

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

Ю.А. Фадеев, Е.В. Салтанова

Рассмотрена модель двумерного кристалла в виде упругой мембраны с адсорбированной молекулой. Методом сеток решена задача колебаний при взаимодействии молекулы и мембраны. Используемая модель показывает возможность расщепления частот как решеточных, так и внутримолекулярных колебаний в ИК спектрах твердых растворов. Такое расщепление может быть вызвано резонансными эффектами межмолекулярного характера.

В настоящее время одним из направлений химии конденсированного состояния является изучение низкотемпературной динамики молекул и межмолекулярных взаимодействий в твердых растворах с неупорядоченной микроструктурой. В химии твердого тела не разработана микроскопическая теория низкотемпературной динамики неупорядоченных сред, остаются неизвестными механизмы взаимодействия элементарных возбуждений кристаллической решетки с примесным центром и природа межмолекулярных взаимодействий между молекулами примесей. Одним из эффективных методов исследования межмолекулярных взаимодействий является колебательная спектроскопия. Наиболее важным ее разделом является спектроскопия конденсированных сред, т.к. ИК-спектры поглощения несут информацию о межмолекулярных взаимодействиях. Частоты колебаний примесных центров в колебательных спектрах зависят от большого числа факторов, в том числе и от свойств окружающей среды. В конденсированных средах молекулы примесных центров оказывают влияние на нормальные колебания молекул окружения. В то же время имеет место обратный процесс: окружающая среда оказывает непосредственное влияние на движение молекулы примеси, что вызывает дополнительный сдвиг частот за счет межмолекулярных сил динамического характера. Если рассматривать в качестве конденсированной среды жидкость, то механизм формирования длинноволновых ИК-спектров может быть описан в рамках квазирешеточной модели [1].

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] предло-

жили модель в соответствии с которой, полярная молекула испытывает резонансные колебания в силовом поле, созданном молекулами ближайшего окружения. В рамках данной модели ширина каждой линии ИК-спектра поглощения определяется временем жизни псевдорешеточного состояния.

Для оценки влияния среды на положение колебательных частот колебательных полос выбирают условия, при которых воздействие среды на молекулу было бы минимальным. Такому условию отвечают методы спектроскопических исследований матрично-изолированных веществ в инертных газах при низких температурах. Молекулы, внедренные в инертную криогенную матрицу, находятся в условиях фиксированного ближайшего окружения, которое оказывает слабое, но постоянное внешнее возмущение. В твердых растворах при низких температурах можно проводить исследования комплексообразования в менее динамичных условиях, чем, например, в жидкости, т.к. в жидкости ассоциат находится в подвижной «псевдорешетке» растворителя, а при матричной криогенной изоляции ассоциат помещен в жесткий каркас, который в значительной степени ограничивает диффузию молекул. В твердом криогенном растворе молекулярные ассоциаты (в том числе с диполь-дипольным взаимодействием) более стабильны и более доступны при спектроскопических исследованиях.

В работе [5] исследовались ИК-спектры поглощения твердого раствора ацетонитрила (CH_3CN) в матрице аргона. Установлено, что в длинноволновой области ИК-спектра имеются характерные полосы поглощения в области менее 150 см^{-1} (рис.1.а-в).

Полосы поглощения с частотой более 100 см^{-1} соответствуют внутримолекулярным колебаниям связанных молекул. Полосы с частотами менее 100 см^{-1} обусловлены коле-

баниями молекул мономеров относительно кристаллической решетки аргона. Полоса поглощения в области $70 - 72 \text{ см}^{-1}$ является фоновой полосой, возникающей при трансляционных колебаниях полярной молекулы. Полосы поглощения частотой 75 и 98 см^{-1} описывают главным образом вращательные колебания изолированных дуг от друга полярных молекул внутри кристаллической решетки аргона.

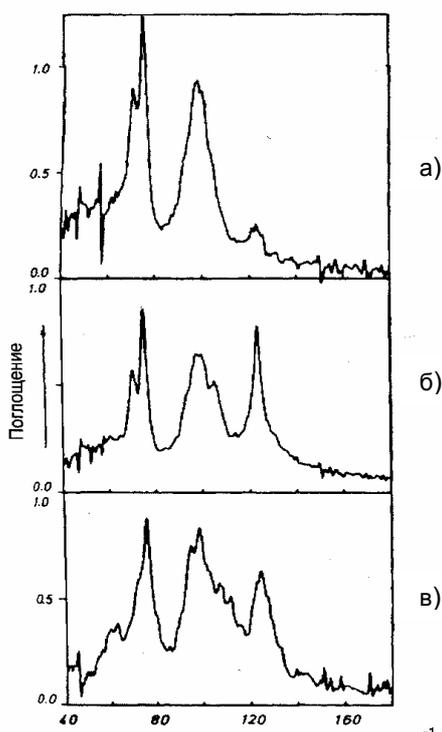


Рисунок 1 – ИК-спектр CH_3CN в матрице Ar при различных условиях: а) $C=1:1000$ моль/моль; б) $C=1:1000$ моль/моль, отжиг; в) $C=1:100$

При концентрации молекул ацетонитрила $1:1000$ моль/моль в кристаллической матрице аргона наблюдается формирование димеров ацетонитрила. За счет чего в ИК-спектре поглощения наблюдаются две полосы с частотой 105 см^{-1} и 124 см^{-1} , соответствующие колебаниям антипараллельного димера. Обращает на себя внимание, что спектр малых частот ацетонитрила имеет слабое сходство со спектром поликристалла.

В связи с тем, что в кристалле имеются ассоциаты, которые на малых расстояниях расположены разупорядоченно, однако, на сравнительно больших расстояниях по срав-

нению с постоянной решетки всегда найдется ассоциат, имеющий аналогичное пространственное расположение. Поэтому спектры схожи, но частоты максимумов смещены относительно максимумов поликристалла. Это приводит к расщеплению частот малых колебаний.

Аналогичные эффекты наблюдаются в спектре внутримолекулярных колебаний [6] (рис.2).

Расщепление частот внутримолекулярных колебаний на наш взгляд вызвано проявлениями межмолекулярных взаимодействий между молекулами ацетонитрила в матрице аргона.

Провели расчеты энергии взаимодействия между атомами 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 $R_e=3,76 \text{ \AA}$ – равновесное расстояние между атомами Ar, $D=12,3 \text{ мэВ}$ – глубина потенциальной ямы. В этом случае энергия взаимодействия между атомами аргона $U(R) = -1,18 \text{ кДж/моль}$. Для расчета парного взаимодействия между молекулами ацетонитрила использован потенциал Кеезома [8]

$$U(R) = -\frac{\mu_i \mu_j}{R^3} (2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \times \cos(\varphi_i - \varphi_j)), R > \sigma,$$

где σ – значение R , при котором $U(R) = 0$, полярные углы θ_i и θ_j и азимутальные углы

φ_i и φ_j определяют направления дипольных моментов молекул μ_i и μ_j . Если предположить, что в матрице аргона молекулы ацетонитрила образуют димер, такой, что дипольные моменты молекул равнонаправлены, т.е. $\theta_i = 0, \theta_j = 0$ и $\varphi_i = \varphi_j$. Расстояние между молекулами ацетонитрила при-

нималось равным $1,48 \text{ \AA}$, что соответствовало расстоянию между центрами атомов C и N, дипольный момент CH_3CN равен $3,2 \text{ D}$, тогда $U(R) \sim 20 \text{ кДж/моль}$, что значительно превышает энергию парного взаимодействия атомов аргона.

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ С НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

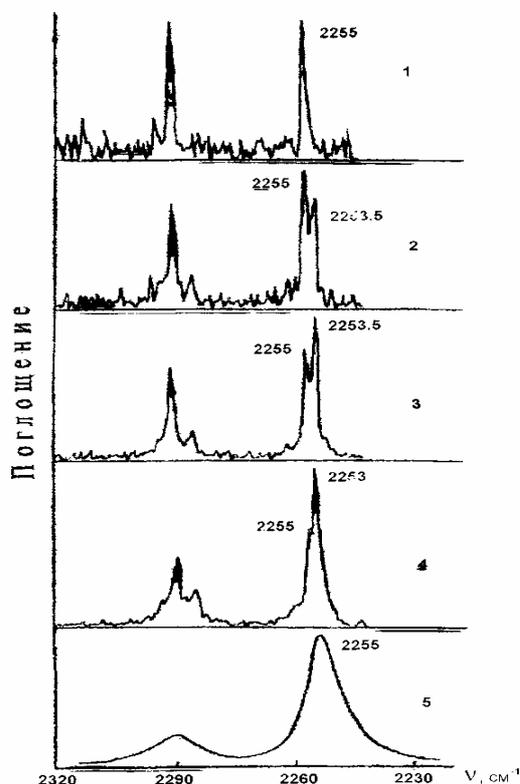


Рисунок – 2 ИК-спектр CH₃CN в матрице Ar: 1-4 при концентрациях 1:1000, 1:250, 1:125, 1:62 моль/моль, соответственно; 5 ИК-спектр жидкого CH₃CN

Для описания физических явлений в твердых растворах при низких температурах применяют различные математические методы. Рассматривая матрично-изолированное вещество при низких концентрациях, будем исходить из нескольких допущений, которые используются в математической теории упругости.

Основными допущениями являются: среда представляется непрерывной и однородной, отсутствуют начальные напряжения, механические свойства по всем направлениям одинаковы и соблюдается линейная зависимость между деформациями и внешними силами. Моделируем двумерный кристалл в виде упругой мембраны, на которой адсорбирована молекула.

Для данного случая необходимо решить задачу колебаний при взаимодействии молекулы и мембраны. Модель мембраны можно рассмотреть как упругую пленку, положение которой в пространстве задано координатами узлов сетки с равномерным шагом по осям X,Y. Узлы сетки моделируют положение ато-

мов, а линии сетки – элементы связи атомов. В качестве приближенной модели рассматриваем упругие колебания мембраны, предполагаем, что положение узлов сетки в координатах X,Y остается неизменным, изменяется только аппликата узла сетки.

При размещении молекулы над мембраной абсцисса и ордината его центра были выбраны равными соответствующими координатам узла сетки. На мембране находятся две молекулы адсорбированного вещества. Молекулы и точки мембраны под ними рассматриваются как осцилляторы, механическая модель которых имеет вид связанных маятников, взаимодействующих друг с другом. Модель представляет собой систему с двумя степенями свободы. Колебания мембраны 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 – уравнение поверхности, форму которой принимает мембрана, f – вынуждающая сила, a – коэффициент упругости мембраны. Для решения уравнения (1) был выбран метод сеток, основанный на дискретизации полученного решения. Решая задачу колебаний при взаимодействии молекулы и мембраны 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 адсорбированной молекулы, k_i – жесткость соответствующей пружины (рис. 3), 1 – осциллятор, моделирующий колебания конкретной точки мембраны, 2 – осциллятор, моделирующий колебания молекулы k_1 – коэффициент, моделирующий упругость мембраны; k_2 – коэффициент упругости, моделирующей колебания молекулы; k_3 – коэффициент, моделирующий взаимодействие мембраны и атома.

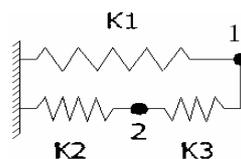


Рисунок 3 – Модель взаимодействия мембраны и молекулы

Уравнение движения системы (уравнения Лагранжа):

$$\begin{cases} m_1 \ddot{x}_1 + k_1 x_1 + k_3 (x_1 - x_2) = 0 \\ m_2 \ddot{x}_2 + k_2 x_2 + k_3 (x_1 - x_2) = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Решение системы (3) относительно x_1 и x_2 методом сеток имеет вид

$$\begin{cases} x_{i+1}^1 = \frac{-m_1 x_{i-1}^1 + 2m_1 x_i^1 - k_1 x_i^1 h^2 - \frac{k_3 x_i^1 h^2 + k_3 x_i^2 h^2}{m_1}}{m_1} \\ x_{i+1}^2 = \frac{-m_2 x_{i-1}^2 + 2m_2 x_i^2 + k_2 x_i^2 h^2 - \frac{k_3 x_i^1 h^2 + k_3 x_i^2 h^2}{m_2}}{m_2} \end{cases}, \quad (4)$$

где h – шаг дискретизации.

Из системы уравнений (4), изменяя расстояния между атомами, получаем разные коэффициенты упругости, что приводит к симметричным и антисимметричным колебаниям атомов, следовательно, и к расщеплению полос поглощения фононного спектра и полос внутримолекулярных колебаний.

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

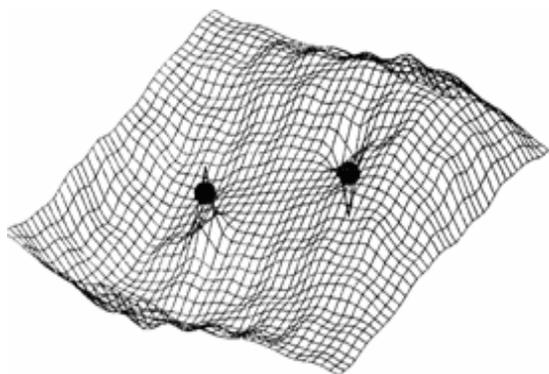


Рисунок 4 – Результат моделирования

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 мембраны позволяют оценить влияние резонансных взаимодействий на величину расщепления.

ЛИТЕРАТУРА

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. Fa 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. – с. 45
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: Томский университет, 1999. – С.174.
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. – С. 735.