

## РАСЧЕТ СПЕКТРОВ МАЛЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

А. И. Китайгородский и Э. И. Мухтаров

На основе атом-атомного представления энергии взаимодействия молекул в кристаллической решетке и в квазигармоническом приближении вычисляется полный спектр малых колебаний ряда молекулярных кристаллов. Полученные результаты сравниваются с экспериментальными данными.

Исходя из предположения аддитивности межмолекулярных сил, мы представляем энергию взаимодействия молекул в кристаллической решетке равной сумме парных взаимодействий всех атомов одной молекулы со всеми атомами другой [1]. Атом-атомный потенциал был выбран в виде  $[-Ar^{-6} + B \exp(+\alpha r)]$ , где для взаимодействия С—С взято:  $A=358$  ккал. $\cdot\text{\AA}^6/\text{моль}$ ,  $\alpha=3.58 \text{\AA}^{-1}$ ; для взаимодействия С—Н:  $A=154$  ккал. $\cdot\text{\AA}^6/\text{моль}$ ,  $\alpha=4.12 \text{\AA}^{-1}$ ; для взаимодействия Н—Н:  $A=57$  ккал. $\cdot\text{\AA}^6/\text{моль}$ ,  $\alpha=4.86 \text{\AA}^{-1}$ . Во всех случаях  $B=4.2 \cdot 10^4$  ккал./моль [2].

Использование модели атом-атомных потенциалов для расчета энергии взаимодействия молекул в корне меняет проблему сопоставления теории и эксперимента в области динамики решетки. Знание потенциала взаимодействия позволяет непосредственное определение параметров связи и расчет полного спектра малых колебаний. В случае же универсальности потенциальных кривых подобные расчеты становятся возможными для большого класса молекулярных кристаллов. Простой вид потенциалов и небольшое количество параметров, подлежащих определению или уточнению, облегчает решение обратной задачи — определение этих параметров из экспериментальных спектров.

В настоящей работе в указанном представлении энергии взаимодействия и в квазигармоническом приближении рассчитывается полный спектр граничных частот малых колебаний для ряда молекулярных кристаллов и проводится сопоставление их с экспериментальными спектрами.

Уравнения движения молекулы в кристаллической решетке молекулярного кристалла имеют вид

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{u}_s &= -\frac{\partial U}{\partial u_s} \quad (s = x, y, z), \\ I_s\ddot{u}_s &= -\frac{\partial U}{\partial u_s} \quad (s = \alpha, \beta, \gamma), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $U$  — энергия взаимодействия с соседями,  $M$  — масса,  $I_{\alpha, \beta, \gamma}$  — главные значения тензора моментов инерции,  $u_{x, y, z}$  — смещение центра тяжести по отношению к узлу решетки,  $u_{\alpha, \beta, \gamma}$  — угловые повороты около осей инерции нулевой молекулы.

Из-за периодического характера структуры кристалла решения (1) следует искать в виде плоских волн

$$u_{\mu s}^m = e_{\mu s} \exp [i(\mathbf{kR}_{m\mu} - \omega t)], \quad (2)$$



где  $e_{\mu s}$  — амплитуда колебания,  $\mathbf{k}$  — волновой вектор. Вектор  $\mathbf{R}_{m\mu}$  соединяет центры инерции нулевой и  $m\mu$ -й молекул ( $\mu$  — номер молекулы в ячейке,  $m$  — номер ячейки).

Если речь идет о молекуле в кристалле, то потенциальная энергия  $U$  есть функция смещений всех молекул. Разлагая  $U$  в ряд по степеням смещений и ограничиваясь гармоническим приближением, имеем

$$\frac{\partial U}{\partial u_{\mu s}} = \sum_{\mu', s', m} \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mu s}^0 \partial u_{\mu' s'}^m} u_{\mu' s'} \quad (3)$$

Подставляя (2) и (3) в (1) и вводя приведенные координаты  $t_x = \sqrt{M}u_x$ ,  $t_y = \sqrt{M}u_y$ ,  $t_z = \sqrt{M}u_z$ ,  $t_\alpha = \sqrt{I_\alpha}u_\alpha$ ,  $t_\beta = \sqrt{I_\beta}u_\beta$ ,  $t_\gamma = \sqrt{I_\gamma}u_\gamma$ , окончательно получим

$$\omega^2 e_{\mu s} = \sum_{\mu' s'} T_{\mu s \mu' s'} e_{\mu' s'} \quad (4)$$

где

$$T_{\mu s \mu' s'} = \sum_m \frac{\partial^2 U}{\partial t_{\mu s}^0 \partial t_{\mu' s'}^m} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_{m\mu\mu'})$$

Вековое уравнение имеет вид

$$|T_{\mu s \mu' s'} - \delta_{\mu s \mu' s'} \omega^2| = 0 \quad (5)$$

Если  $Z$  — число молекул в ячейке, то уравнение будет степени  $6Z$  по отношению к  $\omega^2$ . Эти  $6Z$  корней должны быть, вообще говоря, найдены для каждого волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Таким образом, собственные колебания системы описываются  $6Z$  дисперсионными «гиперповерхностями», характеризующими зависимость частот колебаний от волнового вектора. Из общих соображений следует, что из  $6Z$  ветвей колебаний три будут акустическими, т. е. при нулевом значении волнового вектора три частоты из  $6Z$  обращаются в нуль. Для сравнения с экспериментальными данными достаточно решить уравнение для случая нулевого значения волнового вектора и найти граничные значения оптических частот.

Динамические коэффициенты  $T_{\mu s \mu' s'}$  в (4), представляющие вторые производные энергии решетки по соответствующим смещениям молекул ячейки, находились численным дифференцированием. Суммирование по окружающим молекулам распространялось на первую координационную сферу. Ошибки, возникающие вследствие подобных приближений, не превышают 2–3% от рассчитываемой величины.

Расчеты проводились на ЭВМ. Результаты вычислений (собственные значения и собственные векторы) при  $T=293^\circ\text{K}$  для кристаллов нафталина, антрацена и дифенила приведены в таблице. Беря за основу наши потенциальные кривые, расчеты либрационной части колебаний для одной температурной точки ( $T=293^\circ\text{K}$ ) были проведены для кристаллов нафталина и антрацена [3, 4]. Различия в результатах этих работ между собой и с нашими связаны с различным выбором структурных данных. Результаты нашего расчета наиболее близки к экспериментальным.

Используя тензор расширения нафталина [5], антрацена [5], дифенила [6] и данные по ориентировке молекул [7, 8], нами был рассчитан температурный ход частот. Результаты этих вычислений сопоставляются на рис. 1–3 с экспериментальными данными работ [9, 10] для нафталина, работы [10] для антрацена, работы [9] для дифенила.

Как видно, расчетные и экспериментальные кривые хорошо согласуются (расхождение  $\sim 10\%$ ) для низкочастотных ветвей.<sup>1</sup> Причем заметна

<sup>1</sup> Не исключено, что экспериментальная кривая  $b$ -типа для нафталина нуждается в уточнении, так как в литературе известен результат [11], расходящийся с кривой работы [9], для этого типа трансляционного колебания, именно  $\omega=66\text{ см}^{-1}$  для  $T=50^\circ\text{C}$ .



Нафталин											
$\omega^S, \text{см}^{-1}$	$U$	$V$	$W$	$\omega^A, \text{см}^{-1}$	$U$	$V$	$W$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$a$	$b$	$c^*$
126	0.947	-0.298	-0.113	116	0.997	-0.077	0.012	85	0.857	0.004	0.515
79	0.298	0.954	-0.017	65	0.075	0.896	-0.438	51	0.012	0.993	0.017
51	0.113	-0.018	0.993	40	0.022	0.437	0.899	41	-0.513	-0.028	0.857

Антрацен											
$\omega^S, \text{см}^{-1}$	$U$	$V$	$W$	$\omega^A, \text{см}^{-1}$	$U$	$V$	$W$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$a$	$b$	$c^*$
155	0.969	-0.156	-0.193	135	0.995	-0.074	-0.067	101	0.893	-0.051	0.582
85	0.197	0.956	0.217	62	-0.038	0.899	-0.437	59	0.065	0.982	0.035
34	0.150	-0.248	0.957	47	0.093	0.432	0.897	42	-0.579	-0.060	0.810

Дифенил											
$\omega^S, \text{см}^{-1}$	$U$	$V$	$W$	$\omega^A, \text{см}^{-1}$	$U$	$V$	$W$	$\omega, \text{см}^{-1}$	$a$	$b$	$c^*$
94	0.956	-0.121	0.266	50	0.970	0.242	0.022	80	0.892	-0.515	-0.275
36	-0.256	0.784	0.566	82	-0.232	0.951	-0.205	57	0.323	0.735	-0.020
119	-0.140	-0.609	0.780	88	-0.070	0.194	0.978	92	0.576	-0.211	0.805

тенденция сближения при низких температурах. Более резкий спад расчетных кривых по сравнению с экспериментальными при высоких температурах обусловлен, по-видимому, ангармонизмом колебаний, который не учитывается полностью квазигармоническим приближением.

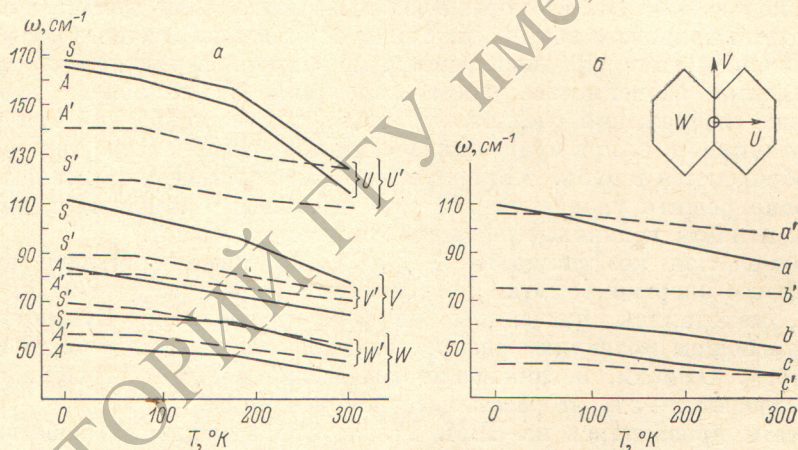


Рис. 1. Температурный ход частот малых колебаний кристалла нафталина

$a$  — либрационные частоты;  $U, V, W$  — главные оси инерции молекулы;  $b$  — трансляционные частоты;  $a, b, c$  — кристаллографические оси; сплошные линии — расчет; штриховые — эксперимент.

Для высокочастотных ветвей либрационных колебаний наблюдаются большие расхождения экспериментальных и расчетных кривых, увеличивающихся в области низких температур (до 20—25%). Такая ситуация, по всей вероятности, обусловлена взаимодействием решеточных колебаний с внутримолекулярными. Именно в колебательных спектрах молекулы нафталина обнаружены две низкочастотные полосы [12, 13] 176 и 195  $\text{см}^{-1}$  (следующая по величине частота 359  $\text{см}^{-1}$ ), антрацена [14] — 96 и 137  $\text{см}^{-1}$  (следующая по величине частота 250  $\text{см}^{-1}$ ), дифенила [15] — 135 и 183  $\text{см}^{-1}$ . Наличие таких низкочастотных колебаний, естественно, делает некорректным рассмотрение молекулы в решетке как жесткого волчка.

В области высоких температур экспериментальные и расчетные кривые сближаются.



Если верно наше предположение о сильном взаимодействии решеточных и внутримолекулярных колебаний, то сближение в области высоких температур естественно обусловлено ангармонизмом решеточных колебаний, поскольку последний, как видно по низкочастотным ветвям, приводит к уменьшению частот при увеличении амплитуд колебаний, в то время

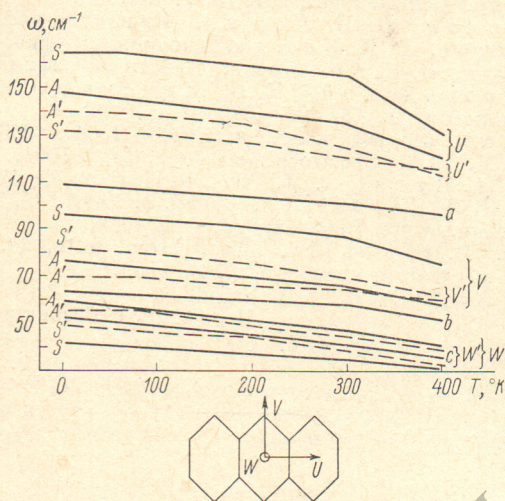


Рис. 2. Температурный ход частот малых колебаний кристалла антрацена.

как взаимодействие решеточных колебаний с внутримолекулярными должно увеличивать расхождение между частотой истинного решеточного колебания и вычисляемого нами в квазигармоническом приближении.

Расчет спектров в нашей модели содержит два приближения. Приближение атом-атомного потенциала для взаимодействия и учет ангармонизма

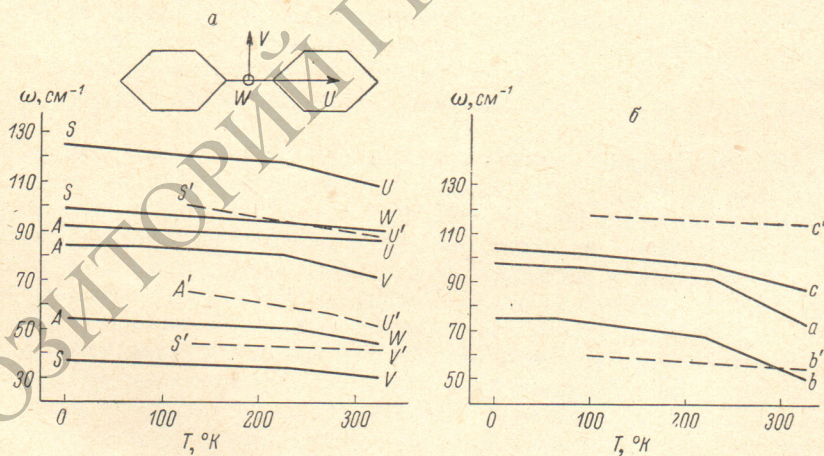


Рис. 3. Температурный ход частот малых колебаний кристалла дифенила. а — либрационные частоты, б — трансляционные частоты.

колебаний в квазигармоническом приближении. Поскольку вклад ангармонизма растет с амплитудой колебаний, то наиболее чистые условия проверки приближения атом-атомного потенциалов — сравнение с экспериментальным спектром при абсолютном нуле. Однако, как видно на примерах рассмотренных выше кристаллов, необходимо учитывать взаимодействие с низкочастотными внутримолекулярными колебаниями, что мы и собираемся сделать.



### Литература

- [1] А. И. Китайгородский, К. В. Мирская. Кристаллография, 6, 507, 1961.
- [2] К. В. Мирская. Автореф. канд. дисс., ИКАН, М., 1966.
- [3] G. S. Pawley. Phys. status solidi, 20, 347, 1967.
- [4] P. Weulersse. Compt. rend., 264, B327, 1967.
- [5] А. П. Рыженков, В. И. Кожин. Кристаллография, 12, 1079, 1967.
- [6] А. П. Рыженков, В. И. Кожин. Кристаллография, 14, 896, 1969.
- [7] К. В. Мирская, И. Е. Козлова. Кристаллография, 14, 412, 1969.
- [8] А. И. Китайгородский, К. В. Мирская, В. Ф. Березницкая. Кристаллография, 15, 405, 1970.
- [9] А. А. Рахимов. Автореф. канд. дисс., ФИАН, М., 1966.
- [10] M. Sizuku, M. Ito. Spectrochimica Acta, 24A, 1091, 1968.
- [11] A. Kastler, A. Rousset. J. Phys. Radium, 2, 49, 1941.
- [12] S. S. Mitre, H. N. Bernstein. Canad. J. Phys., 37, 553, 1959.
- [13] Е. П. Крайнов. Опт. и спектр., 16, 763, 1964.
- [14] D. J. Evans, D. B. Scully. Spectrochim. Acta, 20, 891, 1964.
- [15] М. А. Ковнер. Опт. и спектр., 1, 742, 1956.

Поступило в Редакцию 3 февраля 1971 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины