

## К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова и Д. Н. Щепкин

Рассмотрен вопрос о расчете сдвигов колебательных полос при переходе от газовой к конденсированной фазе. Показано, что применение потенциала межмолекулярных взаимодействий, построенного на основе модели Онзагера—Бэтчера, не обеспечивает согласия с экспериментальными данными и приводит к качественно неверной зависимости сдвига от плотности вещества.

Одним из наиболее общих проявлений межмолекулярных взаимодействий в колебательных спектрах является сдвиг спектральных полос при переходе от газовой к конденсированной фазе вещества или к раствору. При отсутствии специфических взаимодействий типа водородной связи сдвиги частот обычно составляют  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  абсолютного значения частоты. Очевидно, что теория такого небольшого, хотя и легко наблюдаемого эффекта, должна основываться на весьма точных сведениях о виде потенциалов межмолекулярного взаимодействия и их зависимости от колебательных координат исследуемой молекулы. Таким образом, количественные расчеты сдвигов колебательных частот при фазовых переходах остаются одной из самых трудных проблем спектроскопии конденсированных систем. Такие расчеты были выполнены, в частности, с использованием потенциала универсальных межмолекулярных взаимодействий, построенного на основе известной модели Онзагера—Бэтчера [1-5]. В настоящей работе анализируются результаты, к которым приводит применение этого потенциала.

1. Рассмотрим осциллятор с кубической ангармоничностью

$$V(q) = \frac{1}{2} \omega q^2 + bq^3, \quad (1)$$

где  $q$  — безразмерная колебательная координата с приведенной массой  $M$ , определенная как

$$q = \sqrt{\gamma} (R - R_e), \quad \gamma = \frac{4\pi^2 M \omega c}{h}. \quad (2)$$

Пусть имеется потенциал межмолекулярного взаимодействия  $U = U(\tau, q)$ , зависящий от совокупности конфигурационных координат  $\tau$  и колебательной координаты  $q$  рассматриваемой молекулы, который может быть разложен в ряд

$$U(\tau, q) = U_e(\tau) + U'(\tau)q + \frac{1}{2} U''(\tau)q^2 \dots \quad (3)$$

Общее выражение для сдвига частоты  $\Delta\nu = \nu_{\text{газ}} - \nu_{\text{р-р}}$  основного колебательного перехода осциллятора (1), возмущенного наличием потенциала (3), было получено Букинггемом [6]. В координатах (2) это выражение имеет вид

$$\Delta\nu = \left\langle -\frac{1}{2} U'' + \frac{3b}{\omega} U' \right\rangle_{\tau}, \quad (4)$$



где угловые скобки означают усреднение по всем конфигурациям молекул, окружающих данную. Используя волновую функцию ангармонического осциллятора [7], нетрудно показать, что в 1 порядке теории возмущений коэффициент при  $U'$  равен изменению математического ожидания колебательной координаты при переходе  $(v+1) \leftarrow v$

$$\Delta q = \langle v+1 | q | v+1 \rangle - \langle v | q | v \rangle = -\frac{3b}{\omega}.$$

Таким образом, имеется эквивалентная форма записи (4), а именно

$$\Delta v = \left\langle -\frac{1}{2} U'' - \Delta q U' \right\rangle_{\tau}. \quad (5)$$

В работе [8] был предложен модельный потенциал межмолекулярного взаимодействия, который для случая молекулы, находящейся в неполярной среде, может быть представлен в виде

$$U(q) = U_0 - F_1 \mu^2(q) - F_3 \alpha(q). \quad (6)$$

Здесь  $U_0$  — составляющая потенциала взаимодействия, не зависящая от колебательной координаты,

$$F_1 = \frac{1}{a^3} \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \quad F_3 = \frac{3}{2a^3} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

$\varepsilon$  и  $n$  — соответственно диэлектрическая постоянная и показатель преломления среды;  $I_1$  и  $I_2$  — потенциалы ионизации взаимодействующих молекул;  $a$  — радиус полости Онзагера, который принимается близким к вандерваальсовому радиусу молекулы и считается молекулярной постоянной;

$$\mu(q) = \mu_e + \mu' q + \frac{1}{2} \mu'' q^2$$

есть функция дипольного момента, а

$$\alpha(q) = \alpha_e + \alpha' q + \frac{1}{2} \alpha'' q^2$$

функция поляризуемости рассматриваемого колебания. Подставляя потенциал (6) в (5), получим окончательное выражение для сдвига частоты основного перехода

$$\Delta v = \left( F_1 \mu'^2 + F_1 \mu_e \mu'' + \frac{1}{2} F_3 \alpha'' \right) + \Delta q (2F_1 \mu_e \mu' + F_3 \alpha'). \quad (7)$$

Отметим, что использование потенциала (6), в силу его модельного характера, автоматически обеспечивает усреднение по конфигурациям, требуемое выражениями (4) и (5).

Нетрудно убедиться, что с точностью до совершенно незначительного изменения дипольного момента при переходе от газа в конденсированную среду первый член в формуле (7) совпадает с гармонической частью сдвига, полученной в работе [1] (по исправлению допущенных там ошибок), а второй член в (7) совпадает с полученной там же ангармонической частью сдвига.

Теория Букингема может быть вполне строго распространена на колебания многоатомных молекул при условии, что известно их ангармоническое силовое поле. Если использовать силовое поле, приведенное в [9], то сдвиги частот нормальных колебаний линейной трехатомной молекулы XYZ выражаются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \Delta v_1(\Sigma) &= \left\langle -\frac{1}{2} U''_{11} + \frac{3b_{111}}{\omega_1} U'_1 + \frac{b_{113}}{\omega_3} U'_3 \right\rangle_{\tau}, \\ \Delta v_2(\Pi) &= \left\langle -\frac{1}{2} U''_{22} + \frac{b_{122}}{\omega_1} U'_1 + \frac{b_{223}}{\omega_3} U'_3 \right\rangle_{\tau}, \\ \Delta v_3(\Sigma) &= \left\langle \frac{1}{2} U''_{33} + \frac{3b_{333}}{\omega_3} U'_3 + \frac{b_{133}}{\omega_1} U'_1 \right\rangle_{\tau}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$



где, например,  $U''_{11} = \partial^2 U / \partial q_3^2$ ;  $U'_3 = \partial U / \partial q_3$  и т. д.;  $\omega_i$  — нулевые частоты,  $b_{ijk}$  — кубические постоянные ангармоничности. Исходя из потенциала (6), находим, что сдвиг частоты антисимметричного валентного колебания  $\nu_3$  молекулы симметрии  $D_{\infty h}$  ( $b_{333} = 0$ ;  $\mu_e = 0$ ) равен

$$\Delta\nu_3(\Sigma_u) = F_1 \mu'_3{}^2 + F_3 \left( \frac{1}{2} \alpha''_{33} - \frac{b_{133}}{\omega_1} \alpha'_1 \right). \quad (9)$$

2. Перейдем к сравнению результатов, даваемых формулами (7) и (9), с экспериментальными данными и результатами предыдущих расчетов. Простейшим объектом для такого сравнения является молекула водорода, у которой  $\mu_e = \mu' = \mu'' = 0$  и, следовательно,

$$\Delta\nu = \frac{3}{2a^3} \left( \frac{1}{2} \alpha'' + \Delta q \alpha' \right) F, \quad (10)$$

где

$$F = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (11)$$

Молекулярные постоянные  $H_2$  равны:  $\alpha' = 0.152 \text{ \AA}^3$  [10];  $\alpha'' = 0.014 \text{ \AA}^3$ ;  $\Delta q = 0.412$  [11] (по данным [12],  $\Delta q = 0.404$ ). Остальные параметры, необходимые для вычисления факторов  $F$ , а также радиус полости  $a = 3 \text{ \AA}$ , принимались теми же, что и в работе [2]. Результаты расчетов сдвигов основной колебательной полосы водорода в растворах и их сравнение с экспериментальными данными приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сдвиги частоты ( $\Delta\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ ) основных колебательных переходов  $H_2$  и  $HCl$  в растворах

| Раствори-<br>тель     | Экспери-<br>мент * | Расчет               |                          |
|-----------------------|--------------------|----------------------|--------------------------|
|                       |                    | по дан-<br>ным [2,3] | настоя-<br>щая<br>работа |
| Водород               |                    |                      |                          |
| Ar (90 K)             | 10                 | 13                   | 34                       |
| Kr (120 K)            | 14                 | 16                   | 41                       |
| Xe (160 K)            | 21                 | 18                   | 48                       |
| SiCl <sub>4</sub>     | 19                 | 20                   | 51                       |
| CCl <sub>4</sub>      | 23                 | 22                   | 56                       |
| CS <sub>2</sub>       | 35                 | 26                   | 68                       |
| Хлористый водород     |                    |                      |                          |
| N <sub>2</sub> (77 K) | 26                 | 26                   | 45                       |
| Ar (4 K)              | 23                 | 29                   | 55                       |
| Kr (10 K)             | 35                 | 33                   | 66                       |
| Xe (165 K)            | 34                 | 43                   | 71                       |
| Xe (10 K)             | 48                 | —                    | 87                       |
| CCl <sub>4</sub>      | 56                 | 48                   | 84                       |

\* По данным [3, 13, 25, 26].

Таблица 2

Сдвиги частоты ( $\Delta\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ ) валентного антисимметричного колебания  $\nu_3$   $CO_2$  и  $CS_2$  в растворах

| Растворитель                   | Эксперимент * | Расчет |
|--------------------------------|---------------|--------|
| <b><math>CO_2</math></b>       |               |        |
| O <sub>2</sub> (90 K)          | 6             | 26     |
| CO <sub>2</sub> (65—80 K)      | 6.5           | 46     |
| C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> | 12            | 43     |
| CCl <sub>4</sub>               | 13            | 50     |
| CS <sub>2</sub>                | 15            | 57     |
| <b><math>CS_2</math></b>       |               |        |
| Ar (90 K)                      | 7             | 23     |
| CCl <sub>4</sub>               | 16.5          | 46     |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>  | 19.5          | 42     |
| CS <sub>2</sub>                | 27            | 53     |

\* По данным [5, 32—35].

На рисунке представлена корреляция между наблюдаемыми сдвигами и значениями факторов (11) для более широкого круга систем. Экспериментальные величины  $\Delta\nu$  взяты из работ [13—17]. Функции Лорентц—Лоренца рассчитывались через плотности и молекулярные поляризации на основе данных:  $SF_6$  [18, 19],  $N_2$  и  $CF_4$  [20],  $H_2$  [21, 22],  $Ne$  [23]. Сплошная линия на рисунке соответствует теоретической зависимости, даваемой формулой (10). Кривая, соединяющая точки 10 и 11, описывает ход  $\Delta\nu$  в спектре чистого водорода при повышении давления от атмосферного [14] до 9.5 кбар [15]. Точка 12 отвечает раствору  $H_2$  в жидком неоне [16],

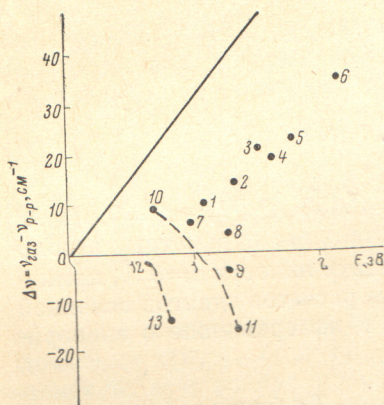


а точка 13 — тому же раствору, закристаллизованному при 4 К и давлении около 1.5 кбар [17].

Другим подходящим для проверки модели объектом может служить хлористый водород. Молекулярные постоянные HCl составляют  $\mu_e = 1.09 D$ ;  $\mu' = 0.097 D$ ;  $\mu'' = 0.002 D$  [24];  $\alpha' = 0.12 \text{ \AA}^3$  [3];  $\Delta q = 0.31$  [24]. Величина  $\alpha''$  неизвестна, но можно предполагать, что вклад соответствующего слагаемого в (7) будет пренебрежимо мал. Прочие параметры взяты из работы [3]. Показатели преломления конденсированных благородных газов были пересчитаны на плотности, отвечающие условиям, при которых были получены экспериментальные данные [25, 26]. Результаты также

представлены в табл. 1.

Применим теперь формулу (9) для расчета сдвига полос  $\nu_3 \text{ CO}_2$  и  $\text{CS}_2$  в конденсированных системах. Молекулярные постоянные  $\text{CO}_2$  равны:  $\mu'_3 = 0.454 D$ ;  $\alpha''_{33} \approx 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3$  [27];  $\alpha'_1 = 0.109 \text{ \AA}^3$  [10];  $\omega_1 = 1354 \text{ см}^{-1}$ ;  $b_{133} = -249 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_3 = -2349 \text{ см}^{-1}$  [28];  $a = 2.4 \text{ \AA}$  [29] (ван-дер-ваальсов радиус  $\text{CO}_2$  равен  $2.5 \text{ \AA}$ , а газокINETический —  $2.3 \text{ \AA}$  [30]). Для молекулы  $\text{CS}_2$ :  $\mu'_3 = 0.542 D$  [5];  $\alpha'_1 = 0.25 \text{ \AA}^3$  [10];  $\omega_1 = 672 \text{ см}^{-1}$ ;  $b_{133} = -128 \text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_3 = -1535.5 \text{ см}^{-1}$  [31]. Величина  $\alpha''_{33}$  сероуглерода неизвестна, но результаты, полученные для молекулы  $\text{CO}_2$ , показывают, что этим членом можно пренебречь. Вычисленные и экспериментальные значения  $\Delta\nu_3$  представлены в табл. 2.



Соотношение между сдвигами частоты перехода (1—0)  $\text{H}_2$  и факторами  $F$  растворителей.

1 — Ar, 2 — Kr, 3 — Xe, 4 —  $\text{SiCl}_4$ , 5 —  $\text{CCl}_4$ , 6 —  $\text{CS}_2$ , 7 —  $\text{N}_2$ , 8 —  $\text{SF}_6$ , 9 —  $\text{CF}_4$ , 10, 11 —  $\text{H}_2$ , 12, 13 — Ne.

3. В работах [1-5] утверждается, что теория сдвигов колебательных частот, основанная на применении потенциала (6), обеспечивает не только качественное, но и удовлетворительное количественное согласие с опытом. Материал табл. 1 и 2 показывает, что в действительности никакого согласия с экспериментальными данными получить не удастся. Как уже отмечалось, указанная теория по-существу не отличается от теории Букингема, однако детальный анализ проделанных в этих работах расчетов затруднителен. Одна из причин расхождений с нашими результатами связана с неверной оценкой изменения межъядерного расстояния при колебательном переходе. Например, для водорода в [2] принималось  $\Delta R = 0.0317 \text{ \AA}$ , а правильное значение равно  $0.051 \text{ \AA}$  [11], для HCl в [3] принято  $\Delta R = 0.0198 \text{ \AA}$  вместо  $0.0335 \text{ \AA}$  [24]. При расчете сдвига полосы  $\nu_3 \text{ CS}_2$  [5] авторы ограничились гармоническим приближением и не приняли во внимание ангармонический (дисперсионный) член, который дает 70% полного сдвига. Аналогичные некорректности допущены и в работе [4].

Как видно из рисунка, применение модельного потенциала (6) приводит к качественно неверной зависимости сдвига колебательной полосы от плотности вещества. Поскольку факторы  $F_1$  и  $F_3$  с ростом плотности увеличиваются, модель предсказывает монотонный рост  $\Delta\nu$ , что находится в противоречии с экспериментальными данными. Этот дефект модели не может быть исправлен какими-либо вариациями радиуса полости  $a$  и связан с учетом зависимости от колебательных координат потенциала отталкивания, который скрыт в слагаемом  $U_0$  и, как известно, приводит к повышению частоты [36]. Игнорирование положительной ветви потенциала взаимодействия влечет за собой преувеличение роли отрицательной ветви, т. е. притяжения. Действительно, вычисленные на основе модельного потенциала (6) сдвиги частот в несколько раз превосходят экспериментальные значения.



# Литература

- [1] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев, О. И. Максимова. *Опт. и спектр.*, 25, 45, 1968.
- [2] О. И. Архангельская, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 27, 702, 1969.
- [3] О. И. Архангельская, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 27, 778, 1969.
- [4] С. Х. Акопян, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 26, 537, 1969.
- [5] С. Х. Акопян, О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 36, 322, 1974.
- [6] A. D. Buckingham. *Proc. Roy. Soc.*, A248, 169, 1958; A255, 32, 1960.
- [7] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*. ГИТТЛ, М. Л., 1949.
- [8] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 24, 910, 1968.
- [9] Т. Д. Коломийцова, С. М. Меликова, Д. Н. Щепкин. *Опт. и спектр.*, 39, 602, 1975.
- [10] W. F. Murphy, W. Holzer, H. J. Bernstein. *Appl. Spectr.*, 23, 211, 1969.
- [11] W. Kolos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, 41, 3674, 1964; 46, 1426, 1967.
- [12] B. Stoeicheff, *Canad. J. Phys.*, 35, 730, 1957.
- [13] М. О. Буланин. Автореф. докт. дисс., Л., 1968.
- [14] H. P. Gush, W. F. J. Hare, E. J. Allin, H. L. Welsh. *Canad. J. Phys.*, 38, 176, 1960.
- [15] M. Jean-Louis, H. Vu. *Rev. Phys. Appliquée*, 7, 89, 1972.
- [16] G. E. Ewing, S. Trajmar. *J. Chem. Phys.*, 42, 4038, 1965.
- [17] M. Jean-Louis, M. Bahreini, H. Vu. *C. r. Acad. Sci.*, 268, B41, 1969.
- [18] J. K. Tison, E. R. Hunt. *J. Chem. Phys.*, 54, 1526, 1971.
- [19] R. D. Nelson, Jr., R. H. Cole. *J. Chem. Phys.*, 54, 4033, 1971.
- [20] H. L. Frish, Z. W. Salsburg. *Simple Dense Fluids*, Ac. Press, N.—Y., 1968.
- [21] J. W. Stewart. *Phys. Rev.*, 97, 578, 1955.
- [22] B. A. Younglove. *J. Chem. Phys.*, 48, 4181, 1968.
- [23] B. Meyer. *Low Temperature Spectroscopy*. Am. Elsevier, N. Y., 1971.
- [24] E. W. Kaiser. *J. Chem. Phys.*, 53, 1686, 1970.
- [25] H. Goldring, J. Kwok, G. W. Robinson. *J. Chem. Phys.*, 43, 3220, 1965.
- [26] L. F. Keyser, G. W. Robinson. *J. Chem. Phys.*, 44, 3225, 1966.
- [27] Р. Ахмеджанов. Автореф. канд. дисс., Л., 1974.
- [28] I. Suzuki. *J. Molec. Spectr.*, 25, 479, 1968.
- [29] В. Браун. *Диэлектрики*. ИЛ, М., 1961.
- [30] М. В. Волькенштейн. *Строение и физические свойства молекул*. Изд. АН СССР, Л., 1955.
- [31] D. F. Smith, J. Overend. *J. Chem. Phys.*, 54, 3632, 1971.
- [32] В. В. Берцев, М. О. Буланин, Т. Д. Коломийцова. *Опт. и спектр.*, 35, 277, 1973.
- [33] H. Yamada, W. P. Person. *J. Chem. Phys.*, 41, 2478, 1964.
- [34] Р. Ахмеджанов, Н. Д. Орлова, Л. А. Позднякова. *Молекулярная спектроскопия*, сб. 3. Изд. ЛГУ, 1975.
- [35] D. B. Cunliffe-Jones. *Spectr. Acta*, 25A, 779, 1969.
- [36] R. R. Wiederkehr, H. G. Drickamer. *J. Chem. Phys.*, 28, 311, 1958.

Поступило в Редакцию 2 апреля 1975 г.