

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ
И ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС
В ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛ***О. П. Гириш и Н. Г. Бахшиев***ВВЕДЕНИЕ**

Вопрос о влиянии растворителя на спектральные характеристики молекул растворенного вещества имеет первостепенное значение для молекулярной физики, поскольку в большинстве случаев оптические и другие физические свойства молекул изучаются по необходимости в растворах. Исследуемая молекула находится при этом под воздействием окружающих молекул среды, влияние которых может привести к существенному изменению ее свойств. Наблюдаемые на опыте спектры характеризуют в этом случае уже не самую молекулу, а систему «исследуемая молекула — среда». Совершенно очевидно, что изучение этой проблемы весьма актуально как с теоретической, так и с практической точки зрения.

В рассматриваемом вопросе можно выделить две стороны. Первая из них заключается в выяснении природы и установлении основных закономерностей влияния растворителя на спектры, а вторая — в использовании этих закономерностей для определения тех или иных физических параметров изолированной молекулы в случаях, когда это невозможно непосредственным путем.

Несмотря на важность проблемы и наличие в литературе чрезвычайно большого числа работ на эту тему, вопрос все еще далек от своего решения¹⁻⁵. Более того, даже в самом подходе разных авторов к исследованию влияния растворителя имеются существенные различия.

Настоящая работа, не претендующая на полноту охвата материала, посвящена попытке дать критическое рассмотрение ряда основных работ, относящихся к некоторым наметившимся в последние годы направлениям. При этом главное внимание будет уделено работам, авторы которых стремятся к обобщению совокупности экспериментальных фактов с какой-либо определенной точки зрения.

Заметим также, что мы не касаемся здесь большой группы работ, посвященных рассмотрению вопроса о влиянии растворителя на электронные спектры молекул, поскольку эти работы имеют свою специфику⁷⁻¹².

С самого начала необходимо подчеркнуть, что проблема влияния растворителя есть существенно проблема межмолекулярных взаимодействий. Уже беглое рассмотрение накопленного к настоящему времени материала показывает, что неопределенность выводов, относящихся к влиянию растворителя на спектры, обусловлена многообразием форм взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя. К ним могут относиться как различные виды классического ван-дер-ваальсовского взаимодействия (ориентационные, индукционные, дисперсионные

взаимодействия), так и физико-химические воздействия разнообразных типов (комплексобразование, водородная связь и т. д.). Исследование спектров взаимодействующих молекул является в принципе мощным средством изучения природы этих взаимодействий, однако получаемая из спектров информация является закодированной и требует расшифровки, основная задача которой должна заключаться в разделении эффектов различных типов и установлении в конечном счете количественных соотношений между ними.

Межмолекулярные взаимодействия проявляются в спектрах растворов различным образом, приводя, как известно, к следующим наиболее характерным явлениям: а) сдвигу полос; б) изменению интенсивности поглощения; в) изменению формы (полуширина, асимметрия) полос.

Сдвиг полос при переходе от паров к растворам или от одного растворителя к другому является в общем случае эффектом первого порядка, поскольку он обусловлен главным образом изменением взаимного расположения энергетических уровней молекулы, между которыми происходит квантовый переход. Остальные явления, определяемые в значительной степени влиянием среды на вероятности переходов и свойствами соответствующих возбужденных состояний, представляют собой более тонкие эффекты, поддающиеся описанию с большим трудом. Тем не менее, как будет показано ниже, авторы большинства работ, в которых делаются попытки охватить все основные стороны явления, рассматривают его, как правило, с одной точки зрения, которая и определяет ход рассуждений для всех случаев. В настоящей работе за недостатком места мы коснемся лишь двух из указанных выше вопросов, представляющих наибольший интерес, а именно влияния растворителя на положение и интенсивность полос поглощения.

Говорить о наличии в настоящее время какой-то определенной установившейся теории влияния растворителя на инфракрасные спектры вряд ли имеет смысл. Существуют ряд школ, во главе которых стоят крупные ученые и каждая из которых имеет свое мнение по этому вопросу. Все же можно с известным приближением огнестить имеющиеся в этой области работы к двум направлениям. Первое из них связано с рассмотрением коллективного влияния частиц среды на спектры растворенной молекулы и описанием его путем введения макроскопических характеристик растворителя (диэлектрическая постоянная, показатель преломления и т. п.). В работах, относящихся ко второму направлению, стремятся установить связи между воздействием растворителя на спектры растворенного вещества и микроскопическими характеристиками (физическими, физико-химическими и химическими) молекул растворителя и растворенного вещества. Здесь действие среды рассматривается как следствие взаимодействия растворенной молекулы с одной или несколькими из окружающих ее частиц. Каждая из указанных точек зрения обладает своими достоинствами и недостатками, причем возможности обоих подходов, по нашему мнению, еще далеко не исчерпаны. Более того, мы полагаем, что достаточно полное описание реальных систем может быть достигнуто только путем учета как коллективного, так и индивидуального воздействия.

1. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ ПОЛОС

Уже из общих соображений ясно, что условия, в которых исследуемая молекула, находящаяся в растворе, взаимодействует со световой волной, отличаются от условий в случае изолированной молекулы. Этот вывод непосредственно вытекает, в частности, из общих положений клас-

сической электродинамики и обусловлен необходимостью введения обобщенных параметров (диэлектрическая постоянная, показатель преломления), учитывающих влияние на исследуемую молекулу совокупности окружающих частиц как физической среды. Естественно поэтому, что в первых работах, посвященных изучению влияния растворителя на спектры растворенного вещества, делались попытки связать изменение частот с макроскопическими физическими характеристиками растворителя.

Весьма плодотворным при этом оказалось введенное Онзагером ¹³ в 1936 г. представление о реактивном поле, действующем на данную молекулу со стороны окружающих ее соседей, поляризованных этой молекулой. В 1937 г. Кирквуд ^{14, 15} на основе модели Онзагера создал простую теорию, связывающую величину относительного сдвига полос $\Delta\nu/\nu$ в спектре растворенной молекулы, аппроксимированной точечным диполем в центре сферической полости, с диэлектрической постоянной среды. Позднее этот вопрос был также рассмотрен Бауэром и Мага ¹⁶, которые учли влияние ангармоничности колебания. Полученное в ¹⁴⁻¹⁶ окончательное выражение имеет вид

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = -C \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad (1,1)$$

где C — постоянная, зависящая только от свойств исследуемой молекулы, а ν_0 — частота колебания изолированной молекулы. Простота этого соотношения и несложность его экспериментальной проверки до сих пор привлекают внимание экспериментаторов. Достаточно сказать, что почти в каждой работе авторы в той или иной степени касаются вопроса о выполнимости выражения (1,1), получившего название формулы Кирквуда — Бауэра — Мага (КБМ). Заметим, что в формуле (1,1) постоянная C является принципиально положительной величиной, т. е. смещение полос при переходе от газа к раствору должно происходить всегда в длинноволновую часть спектра.

Широкая проверка формулы (1,1) (см., например, ^{5, 17-28}) показывает, что она в большинстве случаев не согласуется с экспериментальными данными. Прежде всего это проявляется в том, что наряду с часто наблюдаемым длинноволновым смещением (красный сдвиг) имеет место и коротковолновое смещение полос (голубой сдвиг). Так, например, в то время, как частота 3282 см^{-1} валентного антисимметричного колебания ацетилена при растворении испытывает красный сдвиг, частота 729 см^{-1} деформационного колебания этой же молекулы смещается в голубую сторону ²⁷. Голубой сдвиг наблюдается также для полос 671 см^{-1} бензола, 829 см^{-1} фурфурола ²⁹, а также в целом ряде других случаев.

Наряду с вышеуказанными примерами качественного несоблюдения формулы (1,1) она, как правило, не подтверждается также и количественными данными. Так, Де-Мейн с сотрудниками ⁵, исследовав инфракрасные спектры пяти спиртов, четырех эфиров, ацетона, бензола, нитрометана, *n*-ксилола и гексана, как чистых веществ, так и в растворах в CCl_4 , не обнаружили никаких сдвигов частот, несмотря на то, что концентрация растворов менялась в очень широких пределах: от 0,19 до 24,75 моль/л, а диэлектрическая постоянная — от 2 до 34,1.

Приближенная линейная зависимость между величиной относительного сдвига и функцией от ε наблюдается иногда для неполярных растворителей (например, CS_2 , CCl_4 и т. д.) ³⁰⁻³³. Для иллюстрации на рис. 1 приведены результаты проверки формулы (1,1), заимствованные из работы ²⁶. Вместе с тем в отдельных случаях формула (1,1) неплохо описывает результаты ²¹ опыта (рис. 2). Укажем в связи с этим, что до настоящего времени в литературе ведется дискуссия о необходимости и целесообраз-

ности замены ε в формуле (1,1) на n_0^2 , где n_0 — показатель преломления растворителя (см., например, работы ^{25, 29, 30}).

Плохое согласие соотношения КБМ с опытом не является, вообще говоря, неожиданным, поскольку исходные физические предпосылки, использованные при выводе его, весьма грубы. Действительно, они совершенно не учитывают, в частности, индивидуальных свойств молекул растворителя и растворенного вещества, а также целый ряд других факторов, которые, как показывает опыт, играют существенную роль в этом явлении. Естественными поэтому были неоднократные попытки усовершенствовать теорию диэлектрического влияния среды. Так, в серии работ

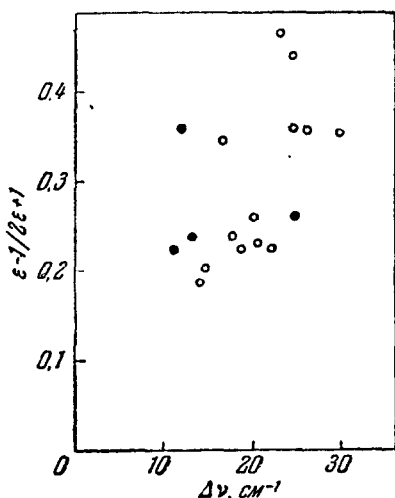


Рис. 1. Зависимость смещения основных частот С=О ацетона (○) и С—Н хлороформа (●) от функции $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$ (по ²⁸).

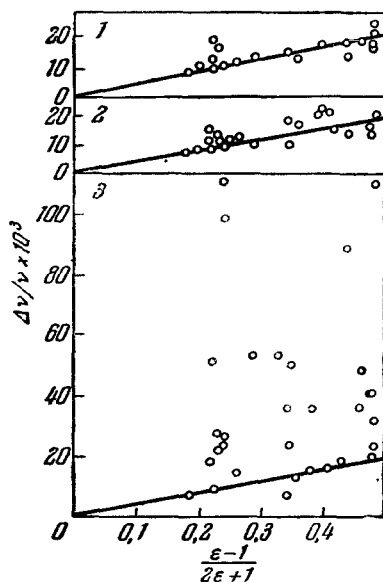


Рис. 2. Зависимость относительного смещения частот С—Cl (асимм.) *cis*-дихлорэтилена (1), С=О ацетофенона (2) и пиррола (3) в функции от $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$ (по ²¹).

Галатри с сотрудниками ³⁴⁻³⁶ были получены уточненные выражения для реактивного поля растворенной молекулы с учетом изменения в расположении частиц растворителя, вызванного дополнительным взаимодействием постоянных и индуцированных моментов молекул, а также температурой.

Окончательное выражение для относительного сдвига частот полярной молекулы в полярном растворителе, полученное Галатри ³⁶, имеет вид

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{e'}{2q'} \left\{ (e' + \gamma p) \left[\frac{2}{a^3} \frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1} + \frac{3}{5\pi} \frac{1}{a^3} \frac{p^2}{kT} \left(\frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1} \right)^2 \frac{1}{d} \right] + \right. \\ \left. + \frac{4\pi}{3} \gamma d \frac{n_0^2 + 1}{2n_0^2 + 1} \frac{pq^2}{kT} \right\}, \quad (1,2)$$

где e' , q' , p и γ — соответственно заряд, силовая постоянная, постоянный дипольный момент и константа ангармоничности осциллятора, которым аппроксимирована исследуемая молекула; a — онзагеровский радиус этой молекулы, q — постоянный дипольный момент молекул растворителя, d — число молекул растворителя в единице объема раствора. Соотношение (1,2) было использовано авторами для вычисления величины a

молекулы HCl по измеренным значениям $\Delta\nu/\nu$ в различных растворителях. Оказалось, что использованные растворители могут быть подразделены на две группы: в одних (CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ и др.) значения a близки к леннард-джонсовскому радиусу HCl (1,65 Å), а в других (ароматические углеводороды, способные к образованию ассоциатов с HCl) радиус молекулы оказывается меньшим ($a \approx 1,54$ Å).

Выражение (1,2) не было подвергнуто широкой экспериментальной проверке, которая, вообще говоря, сильно затруднена вследствие его громоздкости. Однако уже из предварительного анализа следует, что формула (1,2) также не может объяснить наблюдаемый в целом ряде случаев коротковолновый сдвиг полос поглощения.

Из группы последних работ, авторы которых разрабатывают диэлектрическую теорию влияния растворителя на инфракрасные спектры, следует остановиться на работах Пуллина³⁷⁻⁴⁰, который сделал попытку рассмотреть проблему с общей феноменологической точки зрения.

Исходя из выражения для реактивного поля, полученного Кирквудом, он предположил, что сдвиг частот в общем случае зависит от диэлектрической постоянной ϵ и показателя преломления n_0 растворителя, а также от молярного объема V растворителя и растворенного вещества, неявно входящего в выражение для радиуса полости Онзагера^{13, 41}. Пуллин подразделил влияние растворителя на следующие три части.

1) «Эффект дисторсии», обусловленный статическим изменением конфигурации исследуемой молекулы при помещении ее в диэлектрическую среду вследствие действия на нее реактивного поля. Этот эффект, как показано в⁷, должен зависеть от ϵ и может в общем случае (в зависимости от свойств растворенной молекулы) приводить как к повышению, так и к понижению частот при растворении.

2) «Эффект интенсивности», связанный с поляризацией среды дипольным моментом перехода (т. е. проявляющийся только при наложении светового поля) и пропорциональный интенсивности полосы. Этот эффект, определяемый квадратом показателя преломления среды, всегда приводит к понижению частоты и получил в мировой литературе название общего красного сдвига (general red shift)⁴².

3) «Эффект обертон», обусловленный необходимостью учитывать ангармоничность колебания, зависимость от n_0^2 и могущий приводить (так же, как и «эффект дисторсии») либо к понижению, либо к повышению частот. Этот эффект, как правило, относительно мал.

Таким образом, в целом сдвиг частот при переходе от паров к растворам определяется выражением

$$\Delta\nu = Bf(n_0^2, V) + C\{f(\epsilon, V) - f(n_0^2, V)\}, \quad (1,3)$$

где B и C — постоянные, зависящие от свойств молекул растворенного вещества, а вид универсальной функции $f(x, V)$ неизвестен.

На основе представлений Онзагера Пуллин предлагает следующий вид функции $f(x, V)$:

$$f(x, V) = \left(\frac{x-1}{2x+1} \right) \frac{1}{V}, \quad (1,4)$$

где $x = \epsilon$ или n_0^2 , а V — характеристика размеров полости Онзагера^{13, 41, 43}.

При сопоставлении выражения (1,3) с экспериментальными данными по смещению частот валентного колебания карбонильной группы и антисимметричного колебаний $\text{C} - \text{C} - \text{C}$ молекулы ацетона в 34 различных растворителях Пуллин⁴⁰ для лучшего согласия теории с опытом приписывал величине V значения: единицы молярного объема растворителя, среднего арифметического из молярных объемов растворителя и раство-

ренного вещества, их среднего геометрического и др. Лучшее согласие формулы (1,3) с экспериментом было получено в случае, когда $V = R$, где R — радиус сферы, численно равный молярному объему растворителя.

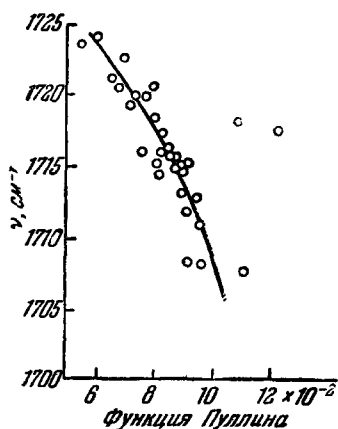


Рис. 3. Зависимость частоты валентного колебания $C=O$ ацетона от функции Пуллина (по⁴⁰).

Дальнейшие попытки улучшить согласие между теорией и опытом привели Пуллина к необходимости варьировать также отношение постоянных B/C в широких пределах. Окончательные результаты такого сопоставления для указанной выше полосы ацетона показаны на рис. 3, заимствованном из работы⁴⁰. Видно, что в результате сделанных автором многочисленных и в значительной степени искусственных построений ему удалось лишь описать явление с помощью некоторой монотонной кривой. При этом ввиду произвольного варьирования значений входящих в (1,3) постоянных физический смысл этого выражения оказался в значительной степени утраченным.

Попытку применить общие квантовомеханические представления при рассмотрении вопроса о влиянии растворителя на спектры предпринял Хирота⁴⁵. Пользуясь моделью Онзагера, он получил выражения для оператора энергии взаимодействия растворенной молекулы со средой и с помощью теории возмущений нашел, что относительное уменьшение частоты при переходе от газа к раствору может быть выражено следующей формулой:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{C}{a^3} \frac{e^2}{4\pi m \nu^2}, \quad (1,5)$$

где

$$C = \frac{(n^2 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + n^2)}, \quad (1,6)$$

а смысл остальных величин, входящих в (1,5), ясен из предыдущего. Аналогичное выражение было получено Хирота ранее классическим путем⁴⁴. При интерпретации экспериментальных данных величина a выбиралась с точки зрения лучшего согласия теории и опыта. Оказалось, что полученные таким путем значения a значительно меньше, чем радиусы молекул, определенные по плотности жидкости с помощью формулы

$$a_0 = \left(\frac{3M}{4\pi N d} \right)^{1/3}.$$

Более общий и последовательный подход к проблеме влияния растворителя на инфракрасные спектры молекул содержится в работах Бэкингема⁴⁶⁻⁴⁸, представляющих, на наш взгляд, связующее звено между двумя вышеуказанными подходами, поскольку результаты этих работ, как будет ясно из дальнейшего, могут быть использованы для объяснения явления с точки зрения как универсальных, так и специфических взаимодействий.

Бэкингом рассматривает влияние молекул растворителя на молекулы растворенного вещества, используя самые общие квантовомеханические представления. Теория развита для двухатомной молекулы (осциллятора), но, как показано в⁴⁷, может быть обобщена также и на случай многоатомной молекулы. Остановимся коротко на основных физических предположениях этой теории и методе рассмотрения.

Гамильтониан двухатомной молекулы в газообразном состоянии может быть представлен в виде

$$H = H_0 + H_a, \quad (1,7)$$

где H_0 — оператор гармонического осциллятора, а оператор H_a учитывает ангармонизм колебаний. При помещении молекулы в раствор она вступает во взаимодействие с окружающими частицами, причем энергия их взаимодействия u зависит от конфигурации окружающих молекул. Если предположить, что величина u может быть представлена в виде ряда по степеням относительного смещения ядер исследуемой молекулы из положения равновесия, то после усреднения по всем конфигурациям молекул растворителя будет

$$u = u(\xi) = u_0 + u'\xi + \frac{1}{2}u''\xi^2 + \dots,$$

где

$$\xi = \frac{r - r_e}{r_e}.$$

Таким образом, для раствора

$$H = H_0 + H_a + u. \quad (1,7a)$$

Два последних члена можно, как показывает в большинстве случаев эксперимент, рассматривать как возмущение. Пользуясь формулами теории возмущений первого и второго порядков, нетрудно найти смещение энергетических уровней молекулы при растворении, а следовательно, и сдвиг частот. Соответствующее выражение, полученное Бэкингом⁴⁶, имеет вид

$$\frac{\Delta\omega_{m,n}}{\omega_{m,n}} = \frac{B_e}{hc\omega_e^3} \left(\bar{u}'' - 3 \frac{A}{\omega_e} \bar{u}' \right), \quad (1,8)$$

где \bar{u}' и \bar{u}'' — значения производных от u по ξ , усредненные по всем конфигурациям молекул растворителя, A/ω_e — постоянная ангармоничности, а B_e — вращательная постоянная. Уже из этого выражения, полученного без каких-либо специальных предположений о природе поглощающего свет центра и характера его взаимодействия со средой, следует ряд определенных выводов. В частности, величина относительного сдвига должна быть одинаковой как для основной частоты, так и для обертонов^{*)}.

Кроме того, поскольку значения параметров B_e/ω_e^3 , \bar{u}'' , \bar{u}' и A/ω_e не зависят от масс атомов, величина $\Delta\omega/\omega$ должна быть постоянной в случае изотопического замещения. Следует заметить, что оба указанных вывода подтверждаются на опыте (в частности, на примере полос НС и DC, а также ОН и ОD^{46, 48, 15, 51, 52}).

Для получения конкретных выражений, связывающих величину относительного сдвига $\Delta\omega/\omega$ с физическими характеристиками растворителя и молекулы растворенного вещества, необходимо, очевидно, определить вид u как функцию от конфигурации окружающих частиц и параметров исследуемой молекулы. При этом, естественно, использовать разнообразные модели, которые могут описывать межмолекулярные взаимодействия как универсального, так и специфического типа.

Рассмотрим для примера вопрос о влиянии на спектры универсальных эффектов, проявляющихся в зависимости положения полос от объемных физических характеристик растворителя. В общем случае реактивное поле R , действующее на исследуемую молекулу в растворе и обусловленное

*) Заметим, что аналогичный вывод был сделан ранее Чулаповской⁴⁹, рассматривавшей случай взаимодействия двух двухатомных молекул.

влиянием молекулы самой на себя посредством окружающей среды, пропорционально ее дипольному моменту μ , т. е.

$$R = g\mu, \quad (1,9)$$

где коэффициент пропорциональности g , зависящий от свойств среды и растворенной частицы, определяется выбранной моделью. Если энергию u представить как потенциальную энергию диполя в поле R , т. е. в поле совокупности других диполей, поляризованных рассматриваемым, то соответствующее выражение для величины u' примет (после усреднения по всем конфигурациям) следующий вид:

$$u' = u'_0 - \frac{g}{2(1 - g\alpha_e)} \left[2\mu_e \mu' + \frac{g\alpha'_e}{1 - g\alpha_e} \mu_e^2 \right], \quad (1,10)$$

где α — поляризуемость, α' — ее производная, μ' — производная дипольного момента.

Аналогичным путем может быть получено и выражение для u'' . Нетрудно видеть, что в общем случае величина относительного сдвига должна зависеть как от свойств растворителя, так и от конкретных микрохарактеристик молекул растворенного вещества (дипольного момента, поляризуемости и т. д.).

Подставив значения u' и u'' в формулу (1,8) и сгруппировав члены при разных g , получим

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = C_0 + C_1 g + C_2 g^2 + \dots \quad (1,11)$$

Если воспользоваться моделью Онзагера (см. ⁴³), согласно которой

$$g = \frac{2(\epsilon - 1)}{n^2(2\epsilon + 1)},$$

то

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = B_0 + B_1 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + B_2 \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right)^2 + \dots \quad (1,12)$$

В случае полярных растворителей приходится вводить в рассмотрение два значения g : g_e и g_n , соответствующие постоянному и осциллирующему (наведенному световой волной) дипольным моментам молекулы. При этом

$$R = g_e \mu_e + g_n \mu_n, \quad (1,13)$$

где первый и второй члены отвечают статическим и динамическим эффектам (n — показатель преломления растворителя) ^{8, 9, 12, 42}. В этом случае выражение (1,12) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\omega}{\omega} = & B_{00} + B_{10} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right) + B_{20} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \right)^2 + \\ & + B_{01} \left(\frac{n_0^2 - 1}{2n_0^2 + 1} \right) + B_{11} \frac{(\epsilon - 1)(n_0^2 - 1)}{(2\epsilon + 1)(2n_0^2 + 1)} + \dots \end{aligned} \quad (1,14)$$

Ясно, что с помощью формул (1,12) и (1,14) значительно легче описать экспериментальные данные, чем с помощью выражений (1,1) и (1,3), если постоянные B являются произвольными. Однако именно в формулах (1,12) и (1,14) эти постоянные связаны определенным образом с конкретными микрохарактеристиками растворенной молекулы, что устраняет произвол в их толковании и вместе с тем дает возможность сделать на основании анализа результатов опыта ряд важных и интересных физических обоснованных выводов.

Совершенно аналогичным путем, исходя из соотношения (1,8), может быть рассмотрен вопрос о влиянии на спектры специфических взаимодействий. Так, рассматривая случай взаимодействия двухатомной молекулы с молекулой растворителя посредством образования водородной связи, Бэкингом показан, что в зависимости от условий меняются величины и знаки параметров u' и u'' , а это, в свою очередь, может проявляться либо в длинноволновом, либо в коротковолновом сдвиге полос. Эти выводы нашли подтверждение в результатах работ ^{53, 54}.

Весьма интересен также полученный Бэкингом ⁴⁷ общий результат, согласно которому в случае линейных симметричных трехатомных молекул в любом растворителе должны выполняться определенные соотношения между величинами и направлениями сдвигов полос, соответствующих различным типам колебаний. Так, например, в случае молекулы CO_2 полосы, соответствующие валентным колебаниям, должны смещаться в длинноволновую сторону, тогда как полоса деформационного колебания — в коротковолновую.

Таким образом, отличительной чертой метода Бэкинга по сравнению с рассмотренными выше является перенесение центра тяжести вопроса на отыскание вида потенциальной функции u , характеризующей взаимодействие исследуемой молекулы с окружением. Естественно, что чем правильнее аппроксимирована функция u , т. е. чем лучше выбранная физическая модель (независимо от того, какой вид взаимодействий — универсальные или специфические — она описывает) отражает реальную картину, тем точнее полученные теоретические соотношения должны удовлетворять экспериментальным данным. Следует заметить, что особый интерес подход Бэкинга имеет именно для проблемы специфических взаимодействий, которые в отличие от универсальных не поддаются (по крайней мере в настоящее время) описанию в общей форме, но для которых легче построить конкретную модель, справедливую для данного случая.

Обратимся теперь к рассмотрению работ, относящихся к другому направлению, авторы которых, рассматривая вопрос о влиянии межмолекулярных взаимодействий на спектры, считают, что эта проблема принципиально не может быть разрешена на базе учета только эффектов универсального характера. По их мнению, следует подходить особо к каждому конкретному случаю, анализируя микровоздействия различных типов (образование ассоциатов, комплексов, водородных связей и т. д.) между рассматриваемой молекулой и ее ближайшими соседями. Однако, поскольку общий диэлектрический эффект в той или иной степени имеет место всегда, возникает вопрос о необходимости разделения эффектов универсального и специфического характера.

В связи с этим представляет интерес серия работ Беллами с сотрудниками ^{3, 55-64}, предложившими метод обработки экспериментальных данных, позволяющий в какой-то степени решить эту задачу. Сущность метода заключается в следующем. Значения относительных сдвигов $\Delta\nu/\nu$ какой-либо колебательной частоты (например, $\text{X} - \text{H}$) исследуемой молекулы в широком наборе растворителей представляются в виде функции величины относительных смещений частоты аналогичного хромофора ($\text{Y} - \text{H}$) некоторой другой молекулы, выбранной в качестве эталонной, в том же ряду растворителей. Дальнейшая задача состоит в анализе получающихся зависимостей, которые дают возможность в принципе сделать довольно общие выводы о характере влияния растворителя на молекулу. По мнению Беллами, если величина относительного сдвига определяется исключительно объемными свойствами растворителя (например, диэлектрической постоянной), то указанная зависимость должна

представлять собой прямую линию, проходящую через начало координат и составляющую с осями угол 45° . В том случае, если имеет место общность механизма действия растворителя на исследуемую и эталонную молекулы, но величина сдвига зависит от свойств растворенной молекулы, получаемые прямые линии могут иметь различный наклон. Наконец, если зависимость не прямолинейна, то природа влияния среды на свойства эталонной и исследуемой молекул является различной. При этом наличие зависимости величины сдвига от свойств исследуемой молекулы служит, с точки зрения Беллами, признаком существования специфических взаимодействий.

Изложенный выше метод был применен Беллами для анализа большой совокупности экспериментальных данных, относящихся к зависимости от растворителя характеристических частот разнообразных молекул.

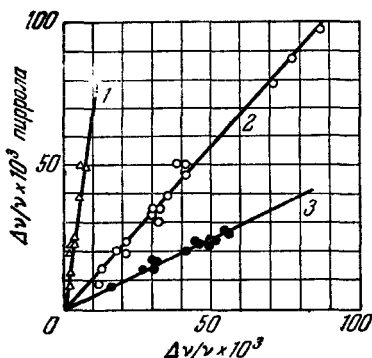


Рис. 4. Результаты обработки экспериментальных данных по относительному смещению частот валентных колебаний групп X—H в молекулах $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (1), H_2O (2) и HBr (3) по Беллами³.

Эталонное вещество — пиррол.

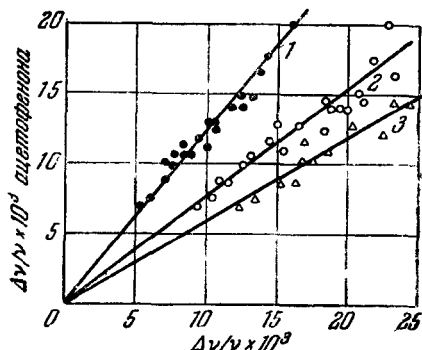


Рис. 5. Результаты обработки экспериментальных данных по относительному смещению частот валентного колебания $\text{C}=\text{O}$ в молекулах бензофенона (1), циклогексанона (2) и диметилформамида (3) по Беллами³.

Эталонное вещество — ацетофенон.

Выбор для исследования характеристических частот обусловлен стремлением к возможно более простому физическому описанию явления, поскольку в этом случае (так же, как для двухатомных молекул) действие растворителя на хромофорную группу может быть с достаточным основанием представлено, в частности, как взаимодействие диполей. В качестве примера на рис. 4 и 5 приведены характерные графики, полученные в работе³ с помощью описанного способа, для валентных колебаний X—H и $\text{C}=\text{O}$. Нетрудно видеть, что, во-первых, зависимости являются прямолинейными и, во-вторых, прямые имеют различный наклон. При этом последовательность расположения растворителей по относительной силе их действия на полосы колебаний X—H может существенно отличаться от соответствующей последовательности для колебаний $\text{C}=\text{O}$. Например, в то время как эфир оказывает весьма сильное влияние на частоты колебаний групп X—H, он слабо действует на частоты групп $\text{C}=\text{O}$. Обратная картина имеет место в случае хлороформа.

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что преобладающую роль во влиянии растворителя на инфракрасные частоты растворенных молекул играют не диэлектрические эффекты, а взаимодействия специфического характера. По мнению Беллами, эти специфические взаимодействия выражаются в образовании ассоциатов растворенной молекулы с молекулами растворителя, природа которых может

быть различной. Так, в случае взаимодействия хромофорных групп X — Н с неполярными молекулами растворителя (CS_2 , CCl_4 и т. д.) ассоциаты возникают вследствие действия дипольных сил, а при использовании полярных сред (спирты, вода) — за счет образования водородных связей.

Из опыта следует также, что имеет место отчетливый параллелизм между полярностью связи и чувствительностью соответствующих полос к влиянию растворителя. Иными словами, чем выше полярность связи, тем больше относительный сдвиг (см. рис. 3).

Представления Беллами могут иметь целый ряд практических применений^{63, 65}. В частности, они были использованы в работе⁶³ для отождествления частот поглощения карбонила в пиридонах. У 4-пиридона проявляются в числе прочих две частоты — 1650 и 1590 см^{-1} , которые были ранее отнесены соответственно к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$. Исследуя изменения указанных частот в 16 различных растворителях, Беллами обнаружил, что частота 1650 см^{-1} смещается очень мало, тогда как частота 1590 см^{-1} претерпевает сильные изменения. Отсюда был сделан вывод о принадлежности частоты 1590 см^{-1} к колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$, так как последняя имеет большую полярность по сравнению со связью $\text{C}=\text{C}$.

Вместе с тем следует заметить, что точка зрения Беллами представляется нам довольно односторонней, вследствие чего его выводы в ряде случаев не достаточно обоснованны. Так, например, наличие разных наклонов прямых (см. рис. 3, 4) он считает признаком образования ассоциатов, т. е. относит этот факт к проявлению специфических взаимодействий, а не объемных диэлектрических эффектов. В то же время даже из простой формулы КБМ (1,1) вытекает, что для разных молекул в общем случае следует ожидать (при обработке экспериментальных данных по методу Беллами) различного наклона прямых, поскольку значение параметра C зависит от свойств растворенной молекулы. Более того, из той же формулы (1,1) следует, что при использованном Беллами способе изображения графики на рис. 3 и 4 должны быть линейными в любом случае, т. е. линейность может быть следствием чисто диэлектрического влияния среды.

Обратимся теперь к рассмотрению работ Томпсона с сотрудниками^{1, 66-69}, трактовка которыми проблемы взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя является своеобразной и представляет существенный интерес. Томпсон изучал влияние растворителя на псевдодвухатомные молекулы, имеющие хромофорные группы (например, HCN , DCN и т. д.). Выбор таких молекул в качестве объектов исследования обусловлен стремлением вскрыть микромеханизм взаимодействия частиц в растворе, поскольку в этом случае значительно проще моделировать исследуемую систему и интерпретировать получаемые результаты. В работе⁶⁹ исследование смещений частот ν_{HC} и ν_{DC} производилось в широком наборе растворителей, существенно различающихся по своим физическим и химическим свойствам. При этом уже предварительное рассмотрение результатов опыта показало невозможность объяснить их с точки зрения только эффектов диэлектрического характера, а потребовало ввести представления о локальных специфических взаимодействиях.

Согласно Томпсону, при рассмотрении специфических взаимодействий исследуемой молекулы с молекулой растворителя в них необходимо выделить группы атомов (связей), через которые в данном конкретном случае осуществляется наиболее активное взаимодействие. Естественно поэтому, что при интерпретации экспериментальных данных с этой точки зрения логично классифицировать растворители, объединив их в группы по признаку общности указанных активных центров. В качестве меры

величины направленной активности центра Томпсон предложил использовать понятие⁷⁰ о так называемых индуктивных и резонансных факторах Тафта σ , характеризующих для молекулы растворителя R — A степень и знак влияния остатка молекулы R на электронную плотность в активном центре A.

На рис. 6—9 представлены результаты обработки экспериментальных данных по смещению полос ν_{HC} и ν_{DC} , а также $\nu_{\text{C=O}}$ в соответствии

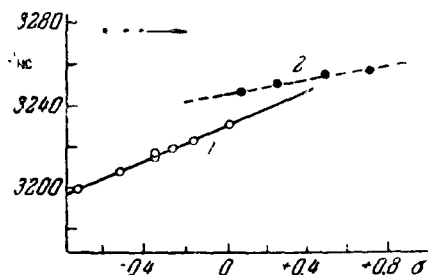


Рис. 6. Зависимость частоты колебания H—C молекулы HCN от величины σ для ароматических растворителей (по 69).
1 — углеводороды; 2 — хлорсодержащие соединения.

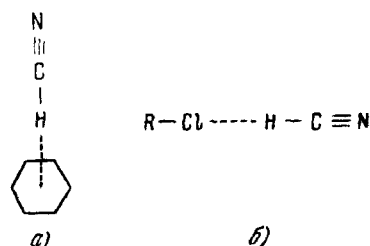


Рис. 7. Схемы взаимодействия молекул растворенного вещества и растворителя (по 69).

с изложенными выше представлениями. Из рис. 6 следует, что зависимость $\nu_{\text{HC}} = f(\sigma)$ для ароматических растворителей, не содержащих в своем составе атомов галогенов, представляет собой прямую линию (прямая 1). Следует заметить, что она получена на основе предположения, что в этом

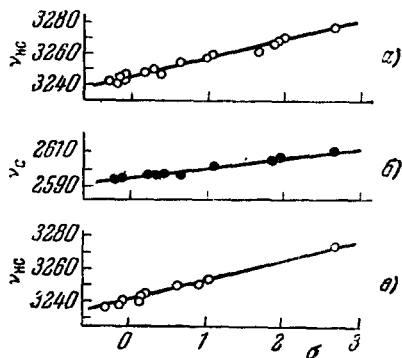


Рис. 8. Зависимость частоты колебаний H—C и D—C молекул HCN и DCN от величины σ для галогенированных растворителей (R — остаток) (по 69).
а) ν_{HC} в растворителях R — Cl; б) ν_{DC} в R — Cl; в) ν_{HC} в R — Br.

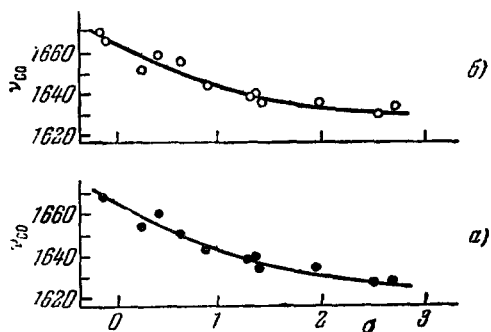


Рис. 9. Зависимость частоты колебания C=O в молекулах N,N-диэтилацетамида (а) и N-ацетилпирролидина (б) от величины σ для растворителей R—H (по 69).

случае центром взаимодействия является центр бензольного кольца (см. рис. 7, а). При переходе к галогидсодержащим ароматическим растворителям получающаяся прямолинейная зависимость имеет иной наклон (см. рис. 6, прямая 2), причем точки прямой 2 не ложатся на продолжение прямой 1. По мнению Томпсона, это может быть следствием того, что в данном случае имеет место взаимодействие растворенной молекулы еще с одним активным центром, а именно — атомом галоида. С целью проверки этого предположения те же вещества были исследованы в наборе

галогенированных алифатических растворителей. Результаты этого исследования представлены на рис. 8. Легко видеть, что и здесь наблюдаются хорошие прямолинейные зависимости. Это указывает на то, что в рассмотренных случаях активным центром является атом галоида, через который и осуществляется взаимодействие (см. рис. 7, б). Относительная сила влияния на спектры атомов галогенов убывает в ряду J, Br, Cl, F.

В целом на основании полученных данных сделан вывод, что при наличии в молекулах растворителя нескольких активных центров их взаимодействие с растворенной частицей может осуществляться различным образом. Так, например, для других нитрилов ($R'-CN$) взаимодействие с атомом водорода молекулы растворителя может иметь место через посредство атома азота растворенной молекулы, т. е. по схеме $R'-CN \dots H-R$.

Изложенный выше метод был применен Томпсоном для обработки литературных данных по зависимости от растворителя частот другого хромофора — группы $C=O$ в молекулах *N,N*-диэтилацетамида и *N*-ацетилпирролидина⁶². Результаты представлены на рис. 9 в предположении, что активным центром взаимодействия является атом Н. Легко видеть, что зависимость представляется не прямой, а монотонной кривой, кривизна которой имеет максимальное значение в области, где лежат точки, соответствующие растворителям с высокой диэлектрической постоянной. Этот результат свидетельствует, по мнению Томпсона, о том, что в рассматриваемом случае сдвиг частот определяется как специфическими взаимодействиями, так и объемным диэлектрическим эффектом. Для количественного разделения указанных эффектов Томпсон воспользовался теорией Бэкингема, записав выражение для относительного сдвига частот в виде

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C_1 + C_2 \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right) + C_3 \left(\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} \right), \quad (1,15)$$

причем предполагалось, что формула (1,15) вообще не учитывает специфических взаимодействий. Томпсон предложил произвести учет этих взаимодействий путем добавления к трехчленной формуле (1,15) члена вида $C_4\sigma$. Очевидно, что тогда величина коэффициентов C_2 и C_3 по сравнению с C_4 будет служить мерой относительной роли взаимодействий различных типов в суммарном эффекте, наблюдаемом на опыте. В качестве иллюстрации рассмотрены изменения частоты $\nu_{C=O}$ *N*-ацетилпирролидина и ацетона, а также частоты ν_{HC} молекулы HCN в различных средах и показано, что относительная роль специфических взаимодействий и объемных диэлектрических эффектов существенно зависит как от свойств растворенной молекулы, так и от растворителя. В случае соединений, имеющих в своем составе карбонильную группу, второй тип взаимодействий является, по-видимому, преобладающим, что не согласуется с выводами Беллами. Обратная картина имеет место для частоты ν_{HC} молекулы HCN в различных галогенсодержащих растворителях, в которых главную роль играют специфические взаимодействия.

В связи с изложенным следует заметить, что представления, развиваемые Томпсоном, также страдают некоторыми недостатками. В частности, а priori неясно, почему линейность зависимостей $\nu = f(\sigma)$ обусловлена наличием только специфических взаимодействий, а не может быть следствием наложения каких-либо иных эффектов. Кроме того, описание экспериментальных данных с помощью многочленной формулы с произвольно подбираемыми коэффициентами опять-таки не способствует решению основной задачи — выяснению природы межмолекулярных взаимодействий, поскольку такое описание в общем случае неоднозначно.

В целом на основании совокупности полученных результатов Томпсон делает вывод, что взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества зависят от природы молекул. При этом нельзя забывать, что область применимости соотношений типа уравнения Бэкингема ограничена, поскольку в общем случае объектами исследования являются не двухатомные молекулы.

В заключение следует упомянуть работу Норриша⁵⁰, в которой сделана попытка связать наблюдаемый сдвиг частот с вычисляемой термодинамическим путем энергией взаимодействия E_s молекулы растворенного вещества с растворителем. На примере частоты $\text{C}=\text{O}$ ацетона показано наличие линейной зависимости величины $\Delta\nu/\nu$ от E_s .

Из анализа приведенных выше точек зрения на вопрос о влиянии растворителя на положение полос инфракрасных спектров следует, что как общая теория, стремящаяся объяснить наблюдаемые факты только на основе диэлектрического влияния растворителя, так и представления, учитывающие только специфические взаимодействия, не вскрывают физической природы межмолекулярных взаимодействий, а оказываются лишь в состоянии описать явление в некоторых случаях. Однако независимо от природы этих взаимодействий изучение влияния растворителя на положение спектров и установление различных эмпирических соотношений позволяет решать целый ряд практических задач (см., например, работы⁷¹⁻⁷⁵).

2. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ПОЛОС

Если в вопросе о влиянии растворителя на положение полос в инфракрасных спектрах намечаются известные успехи, то проблема воздействия межмолекулярных сил на интенсивности спектров почти не разработана. Причина этого заключается как в бедности накопленного к настоящему времени экспериментального материала, что в значительной степени обусловлено трудностями опыта, так и в большой сложности трактовки получаемых результатов^{1, 2, 76-82}. В связи с этим следует заметить, что, как уже отмечалось выше, с одной стороны, интенсивность полос, как правило, более подвержена влиянию растворителя, чем их положение, а с другой, при теоретическом рассмотрении этого вопроса приходится прибегать к более высоким степеням приближения.

Известно, что мерой полной вероятности перехода с поглощением света между энергетическими уровнями изолированной квантовой системы служит интеграл поглощения⁸³⁻⁸⁷, определяемый экспериментально как выраженная в соответствующих единицах площадь, ограниченная спектральной кривой поглощения и осью частот *), т. е.

$$\bar{\epsilon} A_{\text{газ}} = \int \epsilon_{\nu}^{\text{газ}} d\nu = \frac{1}{N_{\text{газ}}} \int K_{\nu}^{\text{газ}} d\nu, \quad (2.1)$$

где K_{ν} — коэффициент, фигурирующий в законе Бугера и характеризующий ослабление потока радиации в результате прохождения через поглощающий объект, а N — число поглощающих частиц в единице объема. Форма же полосы, т. е. ее полуширина и величина коэффициента поглощения в максимуме, связана в первом приближении с суммарной вероятностью, учитывающей также переходы между уровнями, не сопровождаемые поглощением или излучением света.

*) В соответствии с этим мы везде ниже под термином «интенсивность полосы» будем понимать величину интегрального поглощения.

Аналогично, в случае растворов мерой интенсивности полосы является величина $A_{\text{раств}}$, определяемая как

$$A_{\text{раств}} = \int \varepsilon_v^{\text{раств}} dv = \frac{1}{N_{\text{раств}}} \int K_v^{\text{раств}} dv. \quad (2,2)$$

Заметим, что величина $\varepsilon_v^{\text{раств}}$ уже неоднозначно связана с внутренними свойствами молекулы (коэффициентами Эйнштейна), являясь экспериментальной характеристикой.

Действительно, полное количество энергии, поглощаемое в объеме $dV = q dx$ газа или раствора в единицу времени, определяется следующими выражениями:

$$dW_{\text{газ}} = B_{\text{газ}} u_{\text{газ}} h \nu_{\text{газ}} N_{\text{газ}} dV, \quad (2,3)$$

$$dW_{\text{раств}} = B_{\text{раств}} u_{\text{раств}} h \nu_{\text{раств}} N_{\text{раств}} dV, \quad (2,4)$$

где $B = \frac{8\pi^3}{3h^2} |D|^2$ — коэффициент Эйнштейна для поглощения частоты ν ($|D|$ — матричный элемент оператора дипольного момента), u — объемная плотность энергии в месте нахождения молекулы, N — число поглощающих молекул в единице объема.

С другой стороны, то же количество поглощенной энергии может быть выражено через измеряемые на опыте величины $A_{\text{газ}}$ и $A_{\text{раств}}$:

$$dW_{\text{газ}} = -A_{\text{газ}} F dx N_{\text{газ}}, \quad (2,5)$$

$$dW_{\text{раств}} = -A_{\text{раств}} F dx N_{\text{раств}}, \quad (2,6)$$

где $F = Sq$ — поток, падающий на поглощающий объект и по условиям опыта одинаковый как для газа, так и для раствора *) (S — вектор Умова, q — сечение пучка), а dx — толщина поглощающего слоя.

Из (2,3) — (2,6) следует, что

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = \frac{(\int \varepsilon_v dv)_{\text{раств}}}{(\int \varepsilon_v dv)_{\text{газ}}} = \frac{B_{\text{раств}} \nu_{\text{раств}} u_{\text{раств}}}{B_{\text{газ}} \nu_{\text{газ}} u_{\text{газ}}}, \quad (2,7)$$

т. е. отношение измеряемых на опыте интенсивностей инфракрасных полос зависит не только от собственных свойств молекулы в газе и растворе ($B_{\text{газ}}$ и $B_{\text{раств}}$), но и отношения $u_{\text{раств}}/u_{\text{газ}}$.

Из выражения (2,7) следует, что воздействие растворителя на интенсивность инфракрасных полос можно условно подразделить на два типа. Первое из них связано с тем, что при переходе молекулы из газообразного состояния в раствор изменяется величина светового поля, воздействующего на молекулу.

Действительно, принимая, что частота ν , как уже отмечалось, мало меняется при переходе от газа к раствору, перепишем (2,7), выразив $u_{\text{газ}}$ и $u_{\text{раств}}$ через напряженности соответствующих полей:

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = \frac{B_{\text{раств}}}{B_{\text{газ}}} \frac{E_{\text{эфф}}^2}{E_0^2}, \quad (2,8)$$

где E_0 — напряженность светового поля в вакууме, а $E_{\text{эфф}}$ — эффективное (внутреннее) микрополе, воздействующее в среде на рассматриваемую молекулу и являющееся суммой макроскопического среднего поля световой волны в диэлектрике $E_{\text{ср}}$ и поля окружающих поляризованных молекул растворителя. Напряженность поля $E_{\text{ср}}$ связана с величиной поля

*) При переходе к раствору объемная плотность энергии и эффективное поле, действующее на молекулу, изменяются, но эти изменения никак не регистрируются приемником радиации, реагирующим только на величину потока (ср. 10).

в вакууме E_0 общим соотношением, вытекающим из условия непрерывности вектора Умова ⁸⁸:

$$E_0^2 = n_0 E_{\text{ср}}^2, \quad (2,9)$$

где n_0 — показатель преломления растворителя. Из (2,8) и (2,9) следует, что отношение интегральных интенсивностей рассматриваемой полосы в случае раствора и газа определяется выражением

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = \frac{B_{\text{раств}}}{B_{\text{газ}}} \frac{E_{\text{эфф}}^2}{n_0 E_{\text{ср}}^2} = \frac{\gamma}{n_0} \frac{B_{\text{раств}}}{B_{\text{газ}}}. \quad (2,10)$$

Второй тип воздействия растворителя на интенсивность инфракрасных полос может быть обусловлен изменением собственных свойств молекулы, происходящим вследствие межмолекулярных взаимодействий. Это проявляется в том, что в общем случае $B_{\text{газ}} \neq B_{\text{раств}}$, т. е. возмущение молекулы растворителем приводит к изменению матричного элемента дипольного момента перехода ⁸⁹.

Естественно отнести воздействия первого типа к общему диэлектрическому эффекту (универсальное влияние), а второго — как к диэлектрическому влиянию, так и к специфическим воздействиям молекул окружения по аналогии с двумя подходами, о которых шла речь в первой главе. Очевидно, что взаимодействия диэлектрического характера с большей легкостью поддаются математическому описанию, чем специфические взаимодействия. Поэтому в большинстве опубликованных к настоящему времени работ делаются попытки рассмотреть вопрос о влиянии растворителя на интенсивности полос именно с точки зрения учета диэлектрических эффектов.

Остановимся подробнее на этой группе работ. Учет только изменения поля световой волны в среде предусматривает, очевидно, неизменность внутренних характеристик исследуемой молекулы при переходе от газа к раствору, т. е. выполнение условия $B_{\text{газ}} = B_{\text{раств}}$. В этом случае

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = \frac{\gamma}{n_0}. \quad (2,11)$$

Для определения величины γ необходимо моделировать систему, воспользовавшись для этой цели выводами теорий молекулярного строения жидкостей. Таким образом, учет влияния растворителя на интенсивность полос поглощения в этом случае сводится к отысканию величины γ , т. е., в конечном счете, к установлению правильного соотношения между полями $E_{\text{ср}}$ и $E_{\text{эфф}}$.

Первая попытка связать вид функции γ с макроскопическими характеристиками растворителя на основе теории Лорентца была предпринята Фохтом ⁹⁰ в 1901 г. Полученное им выражение имеет вид

$$\gamma = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{9}, \quad (2,12)$$

откуда согласно (2,11)

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{9n_0} \quad (2,13)$$

Позднее это же соотношение было получено в работах целого ряда авторов: Дебая ⁹¹, Чако ⁹², Куна ⁹³, Кортума ⁹⁴, Фергюссона ⁹⁵, Поло и Вильсона ⁹⁶, Ван-Кранендонка ⁹⁷ и других. Согласно (2,13) при переходе от газа к раствору величина интегрального поглощения должна возрастать, причем тем больше, чем выше показатель преломления n_0 растворителя. Заметим, что качественно этот вывод согласуется с большинством результатов опыта. В отдельных частных случаях наблюдается также

и количественное согласие (например, для полосы, соответствующей антисимметричному валентному колебанию молекулы CS_2 ⁹⁵). Вместе с тем, из выражения (2,13) следует, что относительное увеличение интегрального поглощения любого вещества, растворенного в данном растворителе, должно быть одинаковым. Этот вывод находится в резком противоречии с экспериментом, что может быть связано с недостатками модели Лорентца, которая не принимает во внимание свойств растворенной молекулы.

Более совершенной моделью, учитывающей не только свойства растворителя, но и некоторые характеристики молекул растворенного вещества, является модель, основанная на теории Онзагера — Бэтчера ^{13, 41}. Согласно Онзагеру внутреннее поле $E_{\text{эфф}}$ складывается из двух частей:

$$E_{\text{эфф}} = G + R, \quad (2,14)$$

где G — так называемое поле полости, не зависящее от свойств растворенной молекулы, а R — реактивное поле, которое, как уже отмечалось, является функцией таких параметров исследуемой частицы, как дипольный момент, поляризуемость, размер и т. д.

За последние годы появилось значительное количество работ, в которых сделаны попытки определить вид функции χ , исходя из модели Онзагера. Так, Мекке ⁹⁸ получил выражение для отношения $A_{\text{раств}}/A_{\text{газ}}$ в виде

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = \frac{1}{n_0} \left(\frac{3n_0^2}{2n_0^2 + 1} \right)^2. \quad (2,15)$$

Однако при этом он не учитывал реактивного поля R , вследствие чего в выражении (2,15) опять не нашли отражения свойства растворенной молекулы. Из формулы (2,15) вытекает, что при обычных значениях показателя преломления n_0 для жидкостей ($n_0 \approx 1,4-1,5$) эффект влияния растворителя должен быть очень малым, что, как правило, противоречит результатам опыта.

Позднее Поло и Вильсон ⁹⁶, анализируя выражение для внутреннего поля, пришли к выводу, что теории Лорентца и Онзагера приводят к одинаковому виду поправки на влияние растворителя. Однако при этом они исходили из необоснованного и неверного, по существу, положения о том, что индуцированный дипольный момент молекулы определяется не онзагеровским, а лорентцевским внутренним полем. Естественно поэтому, что в работе ⁹⁶ было получено выражение для отношения $A_{\text{раств}}/A_{\text{газ}}$ в виде (2,13).

Позднее Лау ²⁹, анализируя выражение для реактивного поля R Онзагера, получил более строгое соотношение

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = \frac{n_0^3 [n^4 (1+k^2)^2 + 4n^2 (1-k^2) + 4]^2}{\{n^4 (1+k^2)^2 + 2(n_0^2 + 1)n^2 (1-k^2) - 4n_0^2\}^2 + 16\{n_0^2 - 1\}n^2 k^2}, \quad (2,16)$$

где n и k — соответственно действительная и мнимая части комплексного «внутреннего показателя преломления» исследуемой молекулы ^{13, 43}. Это соотношение ввиду его громоздкости не поддается анализу. Для случая непоглощающей чистой жидкости ($k = 0$, $n = n_0$) выражение (2,16) сводится к формуле (2,13). Следует заметить, что в формуле (2,16), полученной Лау только путем сопоставления полей, действующих на молекулу в газовой фазе и в растворе, нашли отражение собственные свойства исследуемой молекулы, вошедшие в нее через реактивное поле R .

Первая попытка учесть воздействие межмолекулярных взаимодействий на интенсивность инфракрасных полос через их влияние на собственные свойства молекулы, т. е. на величину коэффициентов Эйнштейна,

была предпринята Хирота в уже упоминавшейся работе ⁴⁵. При этом он полагал, что отношение $A_{\text{раств}}/A_{\text{газ}}$ определяется только величиной $B_{\text{раств}}/B_{\text{газ}}$, не учитывая изменения светового поля, действующего на молекулу в газе и растворе или жидкости, т. е. фактически считая, что

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = \frac{B_{\text{раств}}}{B_{\text{газ}}} = \frac{|D_{\text{раств}}|^2}{|D_{\text{газ}}|^2}. \quad (2,17)$$

Для учета изменения величины $D_{\text{раств}}$ по сравнению с $D_{\text{газ}}$ Хирота воспользовался следующей из теории Онзагера связью между величинами постоянных дипольных моментов молекулы в вакууме $\mu_{\text{газ}}$ и в жидкости $\mu_{\text{жидк}}$ (так называемый «внутренний дипольный момент» ⁴³)

$$\mu_{\text{жидк}} = \left(\frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2} \frac{n^2 + 2}{3} \right) \mu_{\text{газ}}, \quad (2,18)$$

где ε и n — диэлектрическая постоянная и показатель преломления жидкости. Поскольку $|D| \approx \frac{\partial \mu}{\partial Q}$, где Q — колебательная координата ⁸⁰, из (2,17) и (2,18) следует

$$\frac{A_{\text{жидк}}}{A_{\text{газ}}} = \left(\frac{2\varepsilon + 1}{2\varepsilon + n^2} \frac{n^2 + 3}{3} \right)^2 = C^2, \quad (2,19)$$

причем величина C характеризует влияние среды одновременно на положение и интенсивность полос (см. формулы (1,5) и (1,6)). Не касаясь сейчас вопроса о проверке выражения (2,19) на опыте, подчеркнем, что оно применимо строго лишь для случая жидкости, т. е. среды, состоящей из молекул одного сорта.

Позднее Маллард и Стрالي ⁹⁹, Браун ¹⁰⁰ и Пирсон ¹⁰¹ попытались учесть изменение величины $|D|$ молекулы при переходе от газа к раствору, используя известное соотношение Онзагера ⁴³

$$\mu'_{\text{жидк}} = \frac{\varepsilon(n^2 + 2)}{2\varepsilon + n^2} \mu_{\text{газ}}, \quad (2,20)$$

связывающее дипольный момент $\mu_{\text{газ}}$ с так называемым «внешним моментом» молекулы $\mu'_{\text{жидк}}$ в жидкости *) ⁴³. Полагая, что эта формула справедлива и для растворов, заменяя в ней ε на n_0^2 (n_0 — показатель преломления растворителя) и учитывая отличие E_0 от $E_{\text{ср}}$ (что эквивалентно условию $\gamma = 1$ в формуле (2,10)), авторы ⁹⁹⁻¹⁰¹ пришли к выражению

$$\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} = n_0^3 \left(\frac{n^2 + 2}{2n_0^2 + n^2} \right)^2. \quad (2,21)$$

Интересно отметить, что выражение (2,21) может быть получено из (2,16) при условии $k = 0$, $n = n_0$ (непоглощающая чистая жидкость).

Браун предложил также воспользоваться для учета влияния растворителя на величину $|D|$ полуэмпирическими выражениями, связывающими $\mu_{\text{раств}}$ с $\mu_{\text{газ}}$, полученными в ряде работ ^{102, 103}. Так, например, в работе ¹⁰² приведено следующее соотношение:

$$\mu_{\text{раств}} = \left(1 + C - \frac{C}{n_0^2} \right) \mu_{\text{газ}},$$

где знак и величина постоянной C определяются геометрией растворенной молекулы.

Как уже отмечалось выше, широкое сопоставление выражений (2,13), (2,15), (2,16), (2,19) и (2,21) с опытом не производилось ввиду явного недо-

*) Внешний момент $\mu'_{\text{жидк}}$ является моментом точечного диполя $\mu_{\text{жидк}}$, помещенного в малую сферу с «внутренним показателем преломления» исследуемой молекулы n .

статка соответствующих и достаточно надежных экспериментальных данных. Однако имеющиеся в литературе попытки сравнить теорию с опытом

Таблица I

Интегральная интенсивность некоторых инфракрасных полос пропаргилового спирта в неполярных растворителях (по данным работы ¹⁰⁰)

	$A, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^2$	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	Растворитель		$A, \text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^2$	$\nu_{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	Растворитель
$\nu_{\text{O-H}}$	3900	3629	C_6H_{14}	$\nu_{\text{C-H}}$	6600	3321	C_6H_{14}
	6000	3619	CCl_4		6800	3318	CCl_4
	5900	3617	C_2Cl_4		6600	3316	C_2Cl_4
	6800	3608	CS_2		6400	3312	CS_2

Таблица II

Интегральная интенсивность полосы 780 см^{-1} нафталина (по данным работы ²⁹)

Растворитель	$A_{\text{эксп}}, \text{моль} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-2}$	$\frac{1}{n} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2$	$\frac{A_{\text{эксп}}}{\frac{1}{n} \left(\frac{n^2+2}{3} \right)^2}$	$\frac{1}{n} \left(\frac{3n^2}{2n^2+1} \right)^2$	$\frac{A_{\text{эксп}}}{\frac{1}{n} \left(\frac{3n^2}{2n^2+1} \right)^2}$
Ацетонитрил . .	6180	1,19	5200	1,03	6000
Нитрометан . .	6600	1,23	5350	1,02	6500
Циклопентан . .	6200	1,25	4950	1,02	6100
Бензол	5880	1,34	4400	1,00	5900
Сероуглерод . .	6680	1,47	4550	0,98	6800
Йодистый метилен	6650	1,61	4150	0,95	7000

позволяют сделать некоторые выводы о степени применимости этих выражений. Прежде всего из рассмотрения имеющихся работ ^{22, 29, 77-79, 95, 99-101, 106-115} следует, что ни одна из приведенных выше формул не в состоянии описать достаточно широкий круг объектов, хотя в отдельных случаях ^{95, 107} и наблюдается некоторое, чаще качественное, согласие между теорией и опытом. Для примера в табл. I и II приведены данные, заимствованные из работ ^{29, 100}, иллюстрирующие невыполнимость соотношений (2,13) и (2,15). С другой стороны, по данным работы ⁹⁹, выражение (2,21) находится в удовлетворительном согласии с опытом для ряда полос молекулы CH_2Cl_2 , а выражение (2,15) неплохо описывает экспериментальные данные по интенсивностям полосы метилформиата около 1200 см^{-1} ¹⁰⁷ (рис. 10).

Заметим, что трудность оценки пригодности этих формул для описания экспериментальных данных состоит еще и в зачастую недостаточном обоснованном их использовании. Так, например, в работе ²² формула

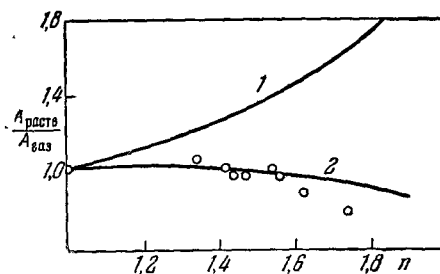


Рис. 10. Результаты сопоставления экспериментальных значений $\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}}$ для полосы 1200 см^{-1} молекулы метилформиата (точки) с теорией (сплошные линии: 1 — формула (2,13), 2 — формула (2,15)) (по ¹⁰⁷).

(2,19), применяемая, как уже отмечалось, только к чистым жидкостям, использована для обработки опытных данных по спектрам растворов.

Более общий подход, использованный Бэкингом при теоретическом исследовании влияния растворителя на сдвиг полос (см. § 1), был применен им также для анализа вопроса о зависимости интенсивности от межмолекулярных взаимодействий^{46, 48}. Согласно^{46, 116}, интегральная интенсивность инфракрасной полосы поглощения газа равна

$$(A_{\text{газ}})_{k,n} = \frac{8\pi^3}{3h} (N_k - N_n) \omega_{k,n} (k | \mu | n)^2, \quad (2,22)$$

где N_k и N_n — числа молекул на колебательных уровнях, а $(k | \mu | n) = \int \psi_k^* \mu \psi_n d\tau$ — матричный элемент дипольного момента перехода.

Для колебательных полос двухатомных молекул при предположениях, аналогичных использованным выше (см. § 1), из выражения (2,22) имеем для переходов $n \rightarrow n+1$ и $n \rightarrow n+2$

$$(A_{\text{газ}})_{n,n+1} = \frac{8\pi^3 N_n}{3h} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_e}{kT}\right) \right] (n+1) B_e (\mu')^2, \quad (2,23)$$

$$(A_{\text{газ}})_{n,n+2} = \frac{4\pi^3 N_n}{3h} \left[1 - \exp\left(-\frac{2hc\omega_e}{kT}\right) \right] (n+1)(n+2) \frac{B_e^2}{\omega_e} \left(\mu'' + \frac{A}{\omega_e} \mu' \right)^2. \quad (2,24)$$

Подобное же соотношение было получено Бэкингом также для перехода $n \rightarrow n+3$. Для нахождения выражения, определяющего интенсивность полос поглощения молекулы в растворе, Бэкингом воспользовался выводами теории Кирквуда¹¹⁷⁻¹¹⁹. При этом было получено выражение

$$(A_{\text{раств}})_{k,n} = \frac{8\pi^3}{3h} (N_k - N_n) \omega_{k,n} (k | M | n)^2. \quad (2,25)$$

Здесь M — момент малой макроскопической сферы с радиусом, существенно меньшим длины волны света, но значительно превышающим размер отдельной молекулы, причем

$$M = Dm = \frac{9n_0^2}{(n_0^2 + 2)(2n_0^2 + 1)} m, \quad (2,26)$$

где m — дипольный момент микроскопической сферы, включающей поглощающую молекулу и несколько ближайших молекул растворителя. Следует подчеркнуть, что в данном случае учет диэлектрического влияния среды осуществляется через рассмотрение ее воздействия на величину коэффициента B (см. выше формулу (2,10)). Таким образом, формула (2,25) была бы справедливой, если бы момент M представлял собой эффективный момент растворенной молекулы, приведенный к вакууму. В действительности, макроскопическая сфера с моментом M находится в среде, представляемой как сплошной бесструктурный диэлектрик, т. е. подвергается действию не поля E_0 , а поля Лорентца (см. выше). Это обстоятельство было учтено Бэкингом в последующей работе⁴⁷. Окончательное выражение, определяющее интенсивность полосы поглощения в растворе, имеет, согласно⁴⁸, вид

$$(A_{\text{раств}})_{k,n} = \frac{9n_0^2}{(2n_0^2 + 1)} \frac{8\pi^3}{3h} (N_k - N_n) \omega_{k,n} (k | m | n)^2. \quad (2,27)$$

Заметим, что достоинством формулы (2,27) является следующая из теории Кирквуда принципиальная возможность учета влияния специфических взаимодействий на интенсивность полос путем построения соответствующей модели, связывающей моменты m и μ .

Полагая, что момент m может быть представлен в виде ряда по степеням колебательной координаты ξ , используя гамильтониан (1,7а) и применяя теорию возмущений первого и второго порядков, можно из (2,25) — (2,27) получить выражения для интенсивности различных полос поглощения молекулы в растворе. В частности, для переходов $n \rightarrow n + 1$ и $n \rightarrow n + 2$ соответствующие выражения имеют вид

$$(A_{\text{раств}})_{n, n+1} = \frac{9n_0^3}{(2n_0^2+1)^2} \frac{8\pi^3 N_n}{3h} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_e}{kT}\right) \right] (n+1) B_e(m')^2, \quad (2,28)$$

$$(A_{\text{раств}})_{n, n+2} = \frac{9n_0^3}{(2n_0^2+1)^2} \frac{4\pi^3 N_n}{3h} \left[1 - \exp\left(-\frac{2hc\omega_e}{kT}\right) \right] \times \\ \times (n+1)(n+2) \frac{B_e^2}{\omega_e} \left(m'' + \frac{A}{\omega_e} m' \right)^2, \quad (2,29)$$

откуда при учете формул (2,23) и (2,24) для основного тона

$$\left(\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} \right)_{0,1} = \frac{9n_0^3}{(2n_0^2+1)^2} \left(\frac{m'}{\mu'} \right)^2, \quad (2,30)$$

а для обертона

$$\left(\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} \right)_{0,2} = \frac{9n_0^3}{(2n_0^2+1)^2} \left(\frac{m'' + \frac{A}{\omega_e} m'}{\mu'' + \frac{A}{\omega_e} \mu'} \right)^2. \quad (2,31)$$

Как уже отмечалось ранее, ценность общих выражений (2,28) и (2,29) состоит в возможности использования их в рамках любой модели, описывающей как универсальное, так и специфическое влияния растворителя. Некоторые же выводы, подпадающие качественной и даже количественной экспериментальной проверке, могут быть сделаны непосредственно на основе анализа этих выражений. Так, например, из (2,28) и (2,29) следует, что при условии $\exp\left(-\frac{hc\omega_e}{kT}\right) \ll 1$ отношения $\frac{(A_{\text{раств}})_{0,1}}{\omega_e^2}$, $\frac{(A_{\text{раств}})_{0,2}}{\omega_e^3}$ для двухатомной молекулы не зависят от масс образующих ее атомов. Этот результат подтверждается экспериментальными данными для растворов CHCl_3 и CDCl_3 в CCl_4 (полосы, относящиеся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{D}$)^{22, 109}. Следует, однако, отметить, что по данным работы¹¹⁵ для частот $\text{H}-\text{C}$ и $\text{D}-\text{C}$ молекул HCN и DCN эти соотношения не соблюдаются.

Для установления связи между моментами μ и m Бэкингом была использована модель Онзагера, согласно которой^{13, 43}

$$m = \mu + aR, \quad (2,32)$$

где поле

$$R = mg_e + \Delta mg_n \quad (2,33)$$

представлено суммой двух членов, определяемых постоянным (m) и осциллирующим (Δm) моментами молекулы; g_e и g_n — постоянные соответствующих реактивных полей. При этом вместо (2,30) имеем в первом приближении, ограничиваясь членами, содержащими первую степень величин g_e и g_n ,

$$\frac{2n_0^2+1}{3n_0 \sqrt{n_0}} \left(\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} \right)^{1/2} = 1 + 0,6 \left(\frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1} \right) + \frac{2\mu_e \alpha'}{\mu' a^3} \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}. \quad (2,34)$$

Изложенные выше представления Бэкинга были экспериментально проверены в одной из работ Томпсона с сотрудниками¹¹⁵. Если

представить (2,34) в виде

$$\frac{2\mu_e\alpha'}{\mu'a^3} \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} = F, \quad (2,35)$$

где

$$F = \frac{2n_0^2+1}{3n_0\sqrt{n_0}} \left(\frac{A_{\text{раств}}}{A_{\text{газ}}} \right)^{1/2} - 1 - 0,6 \left(\frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1} \right) \quad (2,36)$$

зависит только от показателя преломления растворителя n_0 и измеряемого на опыте отношения интенсивностей $A_{\text{раств}}/A_{\text{газ}}$, то, откладывая величину F в зависимости от $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$, следует ожидать получения прямой линии

с наклоном, равным $\frac{2\mu_e\alpha'}{\mu'a^3}$. Однако из рис. 11, заимствованного из работы ¹¹⁵, на котором приведены данные для частот $\nu_{\text{НС}}$ и $\nu_{\text{СН}}$ молекулы HCN

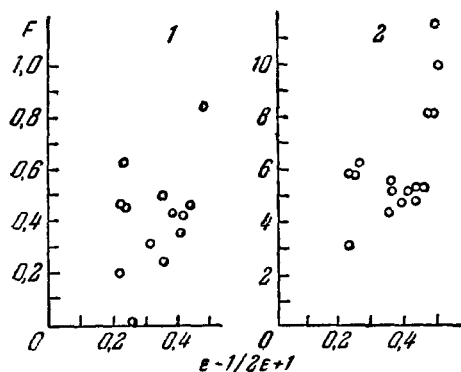


Рис. 11. Зависимость функции Бэкингема F для частот колебаний Н—С (1) и $\text{С} \equiv \text{N}$ (2) молекулы HCN от величины $\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}$ (по ¹¹⁵).

в различных растворителях, следует, что эта зависимость не выполняется. Томпсон объясняет наблюдаемое несоответствие наличием в рассматриваемом случае сильных специфических взаимодействий, не учитываемых формулой (2,34). Этот вывод согласуется с приведенным в § 1 анализом смещений полос этой же молекулы.

Авторы работы ¹¹⁵ предприняли попытку установить на основании данных по интенсивностям инфракрасных полос корреляцию между природой хромофоров и свойствами растворителя. Так, они показали, что относительная степень воздействия различных растворителей на отношение $A_{\text{раств}}/A_{\text{газ}}$ для полос, соответствующих колебаниям хромофоров НС и НД в

молекулах HCN, DCN и $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Cl}$, является одинаковой. Далее, наблюдается отчетливый параллелизм во влиянии растворителей на полосы хромофоров $\text{C} \equiv \text{N}$ и $\text{C} = \text{O}$. Это проявляется не только в одина-

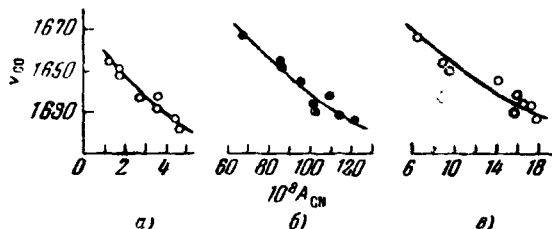


Рис. 12. Корреляция между частотой колебания $\text{C}=\text{O}$ ацетилпирролидина и интенсивностью полос $\text{C} \equiv \text{N}$ молекул JCN (а), $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CN}$ (б) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (в) (по ¹¹⁵).

ковом характере зависимости смещения полос от растворителя, что было показано ранее ⁶⁹, но и в наличии определенной связи между сдвигом полос $\text{C} = \text{O}$ и интенсивностями полос колебания $\text{C} \equiv \text{N}$ (рис. 12). Показано также, что интенсивность полос Н—С и $\text{C} \equiv \text{N}$ молекулы HCN в галогидсодержащих растворителях изменяется линейно в зависимости от индуктив-

ного фактора Тафта σ остатка R (см. § 1 и рис. 13). Последний результат подтверждает выводы, сделанные ранее на основании изучения сдвига полос, о направленности взаимодействия молекул, осуществляющегося по схеме $R - Cl \dots HCN$.

В отличие от молекул HCN и DCN для других нитрилов (CH_3CN , CCl_3CN , $N(CH_3)_2CN$ и C_6H_5CN) роль общего диэлектрического эффекта во влиянии растворителя становится относительно более важной, причем специфическое взаимодействие наряду с ослаблением может менять свою направленность (например, переход к взаимодействию по схеме « $R'CN$ — молекула растворителя»). В этом случае зависимость вида $F = f\left(\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}\right)$ более близка к линейной, что иллюстрируется рис. 14. Авторы¹¹⁵ полагают, что отклонения экспериментальных точек от теоретической прямой можно исключить путем введения в уравнение Бэкингема (2,34) дополнительного члена, зависящего от σ , однако функциональный вид этой поправки остается неопределенным.

Таким образом, и в вопросе о влиянии растворителя на интенсивность полос Томпсон придерживается мнения, что вследствие значительной

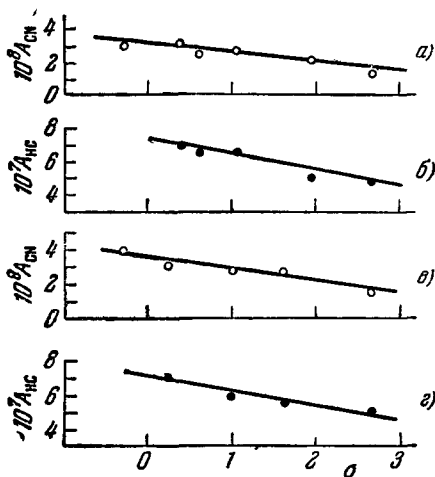


Рис. 13. Зависимость интенсивности полос $H-C$ и $C \equiv N$ молекулы HCN от величины σ для галогенированных растворителей (R — остаток) (по¹¹⁵).

а) A_{CN} в растворителях $R - Cl$; б) A_{HC} в $R - Cl$; в) A_{CN} в $R - Br$; г) A_{HC} в $R - Br$.

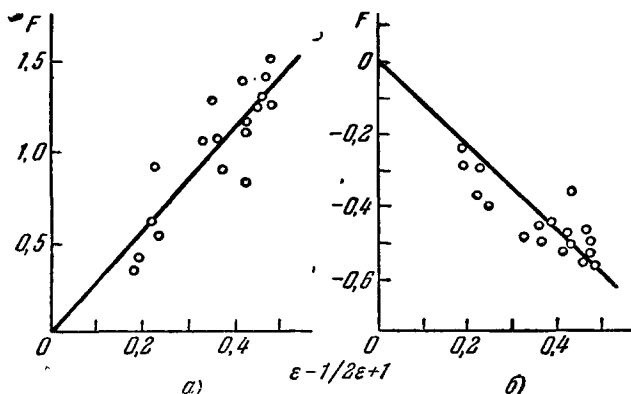


Рис. 14. Зависимость функции Бэкингема F для частот колебаний $C \equiv N$ молекул CH_3CN (а) и CCl_3CN (б)

от величины $\frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$ (по¹¹⁵).

роли, которую могут играть в ряде случаев специфические взаимодействия, установление общей зависимости, пригодной для широкого набора сред, вряд ли может быть успешным.

В заключение остановимся коротко на одном интересном следствии, вытекающем из результатов обработки экспериментальных данных

по Бэкингеу. Как уже указывалось, наклон прямых на рис. 11 и 14 определяется величиной $2\mu_e\alpha'/\mu'a^3$. Из рис. 14 следует, что для молекулы CCl_3CN знак величины $2\mu_e\alpha'/\mu'a^3$ является отрицательным. Это означает, что при переходе от CH_3CN к CCl_3CN знак μ_e или скорее всего μ' связи $\text{C} \equiv \text{N}$ меняется на обратный. Этот результат подтверждает предположение, высказанное ранее Джессоном и Томпсоном в работе⁶⁷.

Из вышеизложенного следует, что несмотря на большую и важную информацию, которая может быть получена на основании корректной интерпретации экспериментальных данных по интенсивностям инфракрасных спектров растворов, трудности, встречающиеся при получении этих данных и трактовке их, весьма велики. Это и привело к такому положению, когда существующие теории практически не подвергнуты широкой экспериментальной проверке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает рассмотрение приведенного выше материала, возможность учета воздействия растворителя на положение и интенсивность инфракрасных спектров молекул в общем случае является весьма ограниченной. По существу; в большинстве работ, авторы которых исходят из концепции влияния растворителя как диэлектрической среды, дело сводится к стремлению описать явление путем установления монотонной зависимости между наблюдаемыми на опыте эффектами и макроскопическими характеристиками среды. При этом согласие с опытом достигается зачастую введением в формулы ряда неопределенных параметров, что, естественно, затрудняет, а в ряде случаев делает просто невозможным выяснение природы межмолекулярных взаимодействий.

Невозможность описать влияние растворителя с помощью теорий, рассматривающих только эффекты диэлектрического характера, не является случайной. Прежде всего это обусловлено наличием в растворах специфических взаимодействий, не учитываемых этими теориями. Кроме того, нам представляется, что метод рассмотрения с точки зрения общего диэлектрического влияния среды может быть существенно усовершенствован. В пользу этого говорит тот факт, что применимость такого рода представлений к реальным системам является значительно более широкой, чем это принято считать.

В частности, Деккер¹²⁰ установил, что формула Онзагера для внутреннего поля справедлива также для модели сферической полости с эксцентрично расположенным математическим диполем, имеющим радиальное направление. Позднее Фруд и Деккер¹²¹ без каких-либо дополнительных предположений показали, что формула Онзагера для диэлектрической постоянной жидкостей, полученная из предположения о сферической молекуле с математическим диполем в центре, оказывается полностью применимой также к случаю сферической частицы с протяженным диполем произвольного положения и направления. Наконец, Шольте¹²² указал, что вывод Фруда и Деккера является частным случаем более общей проблемы реактивного поля частицы с произвольным распределением электрических зарядов. Кроме того, укажем, что за последнее время появился ряд более совершенных теорий, учитывающих взаимодействия ближнего порядка между молекулами в жидкости^{43, 123, 124}.

С другой стороны, попытки решить задачу, сводя взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя только к специфическим взаимодействиям (водородная связь, образование ассоциа-

тов и т. д.), т. е. вскрывая одну из сторон механизма явления, также вряд ли могут привести к успеху. Работы, относящиеся к этому направлению, страдают однобокостью подхода к вопросу, что в конечном счете приводит опять к стремлению скорее описать явление, чем объяснить его. Очевидно, что в общем случае специфические взаимодействия всегда и с неизбежностью проявляются на фоне универсального влияния среды, поэтому одной из наиболее актуальных задач является разделение эффектов универсального и специфического характера и установление количественных соотношений между ними. Заметим, что подобного рода работы уже появляются (например, серия работ Томпсона с сотрудниками). Возможность такого разделения позволяет провести более обоснованный и глубокий количественный анализ специфических взаимодействий. Таким образом, выделение общего диэлектрического эффекта из суммарного, наблюдаемого на опыте, представляет особую важность именно с точки зрения проблемы специфических взаимодействий.

Вопрос о количественном рассмотрении специфических взаимодействий с целью выяснить их природу несомненно более сложен и требует создания для каждого случая конкретных моделей, учитывающих индивидуальные особенности взаимодействующих частиц. Некоторые успешные попытки такого рассмотрения уже имеются в литературе. Так, Лау²⁹ удалось с помощью очень простой физической модели, основанной на учете локализованного электростатического взаимодействия атомов, принадлежащих молекулам растворенного вещества и растворителя, дать полуквантовое объяснение явлению коротковолнового сдвига полос бензола, принадлежащих деформационному колебанию γ -СН, при его взаимодействии с полярными молекулами типа ацетона и ацетонитрила.

Вообще говоря, подразделение межмолекулярных взаимодействий на универсальные и специфические является весьма условным. Под первыми естественно понимать классические ван-дер-ваальсовские взаимодействия (ориентационные, индукционные, дисперсионные^{6, 125}), которые после усреднения по конфигурациям и объему приводят к воздействию растворителя как физической диэлектрической среды (объемный диэлектрический эффект).

Взаимодействия второго типа, которые характеризуются своей направленностью, носят уже физико-химический характер и приводят фактически к образованию более или менее сильной связи между молекулами, энергия которой все же существенно меньше энергии химической связи. Очевидно, что этот тип взаимодействий в большей степени, чем первый, определяется индивидуальными свойствами и природой молекул растворенного вещества и растворителя. Мыслимы системы, в которых специфические взаимодействия того или иного типа отсутствуют, тогда как ван-дер-ваальсовские взаимодействия имеют место во всех случаях.

На данном этапе, когда, как уже отмечалось, отсутствует строгая и последовательная теория влияния межмолекулярных взаимодействий на инфракрасные спектры молекул, подразделение взаимодействий на универсальные и специфические оправдывает себя. Однако следует иметь в виду, что имеется уже достаточно оснований для попытки создать молекулярную теорию явления, которая позволила бы с единой точки зрения рассмотреть взаимодействия как универсального, так и специфического типа. Необходимость разработки такой теории, необходимость дальнейших широких экспериментальных исследований, с целью получения надежных количественных данных, настоятельно диктуются потребностями науки и практики.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta* **14**, 145 (1959).
2. C. A. Coulson, *Spectrochim. Acta* **14**, 161 (1959).
3. L. J. Bellamy, *Spectrochim. Acta* **14**, 192 (1959).
4. В. М. Чулановский, в сб. «Молекулярная спектроскопия», Л., Изд. ЛГУ, 1960, стр. 3.
5. P. A. D. de Maine, L. H. Daly, M. M. de Maine, *Canad. J. Chem.* **38**, 1921 (1960).
6. М. В. Волккенштейн, *УФН* **18**, 153 (1937).
7. N. Bayliss, E. McRae, *J. Phys. Chem.* **58**, 1002 (1954).
8. Y. Ooshika, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 594 (1954).
9. E. McRae, *J. Phys. Chem.* **61**, 562 (1957).
10. Б. С. Непоренти и Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* **5**, 634 (1957).
11. Б. С. Непоренти и Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* **8**, 777 (1960).
12. Н. Г. Бахшиев, *Опт. и спектр.* **7**, 52 (1959); **10**, 717 (1961).
13. L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
14. J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **2**, 351 (1934).
15. W. West, R. Edwards, *J. Chem. Phys.* **5**, 14 (1937).
16. E. Bauer, M. Magat, *J. phys. et radium* **9**, 319 (1938).
17. P. A. D. de Maine, *J. Molec. Spectr.* **4**, 407 (1960).
18. M.-L. Josien, N. Fuson, *J. Chem. Phys.* **22**, 1169, 1264 (1954).
19. M.-L. Josien, J. Lascombe, *J. Chim. Phys.* **52**, 162 (1955).
20. M.-L. Josien, J. P. Leicknam, N. Fuson, *Bull. Soc. chim. France* **188** (1958).
21. H. E. Hallam, T. C. Rae, *Nature* **189**, 915 (1961).
22. N. S. Bayliss, A. R. H. Cole, L. H. Little, *Spectrochim. Acta* **15**, 12 (1959).
23. D. J. Jewell, H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta* **13**, 254 (1958).
24. M.-L. Josien, N. Fuson, A. Lafaix, *Compt. rend.* **249**, 256 (1959).
25. М. О. Буланин, В. М. Чулановский, *Материалы X Совещания по спектроскопии*, т. I, Львов, Изд. Львовск. ун-та, 1957, стр. 199.
26. N. S. Bayliss, A. R. H. Cole, L. H. Little, *Austral. J. Chem.* **8**, 26 (1955).
27. J. Jacob, *Compt. rend.* **250**, 1624 (1960).
28. J. P. Leicknam, J. Lascombe, N. Fuson, M.-L. Josien, *Bull. Soc. chim. France*, N 10, 1516 (1959).
29. C. la Lau, *Spectrochim. Acta* **14**, 181 (1959).
30. M.-L. Josien, *Nuovo cimento* **2**, 772 (1955).
31. M.-L. Josien, G. Sourisseau, *Compt. rend.* **5**, 14 (1937).
32. H. Jones, R. Badger, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3132 (1951).
33. M.-L. Josien, G. Sourisseau, *Bull. Soc. chim. France*, Nr. 6, 711 (1954).
34. L. Galatry, F. Schuller, *Compt. rend.* **244**, 1749 (1959); **245**, 901 (1957).
35. L. Galatry, *Compt. rend.* **246**, 3442 (1958).
36. L. Galatry, F. Schuller, *Proc. Roy. Soc.* **A255**, 155 (1960).
37. L. B. Archibald, A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta* **12**, 34 (1958).
38. A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta* **13**, 125 (1958).
39. A. D. E. Pullin, *Proc. Roy. Soc.* **A255**, 39 (1960).
40. A. D. E. Pullin, *Spectrochim. Acta* **16**, 12 (1960).
41. Ch. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*, Amsterdam, 1952.
42. N. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **18**, 292 (1950).
43. Г. Фрелих, *Теория диэлектриков*. М., ИЛ, 1960.
44. E. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan* **26**, 397 (1953).
45. E. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan* **27**, 295 (1954).
46. A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.* **A248**, 169 (1958).
47. A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.* **A255**, 32 (1960).
48. A. D. Buckingham, *Trans. Farad. Soc.* **56**, 753 (1960).
49. М. В. Чулановская, *Вестн. ЛГУ*, № 2, 87 (1954).
50. R. S. Norrish, *Nature* **187**, 142 (1960).
51. D. F. Hornig, G. L. Hiebert, *J. Chem. Phys.* **27**, 752 (1957).
52. L. Kellner, *Repts. Progr. Phys.* **15**, 1 (1952).
53. A. M. Benson, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **27**, 1164 (1957).
54. O. Wiednerkehr, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **28**, 311 (1958).
55. L. J. Bellamy, *Spectrochim. Acta* **13**, 60 (1958).

56. L. J. Bellamy, H. E. Hallam, R. L. Williams, *Trans. Farad. Soc.* **54**, 1120 (1958).
57. L. J. Bellamy, R. L. Williams, *Trans. Farad. Soc.* **55**, 14 (1959).
58. L. J. Bellamy, H. E. Hallam, *Trans. Farad. Soc.* **55**, 220 (1959).
59. L. J. Bellamy, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3465 (1958).
60. L. J. Bellamy, C. P. Conduit, R. Pace, R. L. Williams, *Trans. Farad. Soc.* **55**, 1677 (1959).
61. L. J. Bellamy, R. L. Williams, *Proc. Roy. Soc. A* **254**, 119 (1960).
62. L. J. Bellamy, R. L. Williams, *Proc. Roy. Soc. A* **255**, 22 (1960).
63. L. J. Bellamy, P. E. Rogasch, *Spectrochim. Acta* **16**, 30 (1960).
64. L. J. Bellamy, P. E. Rogasch, *J. Chem. Soc.*, 2218 (1960).
65. G. Chirardoglu, W. Masschelein, *Bull. Soc. chim. Belgique* **70**, 307 (1961).
66. P. J. Krueger, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. A* **243**, 143 (1953).
67. J. P. Jesson, H. W. Thompson, *Spectrochim. Acta* **13**, 217 (1958).
68. M. R. Mander, H. W. Thompson, *Trans. Farad. Soc.* **53**, 1402 (1957).
69. G. L. Caldwell, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc. A* **254**, 1 (1960).
70. R. Taft, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1045 (1957).
71. B. Wojtkowiak, R. Romanet, *Compt. rend.* **251**, 62 (1960).
72. В. М. Чулановский, в сб. «Термодинамика и строение растворов», М.-Л., Изд. АН СССР, 1959, стр. 251.
73. W. R. Ward, *J. Appl. Chem.* **10**, 277 (1960).
74. J. Lascombe et al., *Cah. phys.*, Nr. 73, 44 (1956).
75. Pham-Van Huong, J. Lascombe, M.-L. Josien, *J. chim.-phys. et phys.-chim. biol.* **58**, 694 (1961).
76. В. М. Чулановский, УФН **68**, 147 (1959).
77. М. П. Лисица, Докторская диссертация (КГУ, 1960).
78. М. П. Лисица и В. Н. Малинко, *Опт. и спектр.* **4**, 455 (1958).
79. М. П. Лисица и Ю. П. Цященко, *Опт. и спектр.* **6**, 605 (1959).
80. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, *Колебания молекул*, М.—Л., Гостехиздат, 1949.
81. Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, *Теория колебательных спектров молекул*, М., ИЛ, 1960.
82. Л. А. Грибов, В. Н. Смирнов, УФН **75**, 527 (1961).
83. Т. П. Кравец, *Изв. Московск. инж. уч-ща, сер. II, вып. 6* (1912).
84. R. Ladenburg, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **16**, 769 (1914).
85. A. Einschtein, *Phys. Zs.* **18**, 121 (1927).
86. Ch. Fuchtbauer, *Phys. Zs.* **21**, 322 (1920).
87. R. Ladenburg, *Zs. Phys.* **4**, 451 (1921).
88. М. Борн, *Оптика*, М., ОНТИ, 1937.
89. Д. И. Блохинцев, *Основы квантовой механики*, 3-е изд., М., Изд. «Высшая школа», 1961.
90. U. Foigt, *Ann. d. Phys.* **6**, 459 (1901).
91. П. Дебай, *Полярные молекулы*, М.—Л., ГНТИ, 1931.
92. N. Chako, *J. Chem. Phys.* **2**, 164 (1934).
93. W. Kühn, *Zs. Phys. Chem.* **B30**, 353 (1935).
94. G. Kortüm, *Zs. Chem.* **B33**, 243 (1936).
95. E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **30**, 1059 (1959).
96. S. R. Polo, M. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **23**, 2376 (1955).
97. J. Van Kranendonk, *Physica* **23**, 825 (1957).
98. R. Mecke, *Disc. Farad. Soc.* **9**, 161 (1950).
99. W. C. Mallard, J. W. Straley, *J. Chem. Phys.* **27**, 877 (1957).
100. T. L. Brown, *Spectrochim. Acta* **10**, 149 (1957).
101. W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **28**, 319 (1958).
102. F. C. Frank, *Proc. Roy. Soc. A* **152**, 171 (1935).
103. J. W. Smith, *Electric Dipole Moments*, London, 1956.
104. М. П. Лисица, Л. А. Овандер, *Опт. и спектр.* **7**, 632 (1959).
105. E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **26**, 1265 (1957).
106. D. H. Whiffen, *Trans. Farad. Soc.* **49**, 878 (1953).
107. R. A. Russel, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.* **479** (1955).
108. G. Steel, H. W. Thompson, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 1451 (1956).
109. C. M. Huggins, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **23**, 896 (1955).
110. T. L. Brown, J. M. Sandri, H. Hart, *J. Phys. Chem.* **61**, 698 (1957).
111. G. M. Barrow, *J. Chem. Phys.* **21**, 2008 (1953).
112. M. R. Mander, H. W. Thompson, *Trans. Farad. Soc.* **52**, 1451 (1957).
113. A. Foffani, C. Pecile, F. Pietra, *Nuovo Cimento* **13**, 213 (1959).
114. E. Lippert, W. Vogel, *Zs. phys. Chem.* **9**, 133 (1956).

- 115. G. L. Caldow, D. Cunliff-Jones, H. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. A254, 17 (1960).
 - 116. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, Molecular Vibrations, N.—Y., 1955.
 - 117. J. Kirkwood, J. Chem. Phys. 4, 592 (1936); 7, 911 (1939); 8, 205 (1940).
 - 118. Я. И. Френкель, А. И. Губанов, УФН 24, 68 (1940).
 - 119. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М.—Л., Изд. АН СССР, 1945.
 - 120. A. Dekker, Physica 12, 209 (1946).
 - 121. D. Frood, A. Dekker, J. Chem. Phys. 20, 1030 (1952).
 - 122. T. Scholte, J. Chem. Phys. 21, 2087 (1953).
 - 123. F. Harris, B. Alder, J. Chem. Phys. 21, 1031 (1953); 22, 1806 (1954).
 - 124. A. D. Buckingham, Proc. Roy. Soc. A238, 235 (1956).
 - 125. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961.
-