

РАСЧЕТ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ ДИЭТИЛАМИНА

В. А. Дементьев, М. П. Носкова и Л. А. Грибов

Оценка реальной конформации молекулы диэтиламина на основе расчета положения максимумов полос поглощения его ИК спектра не достаточно надежна в силу очень близкого расположения отдельных максимумов в различных конформациях молекулы. Дополнительную информацию о строении молекулы мы можем получить, рассчитав спектральные кривые колебательного спектра диэтиламина во всех вероятных конформациях. Современная полумпирическая теория интенсивностей позволяет проводить анализ интенсивностей в ряду близких по строению молекул на основе экспериментально измеренных дипольных моментов простых молекул и найденных для них электрооптических параметров — дипольных моментов связей и производных от них по естественным координатам.

Расчет интенсивностей колебательных полос поглощения проводится по программе, составленной для ЭВМ «Минск-22» на кафедре физики Тимирязевской сельскохозяйственной академии [1].

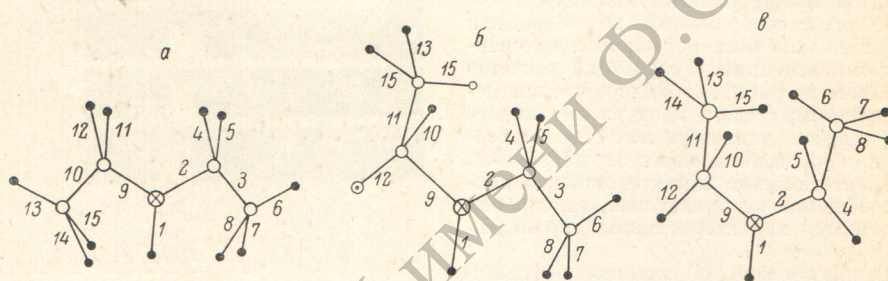


Рис. 1. Модель молекулы диэтиламина.

a — конформация молекулы «транс-транс», связи 2, 3, 9, 11 лежат в плоскости чертежа; *b* — конформация молекулы «транс-гош», в плоскости чертежа лежат связи 2, 3, 6, под плоскостью — связь 11; *c* — конформация «гош-гош», связь 3 находится над плоскостью чертежа, а связь 11 — под плоскостью.

Для того чтобы сделать результаты расчета колебательного спектра наглядными и облегчить сравнение расчетного и экспериментального спектров, была разработана программа графического построения расчетной спектральной кривой на ЭЦВМ «Мир-1». Контур расчетного спектра строится в осях: частота x , коэффициент поглощения J . Каждая расчетная частота ν_i представляется в спектре гауссовой кривой, площадь которой пропорциональна рассчитанной интегральной интенсивности A_i , а полуширина σ_i вводится как эмпирический параметр на основе анализа экспериментальных спектров родственных соединений. Коэффициент поглощения $J(x)$ для произвольной частоты x находится как сумма ординат всех N заданных гауссовых кривых

$$J(x) = \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{2.5\sigma_i} \exp\left[-\frac{(x - \nu_i^2)}{2\sigma_i^2}\right].$$

В качестве исходных данных в машину «Мир-1» вводятся частоты ν_i и интенсивности A_i , рассчитанные на ЭЦВМ «Минск-22», а также полуширины σ_i и требуемый шаг графика. Машина «Мир-1» с заданным шагом рассчитывает и выводит на график величины $J(x)$. Таким образом, данная программа моделирует перекрывание элементарных полос поглощения и образование сложных полос в спектре поглощения.

Модель молекулы диэтиламина в трех возможных конформациях представлена на рис. 1. *a* — «транс-транс» расположение — все связи СС и СН лежат в одной плоскости, *b* — «транс-гош» расположение — связи СС и СН лежат в двух разных плоскостях под углом $54^\circ 44' 08''$ ($1/2$ тетраэдрического), *c* — «гош-гош» расположение — связи СС и СН через одну развернуты относительно друг друга на тетраэдрический угол. Геометрические параметры и силовые постоянные молекулы мы приводили раньше. За начальную систему электрооптических параметров были приняты параметры некоторых сходных молекул — этана [2], метиламина [3] и спирта. Расчеты показали, что правило аддитивности электрооптических параметров в данном случае плохо применимо (как и в общем случае расчета электрооптических параметров сложной многоатомной молекулы). Последовательная вариация электрооптического поля молекулы позволила получить достаточно удовлетворительное совпадение рассчитанной и экспери-

Таблица 1

Влияние конформационной изомерии на интенсивность
полос поглощения в ИК спектре диэтиламина

[TG]	A	[GG]	A	[TT]	A
3310	0,72	3310	0,75	3308	0,72
3147	0,68	3147	0,69	3022	0,60
3090	0,54	3090	0,54	3006	0,54
2975	0,56	2975	0,59	2976	0,55
2921	0,93	2921	0,91	2918	0,54
2891	0,68	2891	0,69	2891	0,71
2848	0,14	2848	0,14	2891	0,69
1482	0,14	1483	0,00	1489	0,10
1474	0,08	1475	0,07	1475	0,07
1466	0,13	1465	0,11	1468	0,20
1465	0,15	1465	0,10	1465	0,22
1452	0,06	1455	0,18	1463	0,10
1442	0,37	1441	0,42	1445	0,14
1429	0,42	1427	0,40	1440	0,33
1388	0,24	1390	0,14	1396	0,35
1384	0,20	1385	0,25	1388	0,31
1287	0,26	1282	0,23	1296	0,20
1252	0,24	1253	0,20	1283	0,30
1210	0,12	1208	0,02	1209	0,06
1199	0,03	1206	0,28	1192	0,05
1152	0,17	1158	0,77	1134	0,58
1094	0,20	1092	0,17	1131	0,35
1047	0,29	1047	0,26	1081	0,13
1033	0,20	1021	0,24	1054	0,37
1026	0,23	1027	0,21	1033	0,18
1020	0,05	1020	0,00	1027	0,20
952	0,19	950	0,08	967	0,03
881	0,04	882	0,12	911	0,08
831	0,06	815	0,04	841	0,12
775	0,14	778	0,11	781	0,04
676	1,28	699	1,15	658	1,26
488	0,14	473	0,27	438	0,04
360	0,07	368	0,03	405	0,02
251	0,02	285	0,00	197	0,00

Таблица 2

Электрооптическое поле диэтиламина

Дипольные моменты (в дебаях) — μ : CN = 0.50, CC = 0.00, CH = 0.28, NH = 1.00.Производные от дипольных моментов связей по естественным координатам $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ (дебай / ангстрем):

$$\frac{\partial \mu_{CN}}{\partial q_{CN}} = 0.7, \quad \frac{\partial \mu_{CN}}{\partial q_{CN'}} = 0.1, \quad \frac{\partial \mu_{CN}}{\partial q_{CC}} = 0.2, \quad \frac{\partial \mu_{CN}}{\partial q_{CH}} = 0.01,$$

$$\frac{\partial \mu_{CN}}{\partial q_{NH}} = 0.4, \quad \frac{\partial \mu_{CN}}{\partial \alpha, \partial \beta, \partial \varphi} = 0.3;$$

$$\frac{\partial \mu_{CN}}{\partial \gamma} = 0.6; \quad \frac{\partial \mu_{CN}}{\partial \gamma'} = -0.2;$$

$$\frac{\partial \mu_{CC}}{\partial q_{CN}} = 0.05;$$

$$\frac{\partial \mu_{CH}}{\partial q_{CH}} = 0.74, \quad \frac{\partial \mu_{CH}}{\partial q_{CH'}} = 0.31, \quad \frac{\partial \mu_{CH}}{\partial q_{CN}, \partial q_{CC}} = 0.31;$$

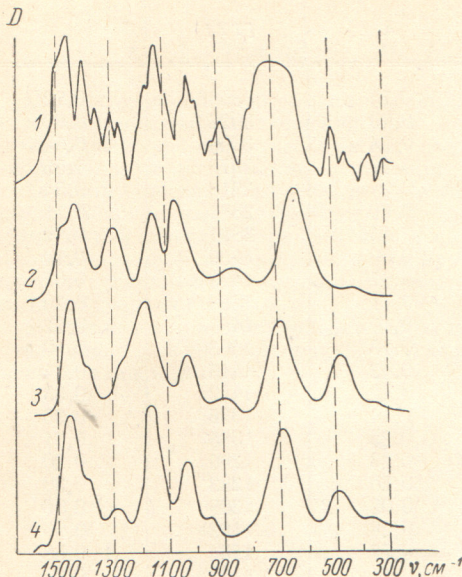
$$\frac{\partial \mu_{CH}}{\partial \beta, \partial \alpha} = 0.5, \quad \frac{\partial \mu_{CH}}{\partial \beta', \partial \alpha'} = 0.45;$$

$$\frac{\partial \mu_{NH}}{\partial q_{NH}} = 1.0, \quad \frac{\partial \mu_{NH}}{\partial q_{CN}} = 0.4, \quad \frac{\partial \mu_{NH}}{\partial \gamma, \partial \varphi} = 0.3.$$

Остальные параметры равны нулю

ментальной относительной интегральной интенсивности полос поглощения колебательного спектра диэтиламина.

В табл. 1 приведены расчетные значения частот и интенсивностей полос поглощения диэтиламина в трех конформациях. Окончательные значения электрооптических параметров представлены в табл. 2.



На основе описанной программы на ЭЦВМ «Мир-1» были построены графически контуры колебательных спектров моделей молекулы диэтиламина в трех конформациях. Рис. 2 показывает, что сравнение расчетной спектральной кривой с экспериментальным спектром значительно облегчает процесс отнесения частот. Нетрудно заметить, что две последние спектральные кривые дают наиболее удовлетворительное совпадение с экспериментальным ИК спектром, что позволяет считать конформации [TG] и [GG] реально существующими в конденсированной фазе диэтиламина.

Рис. 2. Экспериментальный спектр и рассчитанные спектральные кривые молекулы диэтиламина в трех конформациях.

1 — эксперимент, 2 — транс-транс, 3 — транс-гош, 4 — гош-гош.

Литература

- [1] В. А. Деметьев. Изв. Тимирязевск. с.-х. акад., № 6, 204, 1971.
- [2] Л. А. Грибов. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М., АН СССР, 1963.
- [3] Е. М. Попов, В. Н. Желтова. Ж. прикл. спектр., 13, 1046, 1970.

Поступило в Редакцию
21 февраля 1972 г.

УДК 535.2

ПОГЛОЩЕНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ФОТОЭФФЕКТА В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Г. Г. Павлов

Рассмотрим фотоионизацию атома во внешнем магнитном поле. Пусть $\rho_{\alpha\beta}(\mathbf{n}\omega)$ элемент поляризационной матрицы плотности фотона ($\mathbf{n}$ и ω — направление распространения и частота излучения, α и β — поляризационные индексы). Коэффициент поглощения для этого элемента в результате фотоионизации есть произведение концентрации атомов в исходном состоянии на величину

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{n}\omega) = \frac{2\pi}{\hbar c} \sum_f V_{\alpha}^{fi}(\mathbf{n}\omega) [V_{\beta}^{fi}(\mathbf{n}\omega)]^* \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega), \quad (1)$$

где i и f — квантовые числа начального и конечного состояний атома, ε_i — энергия атома в i -том состоянии, $V_{\alpha}^{fi}(\mathbf{n}\omega)$ — матричный элемент перехода $i \rightarrow f$, соответствующий поглощению излучения. Величина $\sigma_{\alpha\alpha}(\mathbf{n}\omega)$ есть сечение поглощения излучения с поляризацией типа α . Ограничимся практически важным случаем, когда орбитальный и спиновый моменты начального состояния равны нулю. Если энергия взаимодействия электронов с полем в начальном состоянии много меньше расстояния до ближайшего дискретного уровня (практически $B \ll 10^7 \div 10^8$ гаусс), то магнитное поле не влияет на исходное состояние атома. В качестве волновой функции конечного состояния выберем волновую функцию электрона в однородном магнитном поле с определенным значением проекции момента m на направление поля [1]. Это соответствует