

ВЛИЯНИЕ СВЯЗИ ВНУТРЕННЕГО И ОБЩЕГО ВРАЩЕНИЙ НА ФОРМУ ТОРСИОННЫХ ПОЛОС В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ С ВНУТРЕННИМ ВРАЩЕНИЕМ В ЖИДКОСТЯХ

В. М. Зацепин

Вычислены и выражены через зависящий от частоты тензор вращательной диффузии и молекулярные параметры уширение и сдвиг торсионных полос молекул с внутренним вращением в жидкостях за счет связи общего и внутреннего вращений. Проведена численная оценка, показывающая, что вклад в ширину торсионных полос за счет указанной связи может превысить вклад от общего переориентационного движения.

Торсионные колебания в молекулах с внутренним вращением (вращательные качания одной части молекулы относительно другой) сильно «перемешаны» с вращательным движением молекулы как целого (будем называть соответствующий член в гамильтониане взаимодействием или связью внутреннего и общего вращений). Влияние этой связи на колебательный спектр в газовой фазе хорошо изучено [1, 2]. Проявления же связи внутреннего и общего вращений в ИК спектрах жидкостей, насколько нам известно, в литературе не рассматривались. Отметим, что экспериментально наблюдаемые торсионные полосы в жидкостях, как правило, значительно уширены по сравнению с колебательными. Проведенный в данной работе анализ показывает, что одной из причин этого большого уширения является связь общего и внутреннего вращений.

М о д е л ь и г а м и л ь т о н и а н

Будем рассматривать следующую модель молекулы с внутренним вращением [2]: молекула состоит из твердого симметричного волчка (например, CN_3 -группы), связанного с твердым остовом, который может быть полностью асимметричным. Имеется четыре степени свободы, три для вращения всей молекулы и одна для торсионного (заторможенного) вращения двух групп. Ось внутреннего вращения совпадает с осью симметричного волчка, но может иметь произвольную (фиксированную) ориентацию относительно остова. Для этой модели структурные параметры являются константами, не зависящими от угла внутреннего вращения. Ограничимся, как и в [2], молекулами с относительно высокими барьерами внутреннего вращения и внутренним волчком трехкратной симметрии с потенциальным барьером вида

$$V(\theta) = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\theta), \quad (1)$$

θ — угол внутреннего вращения. Далее будут использованы следующие обозначения: $g=1, 2, 3$ относится к главным осям инерции, фиксированным в остове молекулы, J_g — главные моменты инерции всей молекулы, J_1 — момент инерции внутреннего волчка относительно его оси симметрии, λ_g — направляющие косинусы между осью волчка и главными

осями, rJ_θ — приведенный момент инерции для внутреннего вращения, где

$$r = 1 - \sum_g \lambda_g^2 J_\theta \frac{1}{J_g},$$

P_g — компоненты полного углового момента по главным осям, p — полный угловой момент внутреннего волчка вдоль его оси симметрии,

$$P = \sum_g P_g \lambda_g \frac{J_\theta}{J_g},$$

v — главное квантовое число, σ — индекс, указывающий симметрию или периодичность волновой функции торсионного колебания. Для трехкратного барьера $\sigma=0$ для A -представлений и $\sigma=\pm 1$ для E -представлений, ω_g — средняя вращательная частота всей молекулы вокруг оси g ,

$$\omega_g^2 = \langle \omega_g^2(t) \rangle, \quad \omega_g(t) = \frac{\hbar}{J_g} P_g,$$

$\langle \dots \rangle$ — символ усреднения по ансамблю, τ_g — время корреляции компоненты $\omega_g(t)$ угловой скорости, $[A, B] = AB - BA$, $\{A, B\} = AB + BA$, $i=1, 2, 3$.

Запишем гамильтониан в виде [2]

$$H = H_v + F(p - P)^2 + V(\theta), \quad (2)$$

где H_v — обычный гамильтониан для твердого волчка,

$$H_v = \sum_g \frac{\hbar^2 P_g^2}{2J_g}, \quad (3)$$

а коэффициент во втором члене

$$F = \frac{\hbar^2}{2rJ_\theta}. \quad (4)$$

Оператор $p - P$ есть относительный угловой момент волчка и остова. Если бы перекрестным членом $-2FpP$, описывающим связь внутреннего и общего вращений, можно было пренебречь в (2), то гамильтониан разделился бы на два члена, один H_v — для твердого волчка, второй — торсионный гамильтониан,

$$Fp^2 + V(\theta). \quad (5)$$

Ниже будем изучать колебательную релаксацию системы с гамильтонианом (5) при добавлении к нему перекрестного члена $-2FpP$, при этом величина $P(t)$ будет рассматриваться как квантовое случайное поле, ответственное за релаксацию.

Собственными функциями $\psi_{v\sigma}(\theta)$ гамильтониана (5) с $V(\theta)$ вида (1) являются периодические функции Матье двух типов [1, 2]. Первый тип имеет период $2\pi/3$ по θ и преобразуется по A -представлению группы симметрии C_3 ; второй тип имеет период 2π и принадлежит E -представлению. Следовательно, каждый торсионный уровень v состоит из двух подуровней: невырожденного $\sigma=0$ и дважды вырожденного $\sigma=\pm 1$. Гамильтониан (5) и перекрестный член $-2FpP$ диагональны по индексу σ . Ограничимся двухуровневым приближением и рассмотрим переход $v=0 \rightarrow v=1$. В силу диагональности гамильтониана по σ рассмотрение можно вести при определенном значении σ . Очевидно, что при этом гамильтониан может быть представлен в виде матрицы размера 2×2 , которую запишем в виде разложения по матрицам Паули и единичной матрице.

Матрицы Паули γ_i имеют вид

$$\gamma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \gamma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \gamma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Опустив член, пропорциональный единичной матрице (он коммутирует с γ_i), представим торсионный гамильтониан в виде

$$H_i = H_0 + H_{\text{int}}, \quad H_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \gamma_3, \quad H_{\text{int}} = \hbar \sum_i Q_i \gamma_i, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 &= E_1 - E_0, \\ Q_1(t) &= -\frac{F}{\hbar} (p_{10} + p_{01}) P(t), \quad Q_2(t) = -i \frac{F}{\hbar} (p_{10} - p_{01}) P(t), \\ Q_3(t) &= -\frac{F}{\hbar} (p_{11} - p_{00}) P(t). \end{aligned} \quad (8)$$

Отметим, что величины $p_{v_1 v_2}$, E_0 , E_1 , а следовательно, и ω_0 зависят от σ . Матричные элементы оператора p , определяемые как

$$p_{v_1 v_2}(\sigma) = -i \int_0^{2\pi} \psi_{v_1 \sigma}^* \frac{\partial}{\partial \theta} \psi_{v_2 \sigma} d\theta, \quad (9)$$

имеют следующую структуру [1]:

$$p_{v_1 v_2}(0) = i |p_{v_1 v_2}(0)|, \quad p_{v_1 v_1}(1) = p_{v_1 v_1}^*(1) = -p_{v_1 v_1}(-1). \quad (10)$$

Диагональный матричный элемент p_{vv} отличен от нуля только для E -уровней.

Диэлектрическая проницаемость и форма линий поглощения

В интересующей нас области частот можно рассматривать взаимодействие электромагнитного поля с молекулой в дипольном приближении. Используя метод работы [3], легко показать, что в низшем порядке развитой там теории возмущений, в предположении, что дипольные моменты различных молекул не коррелированы [4], вклад от изучаемой молекулы в диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega)$ равен фурье-образу функции

$$f(t) = i\theta(t) \frac{4\pi}{3\hbar} \sum_i \langle [d_i(t), d_i(0)] \rangle, \quad (11)$$

где $\theta(t) = 1$ при $t > 0$ и $\theta(t) = 0$ при $t < 0$, \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π , $d_i(t)$ — компоненты гейзенберговского оператора дипольного момента в лабораторной системе координат. Отметим, что связь между диэлектрической проницаемостью и временной корреляционной функцией дипольного момента хорошо известна (см. [5] и приведенную там литературу). Обозначим через $n(\omega)$ и $k(\omega)$ действительную и мнимую части комплексного показателя преломления,

$$\epsilon(\omega) = [n(\omega) + ik(\omega)]^2. \quad (12)$$

Коэффициент $k(\omega)$ пропорционален молярному коэффициенту поглощения на частоте ω , который может быть получен из наблюдаемого контура полосы поглощения в ИК спектре. Ниже мы будем называть формой полосы функцию $I(\omega)$, пропорциональную мнимой части диэлектрической проницаемости

$$I(\omega) \sim \text{Im} \epsilon(\omega) \sim n(\omega) k(\omega). \quad (13)$$

В случае, когда $n(\omega)$ есть медленно меняющаяся функция частоты в пределах полосы поглощения, функция $I(\omega)$ пропорциональна наблюдаемому контуру полосы. Учет частотной зависимости показателя преломления может стать необходимым в случае концентрированных растворов или чистых жидкостей [5].

Внешние степени свободы (ориентация главных осей молекулы), которые будем считать классическими, изменяются много медленнее, чем внутренние (колебательные). В адиабатическом приближении [4, 6] можно принять, что

$$\langle [d_i(t), d_i(0)] \rangle = \sum_{g_1, g_2} \langle \lambda_{i, g_1}(t) \lambda_{i, g_2}(0) \rangle \langle [\bar{d}_{g_1}(t), \bar{d}_{g_2}(0)] \rangle, \quad (14)$$

где $\bar{d}_g(t)$ — компоненты гейзенберговского оператора дипольного момента в системе главных осей.

В двухуровневом приближении корреляционная функция $\langle [\bar{d}_{g_1}(t), \bar{d}_{g_2}(0)] \rangle$ может быть записана в виде $\bar{d}_{g_1} \bar{d}_{g_2} \langle [\gamma_1(t), \gamma_1(0)] \rangle$, где $\bar{d}_g = (\bar{d}_g)_{01} = (\bar{d}_g)_{10}$. Выражение (11) записывается теперь в виде

$$f(t) = i\theta(t) \langle [\gamma_1(t), \gamma_1(0)] \rangle \frac{4\pi}{3\hbar} \sum_{i, g_1, g_2} \langle \lambda_{i, g_1}(t) \lambda_{i, g_2}(0) \rangle \bar{d}_{g_1} \bar{d}_{g_2}. \quad (15)$$

Таким образом, вклад от торсионного колебания в форму линии определяется функцией $i\theta(t) \langle [\gamma_1(t), \gamma_1(0)] \rangle$, которая будет вычислена в следующем разделе.

Двухуровневая система в случайном внешнем поле

Двухуровневая система с гамильтонианом (7) рассматривалась в работе [7], в случае, когда случайное поле $Q_i(t)$ было изотропным, т. е. $\langle Q_{i_1}(t) Q_{i_2}(0) \rangle = \varphi(t) \delta_{i_1, i_2}$. В нашем случае поле $Q_i(t)$ анизотропно. Из уравнения (20) указанной работы легко получить уравнение для функции

$$B_{i_1, i_2}(t) = i\theta(t) \langle [\gamma_{i_1}(t), \gamma_{i_2}(0)] \rangle. \quad (16)$$

В нашем случае роль параметра малости играет величина $|p_{01}|^2 \sum_g \omega_g^2 \tau_g^2$. В низшем приближении по этому параметру для $B_{i_1, i_2}(t)$ получается уравнение

$$B(t) = B_0(t) + \int G_0(t-t_1) A(t_1-t_2) B(t_2) dt_1 dt_2, \quad (17)$$

где A , B , B_0 и G_0 — матрицы размера 3×3 . Рассмотрим переход $0 \rightarrow 1$, $\sigma = 0$. В этом случае $p_{00} = 0$, $p_{10} = -p_{01}$, и в гамильтониане (7) остается только член с $Q_2(t) = -2iFp_{10}P(t)$. Матрица A имеет вид

$$A(t) = 4\theta(t) \begin{bmatrix} -Q_{22}(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -Q_{22}(t) \cos \omega_0 t \end{bmatrix}, \quad (18)$$

где

$$Q_{22}(t) = \frac{1}{2} \langle \{Q_2(t), Q_2(0)\} \rangle. \quad (19)$$

Матрица G_0 имеет тот же вид, что и в [7],

$$G_0(t) = \theta(t) \begin{bmatrix} \cos \omega_0 t & -\sin \omega_0 t & 0 \\ \sin \omega_0 t & \cos \omega_0 t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (20)$$

а для B_0 вычисление дает

$$B_{0i_1, i_2}(t) = -2 \sum_{i_3, i_4} G_{0i_1, i_3}(t) e^{i\omega_0 t i_3 i_4} \langle \gamma_{i_4}(0) \rangle. \quad (21)$$

В состоянии термодинамического равновесия

$$\langle \gamma_i \rangle = -\delta_{i, 3} \operatorname{th} \frac{\hbar \beta \omega_0}{2}, \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

k — постоянная Больцмана, T — температура, и, следовательно,

$$B_{0i_1i_2}(t) = 2 \left(\text{th} \frac{\hbar\beta\omega_0}{2} \right) \sum_{i_3} G_{0i_1i_3}(t) e_{i_3i_2}.$$

Для фурье-образа $\tilde{B}(\omega)$ получаем из уравнения (17)

$$\tilde{B}_{i_1i_2}(\omega) = 2 \left(\text{th} \frac{\hbar\beta\omega_0}{2} \right) [\tilde{G}_0^{-1}(\omega) - A(\omega)]_{i_1i_3}^{-1} e_{i_3i_2}. \quad (22)$$

Отсюда для компоненты $\tilde{B}_{11}(\omega)$ находим

$$\tilde{B}_{11}(\omega) = 2 \left(\text{th} \frac{\hbar\beta\omega_0}{2} \right) \frac{\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - 4i\omega\tilde{Q}(\omega)}, \quad (23)$$

где $\tilde{Q}(\omega)$ — фурье-образ функции $\theta(t) Q_{22}(t)$. В окрестности частоты ω_0 при условии плавной зависимости $\tilde{Q}(\omega)$ от частоты это выражение может быть записано в виде

$$\tilde{B}_{11}(\omega) = - \left(\text{th} \frac{\hbar\beta\omega_0}{2} \right) \frac{1}{\omega - \omega_0 - 2 \text{Im} \tilde{Q}(\omega_0) + 2i \text{Re} \tilde{Q}(\omega_0)}. \quad (24)$$

Форма линии (ненормированная) дается интегралом

$$\text{Im} \int \tilde{\Phi}(\omega') \tilde{B}_{11}(\omega - \omega') \frac{d\omega'}{2\pi} = \int \tilde{\Phi}(\omega') \text{Im} \tilde{B}_{11}(\omega - \omega') \frac{d\omega'}{2\pi}, \quad (25)$$

где $\tilde{\Phi}(\omega)$ — фурье-образ ориентационной корреляционной функции,

$$\Phi(t) = \frac{4\pi}{3\hbar} \sum_{i_1, i_2} \langle \lambda_{i_1}(t) \lambda_{i_2}(0) \rangle \bar{d}_{i_1} \bar{d}_{i_2}. \quad (26)$$

Согласно (24),

$$\text{Im} \tilde{B}_{11}(\omega) = \left(\text{th} \frac{\hbar\beta\omega_0}{2} \right) \frac{2 \text{Re} \tilde{Q}(\omega_0)}{[\omega - \omega_0 - 2 \text{Im} \tilde{Q}(\omega_0)]^2 + [2 \text{Re} \tilde{Q}(\omega_0)]^2}. \quad (27)$$

Это обычный лорентцевский контур с центром

$$\omega_m = \omega_0 + 2 \text{Im} \tilde{Q}(\omega_0) \quad (28)$$

и полушириной

$$\Gamma_L = 2 \text{Re} \tilde{Q}(\omega_0). \quad (29)$$

Связь формы линии с тензором вращательной диффузии и численная оценка

Используя выражения (8) и (10), получим

$$Q_{22}(t) = 2 |p_{10}|^2 \frac{F^2}{\hbar^4} J_0^2 \sum_{g_1, g_2} \lambda_{g_1} \lambda_{g_2} \langle \omega_{g_1}(t), \omega_{g_2}(0) \rangle. \quad (30)$$

Введя зависящий от частоты тензор вращательной диффузии соотношением

$$D_{g_1g_2}(\omega) = \int_0^\infty \exp(i\omega t) \langle \omega_{g_1}(t), \omega_{g_2}(0) \rangle dt, \quad (31)$$

найдем из (30)

$$\tilde{Q}(\omega) = \frac{|p_{10}|^2}{2r^2} \sum_{g_1, g_2} \lambda_{g_1} \lambda_{g_2} [D_{g_1g_2}(\omega) + D_{g_1g_2}^*(-\omega)]. \quad (32)$$

В силу инвариантности относительно обращения времени выполняется условие симметрии $D_{g_1g_2}(\omega) = D_{g_2g_1}(\omega)$. В классическом приближении выражение (32) переходит в

$$\tilde{Q}(\omega) = \frac{|p_{10}|^2}{r^2} \sum_{g_1, g_2} \lambda_{g_1} \lambda_{g_2} D_{g_1g_2}(\omega). \quad (33)$$

Отметим, что при условии $\omega\tau_y \ll 1$ тензор $D_{g_1g_2}(\omega)$ слабо зависит от ω и можно положить $D_{g_1g_2}(\omega) = D_{g_1g_2}(0)$.

Рассмотрим в качестве иллюстративного примера случай, когда перерогацнонное движение молекулы как целого может рассматриваться как изотропная вращательная диффузия. В этом случае $D_{g_1g_2}(\omega) = D(\omega)\delta_{g_1g_2}$.

$$\Phi(t) = \text{const} \cdot \exp(-2Dt), \quad (34)$$

где $D = D(0)$. Для формы линии получается лорентцевский контур с полушириной (в классическом приближении)

$$\Gamma = 2 \frac{|p_{10}|^2}{r^2} \text{Re } D(\omega_0) + 2D. \quad (35)$$

Время корреляции угловой скорости в большинстве жидкостей меньше или порядка 10^{-13} с [8-10]. В случае метильной группы $\omega_0 \sim 100 \text{ см}^{-1} \sim \sim 2 \cdot 10^{13}$ рад/с, отсюда заключаем, что по порядку величины

$$\text{Re } D(\omega_0) \sim D. \quad (36)$$

Оценим теперь параметр $|p_{10}|^2$. Пусть $\varphi_v^{(i)}(\theta)$ — волновая функция осциллятора в i -й яме потенциала (1), $i = 1, 2, 3$. Правильные волновые функции $\psi_{v\sigma}(\theta)$ нулевого приближения для волчка типа метильной группы имеют вид [1]

$$\left. \begin{aligned} \psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{3}} [\varphi^{(1)} + \varphi^{(2)} + \varphi^{(3)}], \\ \psi_1 &= \psi_{-1}^* = \frac{1}{\sqrt{3}} [\varphi^{(1)} + \varepsilon\varphi^{(2)} + \varepsilon^*\varphi^{(3)}], \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

где $\varepsilon = \exp\left(\frac{2}{3}\pi i\right)$ и опущен индекс v . С использованием этих волновых функций и известного значения матричных элементов от оператора импульса для осциллятора [11] получим

$$|p_{10}|^2 = \frac{rJ_0\omega_0}{2\hbar}. \quad (38)$$

Подставляя сюда типичные значения $\omega_0 \sim 100 \text{ см}^{-1}$, $rJ_0 \sim 5 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$, найдем

$$|p_{10}|^2 = \frac{5 \cdot 10^{-40} \cdot 2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 10^2}{2 \cdot 1.05 \cdot 10^{-27}} = 4.5.$$

Таким образом, как это следует из соотношений (35) и (36), вклад в ширины торсионных полос за счет связи общего и внутреннего вращений является значительным и может превысить вклад от общего перерогацноннoгo движения.

Литература

- [1] C. C. Lin, J. D. Swalen. Rev. Mod. Phys., 31, 841, 1959.
- [2] D. R. Herschbach. J. Chem. Phys., 31, 91, 1959.
- [3] A. A. Корсунский. ЖЭТФ, 58, 558, 1970.
- [4] R. G. Gordon. J. Chem. Phys., 39, 2788, 1963.
- [5] R. L. Fulton. J. Chem. Phys., 55, 1386, 1971.
- [6] S. Bratoz, J. Rios, V. Guissani. J. Chem. Phys., 52, 439, 1970.
- [7] A. A. Корсунский. ЖЭТФ, 60, 1913, 1971.
- [8] J. Kuschik, B. J. Berne. J. Chem. Phys., 59, 4486, 1973.
- [9] H. D. Dardy, V. Volterra, T. A. Litovitz. J. Chem. Phys., 59, 4491, 1973.
- [10] D. Kivelson. Molec. Phys., 28, 321, 1974.
- [11] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., 1974.

Поступило в Редакцию 17 мая 1976 г.