах очень интенсивного в поглощении колебания ν_3 ($A=5.8 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{моль}^{-1}$ [11, 23]). Для менее интенсивного (в 100 раз слабее) колебания ν_2 оно уже не заметно и не может превышать $\sim 2 \text{ см}^{-1}$, а для неактивного в поглощении колебания ν_1 — заведомо меньше 0.2 см^{-1} . Отсюда следует, что наибольший вклад во взаимодействие вносит диполь-дипольная связь соседних осцилляторов. Эта связь рассматривалась классически [28] и, вероятно, может трактоваться как подобие давидовского расщепления, достигающего 53 см^{-1} на полосе ν_3 кристаллического CS_2 [29].

Трудности, возникающие при сильном поглощении на полосах ν_3 и ν_2 жидкого CS_2 , мы обошли двумя путями. Первый путь использования разностных полос устраняет только оптические (инструментальные) явления — селективное отражение, дефекты тонкого слоя и др. Он целиком сохраняет спектральные (физические) особенности, присущие сильным колебательным полосам жидкости, поскольку симметрия основных и разностных переходов идентична в силу идентичной симметрии основ-

ного уровня и уровня ν_1 , а собственная ширина последнего пренебрежимо мала. Действительно, форма разностных полос копирует форму основных в пределах надежности их наблюдения. К заметным оптическим проявлениям сильного поглощения мы относим понижение на $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ и на $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$ положения наблюдаемых максимумов полос ν_3 и ν_2 по сравнению с тем, что следует из разностных полос; расхождение составляет в обоих случаях 0.1–0.2 от ширины полосы.

Второй путь — изотопное разбавление, уже заготовленное естественной примесью $^{13}\text{CS}_2$, — устраняет физическую причину аномального уширения сильной полосы ν_3 . При одинаковых взаимодействиях всех молекул жидкости у примесных молекул «выключен» резонанс колебаний, и наблюдаемая узкая полоса точно дает невозмущенную частоту колебания ν_3 , которая вследствие равной симметрии молекул и единственности колебания в своем классе однозначно связана с эквивалентной ей невозмущенной частотой ν'_3 . Таким образом, находится по существу прямая экспериментальная, но на порядок более точная фундаментальная частота ν_3 в жидком CS_2 .

4. Измеренные спектры и частоты CS_2 несовместимы с так называемыми [30] «истинными спектрами поглощения молекулы в конденсированной среде» или «универсальным влиянием эффективного (внутреннего) поля». Согласно расчетам [31], различие «собственной» (истинной) частоты ν_3 молекул CS_2 в жидком состоянии равной 1530 см^{-1} от наблюдаемой, которая на 20 см^{-1} меньше, обусловлено исключительно дисперсией эффективного поля световой волны в области сильной полосы ν_3 . Дисперсия заведомо мала на слабой полосе ($\nu_3 \leftarrow \nu_1$), однако следующая из нее по принципу Ритца частота 1511 см^{-1} равна наблюдаемой частоте сильной полосы ν_3 и отличается от якобы «истинной» частоты ровно на величину «коррекции» 20 см^{-1} . Точно к тому же результату ведет и совсем иной путь — наблюдение однозначно связанной с ν_3 слабой изотопной полосы ν'_3 . Таким образом, «коррекция» спектра по [30], поскольку она существенно зависит от интенсивности поглощения (пути перехода), неизбежно противоречит комбинационному принципу Ритца (принципу сохранения энергии) и изотопическому соотношению (механике колебаний), а также правилам отбора (симметрии). Случай сероуглерода, разумеется, не особенный и не единственный; сказанное равно относится к опубликованным «истинным» частотам других веществ и уже отмечалось ранее (Симпозиум по межмолекулярным взаимодействиям, Ленинград, 1970 г.). Нарушающие принципы спектроскопии «истинные спектры», очевидно, не могут иметь приписываемого им физического смысла и не принимаются нами во внимание.

Литература

- [1] Г. Герпберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [2] B. P. Stoicheff. Can. J. Phys., 36, 218, 1958.
- [3] D. F. Smith, T. Chao, J. Lin, J. Overend. Spectrochim. Acta, 27A, 1979, 1971.
- [4] D. F. Smith, J. Overend. Spectrochim. Acta, 26A, 2269, 1970.
- [5] D. F. Smith, J. Overend. J. Chem. Phys., 54, 3623, 1971.
- [6] Y. Morino, T. Nakagawa. J. Molec. Spectr., 26, 496, 1968.
- [7] E. K. Plyler, L. R. Blaine, E. D. Tidwell. J. Res. Nat. Bur. Std. U. S., 55, 183, 1955.
- [8] J. Pliva. J. Molec. Spectr., 27, 461, 1968.
- [9] А. В. Иогансен. Тез. докл. на XVIII Всес. съезде по спектр. (Молек. спектр.), 107. Минск, 1971.
- [10] А. В. Иогансен, Э. В. Броун, Г. Д. Литовченко. Опт. и спектр., 18, 38, 1965.
- [11] А. В. Иогансен, Н. М. Грушина. Опт. и спектр., 40, 186, 1976.
- [12] J. G. David, H. E. Hallam. Spectrochim. Acta, 23A, 593, 1967.
- [13] A. M. Bize, J. Soussen, M. Jacob, J. Vincent-Geisse, D. Legay, J. P. Perchard. Canad. J. Chem., 50, 217, 1972.
- [14] D. B. Cunliffe-Jones. Spectrochim. Acta, 25A, 779, 1969.
- [15] C. Heald, H. W. Thompson. Proc. Roy. Soc. (London), A-269, 89, 1962.

- [16] J. Vincent-Geisse, J. Soussen-Jacob, N. T. Tai, D. Descount. *Can. J. Chem.*, **48**, 3918, 1970.
- [17] А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. *Органические растворители*. ИЛ, М., 1958.
- [18] Ф. М. Раппопорт, А. И. Ильинская. *Лабораторные методы получения чистых газов*. «Химия», М., 1963.
- [19] Tables of wavenumbers for the calibration of infra-red spectrometers. IUPAC, Butterworth, London, 1961.
- [20] J. Jacob, J. P. Benaich. *J. Chim. phys. et phys.-chim. biol.*, **64**, 1282, 1967.
- [21] Ю. Е. Забиякин, Г. Н. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **26**, 75, 1969.
- [22] E. K. Plyler, C. J. Humphreys. *J. Res. Nat. Bur. Std. US*, **39**, 59, 1947.
- [23] D. W. Barnes, P. H. Schatz. *J. Chem. Phys.*, **38**, 2662, 1963.
- [24] A. Allerhand, P. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 371, 1963.
- [25] D. F. Smith, J. Overend, R. C. Spiker, L. Andrews. *Spectrochim. Acta*, **28A**, 87, 1972.
- [26] Л. Беллами. *Инфракрасные спектры сложных молекул*, 538. ИЛ, М., 1963.
- [27] A. Ohno, D. J. Grosse, R. E. Davis. *Tetrahedron Lett.*, 959, 1968.
- [28] J. Vincent-Geisse. *Spectrochim. Acta*, **24A**, 1, 1968.
- [29] H. Yamada, W. B. Person. *J. Chem. Phys.*, **40**, 309, 1964.
- [30] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. *Опт. и спектр.*, **14**, 476, 634, 745, 1963.
- [31] С. Х. Аюпян, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **36**, 322, 1974.

Поступило в Редакцию 5 августа 1977 г.