

Urszula OKWIEKA i M. Magdalena SZOSTAK

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej (I-30)

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Badanie anharmoniczności drgań w optycznie nieliniowym kryształu o-metylo-p-nitroaniliny (MNA)

Streszczenie

W niniejszej pracy podjęto próbę zbadania anharmoniczności mechanicznej oscylatorów C-H pierścienia benzenowego oraz grupy -NH_2 cząsteczki o-metylo-p-nitroaniliny (MNA) w optycznie nieliniowym kryształu MNA. Obliczone zostały stałe anharmoniczności tych grup na podstawie modelu oscylatorów lokalnych Siebranda i Henry'ego [1]. Stwierdzono, że drgania pierścienia benzenowego są silniej anharmoniczne niż drgania grupy aminowej. Silna anharmoniczność drgań C-H może mieć związek z NLO kryształu.

Wstęp

Drgań realnych cząsteczek nie można opisać za pomocą modelu oscylatora harmonicznego, ponieważ nie uwzględnia on sprzężeń pomiędzy ruchami atomów. Oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe zawsze są przyczyną anharmoniczności. Rozróżnia się dwa rodzaje anharmoniczności: mechaniczną i elektryczną. Wielkość anharmoniczności mechanicznej charakteryzuje się liczbowo za pomocą stałych anharmoniczności. Dają one wyobrażenie o tym, jak silne jest sprzężenie drgań danego oscylatora z drganiami pozostałych atomów w cząsteczce. Oddziaływania międzycząsteczkowe również nie pozostają bez wpływu na wielkość anharmoniczności mechanicznej. W substancjach z wiązaniem wodorowym stwierdzono jego wpływ na anharmoniczność drgań rozciągających grup hydroksylowej [2] i aminowej [3]. Wyniki badań wskazują na to, że stałe anharmoniczności grup swobodnych są prawie dwukrotnie mniejsze niż stałe tych samych grup uczestniczących w wiązaniu wodorowym [4]. Z niedawno przeprowadzonych badań pochodnych benzenu wynika, że silną anharmoniczność wykazują także drgania rozciągające atomów C-H pierścienia benzenowego. Są one silniej anharmoniczne, niż drgania rozciągające grupy hydro-

ksylowej przyłączonej do tegoż pierścienia, ale niebiorącej udziału w tworzenia wiązania wodorowego[5].

Celem niniejszej pracy jest analiza anharmoniczności mechanicznej drgań w kryształach MNA. W pracy [6] Garrett stwierdził, że jedynie uwzględnienie członów anharmonicznych w równaniu ruchu oscylatora elektron-jądro atomowe umożliwia otrzymanie takich jego rozwiązań, które generują nieliniowe właściwości optyczne (NLO). Najnowsze badania udowadniają, że przybliżenie harmoniczne zawodzi w przypadku obliczania odpowiedzi NLO [7]. Kryształy MNA wykazują silne nieliniowe właściwości optyczne: liniowy efekt elektrooptyczny i generację drugiej harmonicznej [8, 9]. Większość badań nad kryształem MNA dotyczyła znalezienia wskaźników jego nieliniowości optycznej, niewiele jest natomiast prac analizujących oddziaływania wewnątrz kryształu.

Wyniki

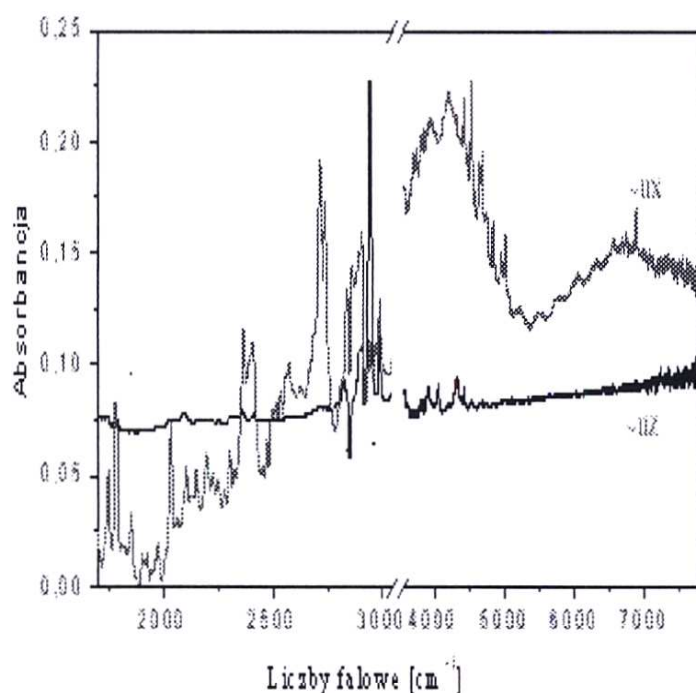
Badanie anharmoniczności mechanicznej drgań w cząsteczkach wieloatomowych jest możliwe przy zastosowaniu modelu oscylatorów lokalnych. Został on zaproponowany przez Siebranda i Henry'ego [1] do obliczenia anharmoniczności oscylatorów C-H w benzenie. W modelu tym przyjmuje się, że jako oscylatory lokalne można potraktować takie grupy atomów, których ruchy nie są sprzężone z ruchami innych oscylatorów. Z podanych w pracy [1] zależności wynika, że stałe anharmoniczności drgań lokalnych są w przybliżeniu równe stałym anharmoniczności drgań normalnych. Pozwala to na obliczenie tych stałych ze znajomości liczb falowych pasm danych drgań odczytanych z widm.

W widmie IR kryształu MNA zmierzonym w świetle spolaryzowanym uwidacznia się silna anizotropia absorpcji zarówno w obszarze drgań podstawowych $370 - 3500\text{ cm}^{-1}$, jak i w obszarze nadtonów i drgań kombinacyjnych ($3600 - 7800\text{ cm}^{-1}$ i $1700 - 2800\text{ cm}^{-1}$) [10].

Porównanie widm monokryształu zarejestrowanych przy różnych ustawieniach polaryzatora pokazało, że pasma większości drgań wykazują największą intensywność wzdłuż kierunku osi polarnej kryształu (kierunek $\sim \parallel X$), który w przybliżeniu pokrywa się z kierunkiem przeniesienia ładunku w cząsteczce. Widma kryształu MNA zmierzone w świetle spolaryzowanym w dwóch wzajemnie prostopadłych ustawieniach polaryzatora (0° i 90° , kierunki Z i X) przedstawia rys. 1.

W niniejszej pracy obliczono stałe anharmoniczności drgań grupy aminowej i drgań oscylatorów C-H pierścienia benzenowego na podstawie wspomnianego modelu oscylatorów lokalnych [1] i przy znajomości liczb falowych drgań znalezionych wzdłuż kierunku $\sim \parallel X$.

Odczytane z widm liczby falowe drgań przejść z zerowego poziomu oscylacyjnego na dowolny poziom opisywany kwantową liczbą oscylacji v dla oscylatora dwuatomowego można zapisać następująco [11]:



Rys. 1. Spolaryzowane widma absorpcyjne FT-IR kryształu MNA

$$\nu^{0v} = \nu\omega - \nu(\nu+1)\omega x = \nu\omega + \nu(\nu+1)X,$$

gdzie ν jest kwantową liczbą oscylacji, ω częstością drgań własnych oscylatora harmonicznego, x jest współczynnikiem anharmoniczności, a X stałą anharmoniczności równą $-\omega x$.

Do obliczenia stałych anharmoniczności i -tego drgania normalnego pseudo-trójątomowej cząsteczki (grupy NH_2) zastosowano poniższy wzór [11]:

$$\nu_i^{obs}(1, 0, 0, \dots) = \nu_i + 2X_{ii} + \frac{1}{2} \sum X_{ik} + \dots$$

gdzie ν_i^{obs} jest liczbą falową i -tego drgania normalnego obserwowaną w widmie, ν_i odpowiadającą temu drganiu częstością (liczbą falową) harmoniczną, X_{ik} jest stałą anharmoniczności, przy czym $i \neq k$. Wartość tej wielkości świadczy o sprzężeniu i -tego drgania z resztą drgań w cząsteczce. Stosując wyżej podane zależności obliczono stałe anharmoniczności i współczynniki anharmoniczności drgań grupy $-\text{NH}_2$ i wiązań C-H.

Drgania grupy nitrowej nie są tzw. drganiami charakterystycznymi, ponieważ sprzęgają się silnie z drganiami sąsiadujących grup atomów [12] i dlatego nie można do nich zastosować modelu oscylatorów lokalnych.

Obszar od 4200 do 7000 cm^{-1} zawiera pasma nadtonów i tonów kombinacyjnych drgań rozciągających: symetrycznego i antysymetrycznego grupy aminowej z innymi drganiami w cząsteczce. Przypisania pasm tym drganiom zebrano w tabeli 1. W kolumny 3 i 4 wpisano liczbę falową danego nadtonu lub kombinacji oraz ich anharmoniczność obliczoną wg zależności zastosowanych do grupy aminowej aniliny [13].

Tabela 1. Przypisania pasm nadtonów i kombinacji drgań grupy -NH₂ na podstawie obliczonych i zmierzonych liczb falowych oraz stałe anharmoniczności

Symbol drgania	$\nu^{\text{dośw}}$ [cm ⁻¹]	ν^{obl} [cm ⁻¹]	X^{obl} [cm ⁻¹]	$X^{\text{dośw}}$ [cm ⁻¹]
2 ν^s	6675	2·3384=6768	-93	-56
2 ν^{as}	6877	2·3472=6944	-67	-34
2 δ^s	3241	2·1648=3296	-55	-19
$\nu^s + \delta^s$	5011	3384+1648=5032	-21	-63
$\nu^{\text{as}} + \delta^s$	5058	3472+1648=5120	-62	-29
$\nu^s + 2 \delta^s$	6555	3384+2·1648=6680	-125	-63
$\nu^s + \nu^{\text{as}}$	6730	3384+3472=6856	-126	-38
3 ν^s	9830 ?	3·3384=10152	-322	-56

Porównanie stałych anharmoniczności obu drgań rozciągających grupy NH₂ wskazuje, że drgania rozciągające symetryczne są silniej anharmoniczne niż drgania rozciągające antysymetryczne. W macierzystej dla MNA cząsteczce p-NA oba drgania mają takie same stałe anharmoniczności wynoszące -55. Natomiast ton sumacyjny $\nu^s + \nu^{\text{as}}$ w MNA charakteryzuje trzy razy mniejsza stała anharmoniczności niż stała tej kombinacji w p-NA [14]. Różnica ta może mieć związek z uczestnictwem tej grupy w tworzeniu wiązania wodorowego silniejszego w kryształ p-NA niż w kryształ MNA.

W kryształ MNA występuje słabe wiązanie wodorowe (WW) typu N-H---O o długości 3,11Å [9]. Wpływ WW na wielkość stałych anharmoniczności próbowano zbadać wyznaczając ich wartości dla niezwiązanej grupy aminowej. Grupa taka może występować w rozcieńczonych roztworach MNA. W tym celu zostały zmierzone widma nasyconego roztworu MNA w CCl₄. Znalezione w nich jedynie ton podstawowy i pierwszy nadton drgania nożycowego grupy aminowej. Obliczona na podstawie liczb falowych tych drgań stała anharmoniczności wyniosła -19, co jest równe wartości tej stałej w kryształ. Więcej nadtonów drgań grupy aminowej w widmach tych nie znaleziono.

W cząsteczce MNA są trzy oscylatory C-H pierścienia benzenowego drgające z różnymi częstotliwościami. Każdy z nich charakteryzuje też inna stała anharmoniczności. Stałe te obliczono jedynie dla wiązania C-H zawierającego izolowany atom wodoru (w pozycji 3 względem grupy NH₂), gdyż tylko w jego przypadku rozpoznane zostały tony podstawowe i kombinacyjne wszystkich drgań (rozciągającego, zginającego płaskiego i zginającego poza płaszczyznę), co wynika z obliczonych w [15] wartości PED. Przypisania pasm i stałe anharmoniczności zebrane zostały w tabeli 2.

Z danych z tabeli 2 wynika, że tony sumacyjne drgań oscylatorów C-H mają większą anharmoniczność, wyrażoną poprzez stałe X, niż ich nadtony.

Tabela 2. Przypisania pasm nadtonów i kombinacji drgań oscylatorów C-H na podstawie zmierzonych i obliczonych liczb falowych oraz stałe anharmoniczności

Symbol drgania	$\nu^{\text{dośw}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu^{\text{obl}} [\text{cm}^{-1}]$	$X^{\text{obl}} [\text{cm}^{-1}]$	$X^{\text{dośw}} [\text{cm}^{-1}]$
$\nu_{\text{CH}} (20\text{b})$	3071	-	-	-
$2\nu_{\text{CH}} (20\text{b})$	6052	$2 \cdot 3071 = 6142$	-90	-45
$\nu_{\text{CH}}(20\text{b}) + \delta_{\text{CH}}(3)$	4198	$3071 + 1269 = 4340$	-142	-
$\nu_{\text{CH}}(20\text{b}) + 2\delta_{\text{CH}}(3)$	5502	$3071 + 2 \cdot 1269 = 5609$	-107	-
$\nu(20\text{b}) + \gamma(17\text{b})$	3915	$3071 + 896 = 3967$	-52	-
$2\gamma_{\text{CH}}(11)$	1782	$2 \cdot 896 = 1792$	-10	-11
$2\delta_{\text{CH}}(3)$	2498	$2 \cdot 1269 = 2538$	-40	-11

Podsumowanie

Stale anharmoniczności obliczone z nadtonów drgań wiązań C-H i grupy NH_2 są porównywalne. Natomiast stałe te obliczone dla tonów sumacyjnych wiązań C-H są w niektórych przypadkach nawet trójkrotnie większe niż dla NH_2 . Świadczyć to może o tym, że w kryształach MNA drgania pierścienia są silniej anharmoniczne niż, jak można było przypuszczać, uczestnicząca w wiązaniu wodorowym grupa aminowa.

Literatura

- [1]. Henry B.R., Siebrand W., *J. Chem. Phys.*, **49** (1968) 5369.
- [2]. Asselin M., Sandorfy C., *Can. J. Chem.*, **49** (1971) 1539.
- [3]. Foldes A., Sandorfy C., *Can. J. Chem.*, **48** (1970) 1970.
- [4]. Sandorfy C., *J. Mol. Struct.*, **614** (2002) 365.
- [5]. Michalska D., Rospenk M., Czarnik-Matusiewicz B., Zeegers-Huyskens T., *J. Mol. Spectr.*, **212** (2002) 32.
- [6]. Garrett C.G.B., *IEEE J. Quantum Electronics*, QE1 (1968) 70.
- [7]. Del Frio L., Painelli A., *Chem. Phys. Lett.*, **338** (2001) 208.
- [8]. Levine B.F., Bethea C.G., Thurmond C.D., Lynch R.T., Bernstein J.L., *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 2523.
- [9]. Lipcomb G.F., Garito A.F., Narang R.S., *J. Chem. Phys.*, **75** (1981) 1509.
- [10]. Okwieka U., Misiaszek T., Szostak M.M., *Annals of The Polish Chemical Society*, Lublin, 2003, 596.
- [11]. Herzberg G., *Molecular spectra and molecular structure. Vol. II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecule*, D. Van Nostrand Company, New York 1962.
- [12]. Kazicyna L.A., Kupletska N.B., *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, PWN 1974, Warszawa.

- [13]. Tanaka Y., Machida K., *J. Mol. Struct.*, **51** (1974) 508.
- [14]. Szostak M.M., Rohleder J.W., *Acta Phys. Polon.*, **A40** (1971) 517.
- [15]. Szostak M.M., Misiaszek T., Okwieka U., Roszak S., *Proc. XVIII Int. Conf. on Raman Spectroscopy*, Eds. J. Mink, G. Jalsovszky, G. Keresztury, J. Wiley&Sons, Budapest, Hungary 2002, 569.