

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ МАЛЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ

Э. И. Мухтаров и А. А. Пичурин

В атом-атомном потенциальном представлении энергии взаимодействия молекул в кристалле рассчитан полный спектр малых колебаний кристалла нафталина с учетом взаимодействия с низкочастотными внутримолекулярными колебаниями.

В работе [1] в атом-атомном потенциальном представлении решеточной энергии взаимодействия молекул нами был рассчитан полный спектр малых колебаний ряда молекулярных кристаллов. Расчет содержал два приближения: приближение атом-атом потенциала для взаимодействия и учет ангармонизма в квазигармоническом приближении. Поскольку вклад ангармонизма растет с амплитудой колебаний, то наиболее чистые условия проверки приближения атом-атом потенциалов — сравнение с экспериментальным спектром при абсолютном нуле.

Однако, как показал анализ кривых температурной зависимости спектров, при этом необходимо учитывать взаимодействие решеточных колебаний с внутримолекулярными колебаниями.

Учет внутримолекулярных колебаний приводит к появлению дополнительных координат в выражении для энергии и членов кориолисова взаимодействия и центробежного возмущения в выражении для кинетической энергии движения молекулы в решетке.

$$U = \frac{1}{2} \sum_k [\hat{U}(\mathbf{R}_k, \mathbf{\Omega}_k, q_{1k}, \dots, q_{nk}) + k_1 q_{1k}^2 + \dots + k_n q_{nk}^2],$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_k [M \dot{R}_k^2 + I_x \dot{\Omega}_{kx}^2 + I_y \dot{\Omega}_{ky}^2 + I_z \dot{\Omega}_{kz}^2 + \nu_{1k} \dot{q}_{1k}^2 + \dots + \nu_{nk} \dot{q}_{nk}^2 +$$

$$+ a \dot{\Omega}_{kx} \dot{q}_{1k} + \dots + f \dot{\Omega}_{kz} \dot{q}_{nk} + I_{\alpha\beta}(q_{1k}, \dots, q_{nk}) \dot{\Omega}_{\alpha} \dot{\Omega}_{\beta}],$$

где k — номер молекулы в элементарной ячейке, M — масса, I_x, y, z — главные значения тензора моментов инерции, R, Ω — соответственно угловые и линейные смещения молекулы, k_n — силовые постоянные, ν_n — приведенные массы, q_n — внутримолекулярные координаты, a, \dots, f — коэффициенты при членах кориолисова взаимодействия, $I_{\alpha\beta}(q_1, \dots, q_n)$ — зависящая от внутримолекулярных колебательных смещений часть тензора инерции молекулы.

В основном колебательном состоянии центробежное возмущение мало, а кориолисово взаимодействие, заметное при больших амплитудах внутримолекулярных колебаний, может быть минимизировано наложением условий Эккарта [2].

С учетом только силового взаимодействия внутримолекулярных колебаний с решеточными уравнения движения молекулы в кристалле можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{R}_{kx} &= -\frac{\partial U}{\partial R_{kx}}, \\ I_x\ddot{\Omega}_{kx} &= -\frac{\partial U}{\partial \Omega_{kx}}, \\ \mu_1\ddot{q}_{1k} &= -k_1q_{1k} - \frac{\partial U}{\partial q_{1k}}, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_n\ddot{q}_{nk} &= -k_nq_{nk} - \frac{\partial U}{\partial q_{nk}}. \end{aligned} \right\} (1)$$

Задача существенно упрощается, если внутримолекулярное движение с частотой ω_n можно описать одной естественной координатой q_n . В этом случае, очевидно, величины k_n/μ_n в системе (1) представляют собой квадраты экспериментальных значений частот. При решении системы (1) достаточно ограничиться низкочастотными внутримолекулярными колебаниями.

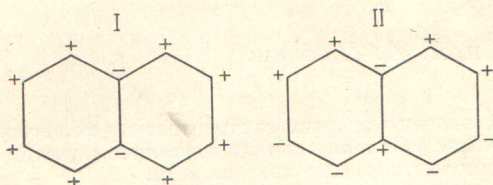


Рис. 1. Формы низкочастотных внутримолекулярных колебаний для частот $\omega_I=176 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{II}=195 \text{ см}^{-1}$.

В настоящей работе рассчитывается спектр малых колебаний кристалла нафталина в функции температуры с учетом внутримолекулярных колебаний в рамках описанного выше приближения. В ИК спектрах нафталина [3-5] обнаружены две низкочастотные полосы $\omega_1=176 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_2=195 \text{ см}^{-1}$ (следующая по величине частота — 359 см^{-1}).

В работе [3] приведены формы колебаний, из которых мы исходили (рис. 1).

Результаты расчета приведены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, учет внутримолекулярных колебаний приводит к сближению расчетной и экспериментальной кривых для высоких частот (u^S , u^A и v^S). Однако остается в противоречии отнесение частот u -ветви по модам A и S. Низ-

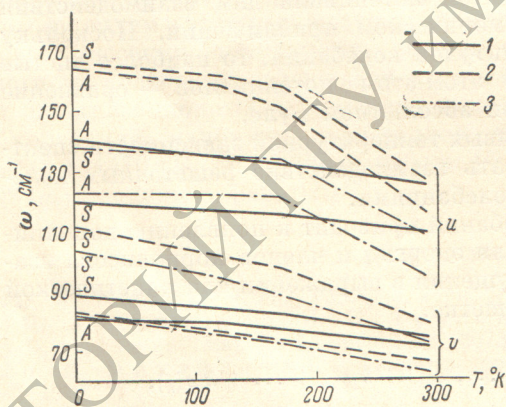


Рис. 2. Температурная зависимость частот либрационных колебаний. 1 — эксперимент, 2 — расчет без учета взаимодействия, 3 — с учетом взаимодействия.

кочастотные ветви, как и следовало ожидать, остались без изменения (на рис. 2 не приведены, см. [1]). Для расщепленных внутримолекулярных частот получены следующие значения ($T=293^\circ \text{K}$): $\omega_1^S=174 \text{ см}^{-1}$, $\omega_1^A=192 \text{ см}^{-1}$; $\omega_2^S=238 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2^A=236 \text{ см}^{-1}$.

Задача по расчету внутримолекулярных и решеточных колебаний была решена в общем виде для кристалла нафталина в работе [6].¹ Данные этой работы по частотам малых колебаний и двум расщепленным внутримолекулярным, рассчитанные для одной температурной точки ($T=293^\circ \text{K}$), находятся в хорошем согласии с нашими. Подход к решению задачи по учету взаимодействия внутримолекулярных и решеточных колебаний,

¹ Взаимодействие молекул в кристалле описывалось в атом-атомном приближении с использованием параметров потенциальных кривых из наших работ.

предложенный в работе [6], нам представляется несколько сложным и громоздким.

Как видно из изложенного, те же результаты могут быть получены значительно более простым путем.

В заключение авторы приносят свою благодарность А. И. Китайгородскому за помощь и постоянное внимание к работе.

Литература

- [1] А. И. Китайгородский, Э. И. Мухтаров. *Опт. и спектр.*, 32, 706, 1971.
- [2] А. Д. Ландау, Б. М. Лифшиц. *Квантовая механика*. Физматгиз, М., 1963.
- [3] E. Lippincott, E. O'Reilly. *J. Chem. Phys.*, 23, 238, 1955.
- [4] A. McClellan, R. Pimentel. *J. Chem. Phys.*, 23, 245, 1955.
- [5] S. Mitra, H. Bernstein. *Canad. J. Chem.*, 37, 553, 1959.
- [6] G. Pawley. *Disc. Farad. Soc.*, 48, 125, 1969.

Поступило в Редакцию 12 ноября 1971 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скоринны