

## СПЕКТРОСКОПИЯ

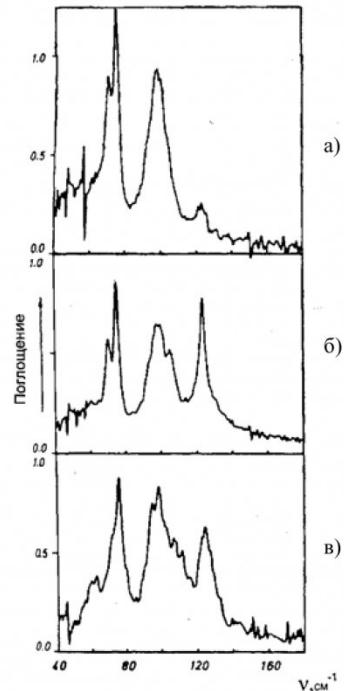
**УДК 535.333**

**Е.В.Салтанова, Ю.А. Фадеев**

### **О МАТРИЧНОМ РАСЩЕПЛЕНИИ ПОЛОС КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ**

В настоящее время остается актуальным вопрос о межмолекулярном характере низкочастотных ИК-спектров конденсированных сред. Для таких систем строгая квантовомеханическая теория для объяснения и расчета низкочастотных спектров, имеющих межмолекулярную природу, разработана еще недостаточно. Поэтому в большинстве случаев для интерпретации и численного расчета характеристик низкочастотных ИК-спектров и параметров межмолекулярных взаимодействий обычно применяют различные модельные представления [1]. Механизм формирования длинноволновых ИК-спектров конденсированных сред может быть описан в рамках квазирешеточной модели. К наиболее убедительным фактам, свидетельствующим в пользу решеточной концепции, относятся спектроскопические проявления трансляционных движений в жидкостях, состоящих из простых молекул. В ИК-спектрах малых частот полярных и неполярных жидкостей наблюдается широкая полоса поглощения в той же области частот, что и узкие полосы поглощения в ИК-спектрах твердой фазы этих веществ. Например для  $C_6H_5Cl$  полосы поглощения наблюдаются на частотах  $20-60\text{ cm}^{-1}$  [2];  $CS_2$  – на частотах  $40-70\text{ cm}^{-1}$ ,  $CCl_4$  –  $30-50\text{ cm}^{-1}$  [4]. На основе экспериментальных данных [2-4] можно сделать вывод, что в жидкостях наблюдаются псевдорешеточные колебания. Для описания ИК-спектров малых частот полярных жидкостей авторы статьи [2] предложили модель в соответствии с которой, полярная молекула испытывает резонансные колебания в силовом поле, созданном молекулами ближайшего окружения. В рамках данной модели ширина каждой линии определяется временем жизни псевдорешеточного состояния (или временем релаксации), в течение которого свойства окружения заметно не меняются (т.е. временем, за которое ячейка псевдорешетки не изменяет существенно свое окружение). Выраженный пик полосы поглощения объясняется преимущественной ориентацией молекулярного осциллятора, который может коррелировать с направлением постоянного дипольного момента молекулы. В случае неполярных жидкостей [4] образование полос поглощения в длинноволновой области ИК-спектров относят за счет движения «жидкой решетки». В

неполярных жидкостях могут образовываться ассоциаты за счет слабых химических связей между молекулами. Например, молекула бензола неполярная, но в жидком состоянии две молекулы бензола могут взаимодействовать с образованием  $\pi$ -ассоциата, в котором имеются две  $C-H \dots C_\pi$  связи. В димере бензола происходит смещение электронной плотности, что приводит к образованию мгновенного дипольного момента. Ассоциаты жидкого бензола, в сущности, представляют собой очень малые фрагменты кристаллов бензола. Интенсивность полос связана с дипольными моментами, наведенными мультиполиями высших порядков при взаимодействии молекул. Таким образом, низкочастотные ИК-спектры отражают всю совокупности межмолекулярных сил,



*Рис.1. ИК-спектр  $CH_3CN$  в матрице  $Ar$  при различных условиях:*

- а)  $C=1:1000$  моль/моль без отсига;*
- б)  $C=1:1000$  моль/моль отсиг;*
- в)  $C=1:100$  моль/моль без отсига.*

действующих в системе. В некоторых случаях механизм формирования низкочастотного спектра может быть связан с акустическими фононами в конденсированной среде.

В качестве твердого раствора рассмотрим ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) в матрице аргона [5]. Молекулы ацетонитрила вызывают характерные полосы поглощения в длинноволновой области ИК-спектров с частотами менее  $150 \text{ cm}^{-1}$  (рис.1а-в). Эти полосы поглощения могут быть обусловлены движением полярной молекулы как целого относительно ее соседей, или фоновыми колебаниями твердой матрицы, вызванными колебаниями полярных молекул примесей. В ИК-спектре ацетонитрила имеется две особенности: 1) полосы поглощения на частоте более  $100 \text{ cm}^{-1}$ , которые показывают относительное увеличение интенсивности поглощения при уменьшении концентрации ацетонитрила или отжиге. Эти полосы соответствуют внутримолекулярным колебаниям связанных молекул, 2) для полос поглощения на частоте меньше  $100 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдается обратная картина: уменьшение относительной интенсивности при увеличении концентрации молекул ацетонитрила или отжиге. Эти полосы обусловлены колебаниями молекул мономеров относительно кристаллической решетки матрицы аргона или фоновыми колебаниями твердой матрицы, вызванными колебаниями молекул мономеров. Полоса поглощения ИК-спектра ацетонитрила в твердом аргоне между  $70$  и  $72 \text{ cm}^{-1}$  является фононной полосой, возникающей при трансляционных колебаниях полярной молекулы. Полосы поглощения  $75$  и  $98 \text{ cm}^{-1}$  описывают главным образом вращательные колебания изолированных дуг от друга полярных молекул внутри кристаллической решетки аргона. Изолированные молекулы наблюдаются в кристалле только при концентрациях полярных молекул  $1:1000$  -  $1:4000$  моль/моль в зависимости от типа используемой матрицы. При увеличении концентрации молекул ацетонитрила в кристаллической матрице аргона наблюдается формирование линейных и антипараллельных димеров. За счет чего в ИК-спектре поглощения наблюдаются две полосы  $105 \text{ cm}^{-1}$  и  $124 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующие межмолекулярным колебаниям антипараллельного димера. Обращает на себя внимание, что спектр малых частот ацетонитрила имеет слабое сходство со спектром поликристалла. Т.к. в кристалле имеются ассоциаты, которые на малых расстояниях расположены разупорядоченно, однако, на сравнительно больших расстояниях по сравнению с постоянной решетки всегда найдется ассоциат, имеющий аналогичное пространственное расположение. Поэтому спектры схожи, но частоты максимумов смешены относительно максимумов поликристалла. Это приводит к расщеплению частот малых колебаний. Аналогичные эффекты наблюдаются в спектре внутримолекулярных колебаний (рис.2) [6]. Расщепление частот внутри-

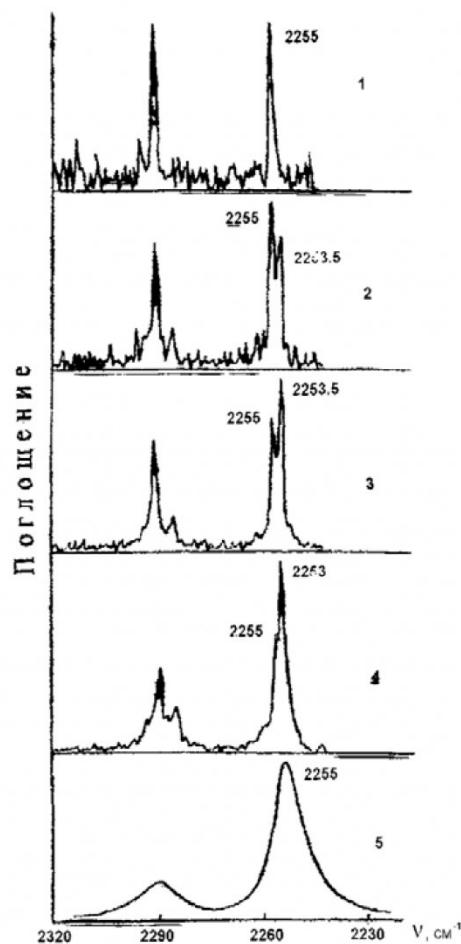


Рис.2. ИК-спектр  $\text{CH}_3\text{CN}$  в матрице  $\text{Ar}$  1-4 при концентрациях 1:1000, 1:250, 1:125, 1:62 моль/моль, соответственно; 5 ИК-спектр жидкого  $\text{CH}_3\text{CN}$

молекулярных колебаний на наш взгляд вызвано проявлениями межмолекулярных взаимодействий между молекулами ацетонитрила в матрице аргона. Используя потенциал Леннарда – Джонса [7],

$$U(R) = D \left[ \left( \frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_e}{R} \right)^6 \right],$$

где  $R$  - расстояние между атомами,  $D=12.3 \text{ мэВ}$  - глубина потенциальной ямы,  $R_e=3.76 \text{ \AA}$  - равновесное расстояние, оценили энергию взаимодействия между атомами аргона, которая составляет  $U(R)=-1.18 \text{ кДж/моль}$ . Для расчета парного взаимодействия между полярными молекулами ацетонитрила использован потенциал Кеезома [8]

$$U(R) = -\frac{\mu_i \mu_j}{R^3} \times$$

$$(2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)), R > \sigma,$$

где  $\sigma$  - значение  $R$ , при котором  $U(R)=0$ , полярные углы  $\theta_i$  и  $\theta_j$  и азимутальные углы  $\phi_i$  и  $\phi_j$  определяют направления дипольных моментов

молекул  $\mu_i$  и  $\mu_j$ . Если предположить, что в матрице аргона молекулы ацетонитрила образуют димер, такой, что дипольные моменты молекул равнонаправлены, т.е.  $\theta_i = \theta_j = 0$ , и  $\varphi_i = \varphi_j$ , расстояние  $R=1.48 \text{ \AA}$ ,  $\mu_i = \mu_j = 3.2 \text{ D}$ , то  $U(R) \sim 20 \text{ кДж/моль}$ , что значительно превышает энергию парного взаимодействия атомов аргона.

В работе [9] приведены спектры комбинационного рассеяния ацетонитрила в твердом и жидкоком состояниях и установлено, что с переходом ацетонитрила из кристаллического состояния в жидкое происходит постепенное превращение спектра малых частот в сплошной спектр. При температуре выше температуры плавления спектр сохраняет структурность, которая исчезает только через несколько десятков градусов выше точки плавления. Это указывает на сохранение упорядоченности расположения молекул ацетонитрила при переходе из кристаллического состояния в жидкое.

Как известно, применение математических методов к описанию физических явлений требует их систематизации. Рассматривая матрично-изолированное вещество при низких концентрациях, будем исходить из нескольких допущений, которые используются в математической теории упругости. Основными допущениями являются:

1. Среда представляется непрерывной и однородной, при этом не учитываются атомная структура и межатомные пустоты.

2. Отсутствуют начальные напряжения. Механические свойства по всем направлениям одинаковы.

3. Соблюдается линейная зависимость между деформациями и внешними силами.

Рассмотрим двумерный кристалл в виде упругой мембранны, на которой адсорбирована молекула. Для данного случая необходимо решить задачу колебаний при взаимодействии молекулы и мембранны. Модель мембранны можно рассмотреть как упругую пленку, положение которой в пространстве задано координатами узлов сетки с равномерным шагом по осям X,Y. Узлы сетки моделируют положение атомов, а линии сетки – элементы связи атомов. В качестве приближенной модели рассматриваем упругие колебания мембранны,

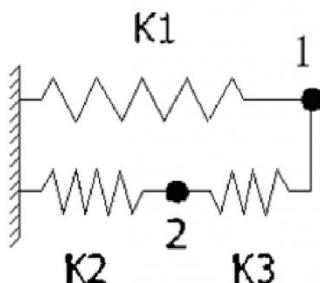


Рис. 3. Модель взаимодействия молекулы и мембранны

предполагаем, что положение узлов сетки в координатах X,Y остается неизменным. В этом случае изменяется только аппликата узла сетки. При размещении молекулы над

мембраной абсцисса и ордината его центра были выбраны равными соответствующими координатам узла сетки. На мемbrane находятся две молекулы адсорбированного вещества. Молекулы и точки мембранны под ними рассматриваются как осцилляторы, механическая модель которых имеет вид связанных пружинных маятников, взаимодействующих друг с другом (рис. 3), где: 1 - осциллятор, моделирующий колебания конкретной точки мембранны, 2 - осциллятор, моделирующий колебания молекулы K1 - жесткость пружины, моделирующей упругость мембранны; K2 - жесткость пружины, моделирующей колебания молекулы; K3 - жесткость пружины, моделирующей взаимодействие мембранны и атома. Модель представляет собой систему с двумя степенями свободы. Колебания мембранны описываются уравнением [10]:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + f(x, y, t), \quad (1)$$

где  $u$  - функция, описывающая положение мембранны,  $f$  - вынуждающая сила,  $a$  - коэффициент упругости мембранны.

Для решения уравнения (1) был выбран метод сеток, основанный на дискретизации полученного решения, т.е. можно вычислить значения функции только в определенных точках. Решая задачу колебаний при взаимодействии молекулы и мембранны необходимо учитывать потенциальную и кинетическую энергию системы:

$$\begin{cases} V = \frac{1}{2} k_1 x_1^2 + \frac{1}{2} k_2 x_2^2 + \frac{1}{2} k_3 (x_1 - x_2)^2 \\ T = \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{x}_2^2 \end{cases} \quad (2)$$

где  $m_i$  - масса соответствующей молекулы,  $k_i$  - жесткость соответствующей пружины (см. рис. 3).

Уравнение движения системы (уравнения Лагранжа):

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_s} + \frac{\partial V}{\partial x_s} = 0, \quad s = 1, 2 \quad (3)$$

или

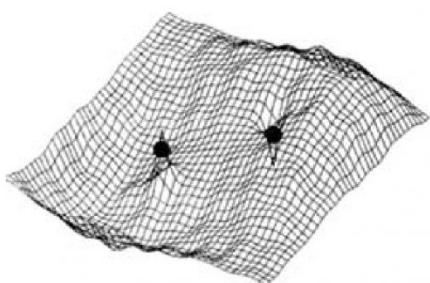
$$\begin{cases} m_1 \ddot{x}_1 + k_1 x_1 + k_3 (x_1 - x_2) = 0 \\ m_2 \ddot{x}_2 + k_2 x_2 + k_3 (x_1 - x_2) = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Решение системы (4) относительно  $x_1$  и  $x_2$  методом сеток имеет вид

$$\begin{cases} x_{i+1}^1 = \frac{-m_1 x_{i-1}^1 + 2m_1 x_i^1 - k_1 x_i^1 h^2 - k_3 x_i^1 h^2 + k_3 x_i^2 h^2}{m_1} \\ x_{i+1}^2 = \frac{m_2 x_{i-1}^2 - 2m_2 x_i^2 + k_2 x_i^2 h^2 - k_3 x_i^1 h^2 + k_3 x_i^2 h^2}{m_2} \end{cases} \quad (5)$$

где  $h$  - шаг дискретизации. Решение системы уравнений (5) описывает симметричные и антисим-

метрические колебания атомов. Изменяя расстояния между атомами, получаем разные коэффициенты



*Рис. 4. Результат моделирования*

упругости, что приводит к расщеплению полос поглощения фононного спектра и полос внутри-

молекулярных колебаний. Результаты моделирования представлены в графическом виде (рис. 4).

Таким образом, исходя из опытных данных, отражающих спектральные исследования полярных жидкостей на примере ацетонитрила, а так же спектров при различных концентрациях вещества в твердом аргоне можно сделать вывод, что расщепление как решеточных, так и внутримолекулярных колебаний в ИК- и КР-спектрах может быть вызвано эффектами межмолекулярного характера. Используемая модель двумерного кристалла с адсорбированными молекулами наглядно показывает возможность такого расщепления. Колебания плоской мембранны позволяют оценить влияние резонансных взаимодействий на величину расщепления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Либов В.С. Перова Т.С. Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах. // Труды ГОИ.1992. Т.81. С.3-192.
2. Chantry G.W., Gebbie H.A. Sub-millimetre wave spectra of polar liquids.//Nature. 1965. V.208. P.378.
3. Bradley C.C., Gebbie H.A., Gilby A.C. Far infra-red spectroscopy at high pressures.// Nature. 1966. V.211. P.839-840.
4. Chantry G.W., Gebbie H.A. Sub-millimetre wave spectra of non-polar liquids and crystals.//Nature. 1967. V.214. P.163-165.
5. Knozinger E., Leutloff D. Far infrared spectra of strongly polar molecules in solid solution. I. Acetonitrile. //J. Chem. Phys. 1981. V.74. № 9. P.4812- 4818.
6. Фадеев Ю.А. Колебательная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий и структурно-динамической микрогетерогенности конденсированных сред.//Автореф. докт. физ.-мат. наук. С.-П., 2001. 45 с.
7. Берри Р.С., Смирнов Б.М. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов. //УФН. 2005. Т.175. №4. С.367-411.
8. Фадеев Ю.А., Прыкин А.Г. Электронно-колебательная структура молекул и кристаллов. -Томск: издательство Томского университета, 1999. 174 с.
9. Торгунаков Н.Г., Николаенко П.Т., Сечкарев А.В. Изучение межмолекулярной динамики конденсированных состояний вещества методами колебательной спектроскопии. //Изв. вузов. Физика. 1971. №8. С.92-95.
10. Тихонов А.Н. Уравнения математической физики. - М.: Наука, 1977. 735 с.

□ Авторы статьи:

Салтанова

Елена Владимировна  
– соискатель каф.физики, ст. преп.  
каф. медико-биологической физики  
КемГМА

Фадеев

Юрий Александрович  
- докт. физ.-мат. наук, проф.  
каф.физики