

УДК 539.194.01

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ
НЕЖЕСТКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДИМЕРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Балявичюс В. И., Шаблинская В. И.

Получены аналитические выражения ориентационных корреляционных функций, соответствующих различным типам колебаний нежестких циклических димеров карбоновых кислот, группа молекулярной симметрии которых D_{2h} . Показано, что ограничения по симметрии, полученные методом проекционного оператора, непосредственно следуют из трансформационных свойств сферических компонентов производных дипольного момента и тензора поляризуемости. Приведены экспериментальные исследования контуров КРС полос уксусной, триметилуксусной и триэтилуксусной кислот при разных температурах и поляризациях, из которых следует, что движение фрагмента $(\text{COOH})_2$ имеет составляющую в шкале времени 10^{-12} с.

Для исследований колебательной и ориентационной релаксаций наиболее эффективным методом является КРС и ИК спектроскопия [1, 2]. Корреляционные функции (КФ), получаемые путем Фурье-преобразования колебательно-вращательных ИК и КРС полос, дают информацию о временном поведении дипольного момента и элементов тензора поляризуемости. При этом очень плодотворным подходом оказалось использование теории групп, которая позволяет установить связь между типом колебаний и соответствующими КФ. Однако подавляющее большинство такого рода работ посвящено жестким молекулам, принадлежащим определенным точечным группам. Появление и развитие математического аппарата теории групп нежестких молекул привело к пересмотру и уточнению ряда общепринятых положений в этой области [3, 4].

Из работ, посвященных нежестким молекулам, следует выделить [5], где впервые были получены выражение ориентационной КФ для молекул с внутренним вращением и ограничения по симметрии для конкретных случаев (ацетон, пропан).

Целью настоящей работы было получение выражения корреляционных функций, соответствующих различным типам колебаний циклических димеров карбоновых кислот, и выполнение экспериментальных исследований контуров КРС полос некоторых карбоновых кислот. Нежесткость этих молекул связана с туннелированием протонов вдоль водородных связей и быстрой реориентацией $-\text{COOH}$ групп. Исследование этих процессов независимыми методами привело к весьма противоречивым выводам [6-9].

Общее выражение корреляционной функции

Динамическое поведение вектора или компонентов тензора (\mathbf{v}) полностью описывается набором КФ, которые выражаются через D -функции [2, 5]

$${}^v C_{km}^j(t) = \langle D_{km}^j(\delta\Omega_v) \rangle, \quad (1)$$

и которые определяют вероятность реориентации \mathbf{v} на $\delta\Omega_v$ в момент времени t

$$W(\delta\Omega_v, t) = (1/8\pi^2) \sum_{k, m, j} (2j+1) {}^v C_{km}^j(t) D_{km}^{*j}(\delta\Omega_v), \quad (2)$$

где $\delta\Omega_v = \|\delta\alpha, \delta\beta, \delta\gamma\|$ — изменение углов Эйлера \mathbf{v} относительно лабораторной системы координат (ЛСК).

Более удобное выражение для ${}^v C_{km}^j(t)$ получается, заменив $\delta\Omega_v$ двумя наборами $\delta\Omega_M$ и $\delta\omega_M$, которые определяют реориентацию системы координат молекулы (СКМ) относительно ЛСК и величины v относительно СКМ соответственно. Тогда (1) переходит в

$${}^v C_{km}^j(t) = \left\langle \sum_{r,p} D_{rk}^{*j}(\omega_M(0)) D_{pm}^j(\omega_M(t)) D_{rp}^j(\delta\Omega_M(t)) \right\rangle, \quad (3)$$

Для жестких молекул, у которых v может вращаться вокруг оси, жестко-связанной с СКМ, вводятся: η, ζ — углы ориентации оси внутреннего вращения (ОВВ) относительно СКМ, $\xi(t), \beta_M$ — угол поворота v вокруг ОВВ и угол между v и ОВВ соответственно. Окончательное выражение (1), описывающее как внутримолекулярное вращение, так и вращение молекулы в целом, записывается как

$${}^v C_{km}^j(t) = \left\langle \sum_{\nu, \mu, r, p} d_{\nu k}^j(\beta_M) d_{\nu m}^j(\beta_M) e^{i(r-p)\zeta} e^{i(\mu\xi(0) - \nu\xi(t))} d_{r\nu}^j(\eta) d_{p\nu}^j(\eta) D_{rp}^j(\delta\Omega_M(t)) \right\rangle. \quad (4)$$

Полученная формула является универсальной и обладает наглядностью при исследовании вращений естественных векторов, таких как C—H [5].

Для практических целей важно получить связь КФ с симметрией нормальных колебаний молекул. Конструирование КФ, которые описывают вращательную динамику компонент

$$v_l = \partial\mu / \partial Q_l, \quad (5)$$

$$[t_l]_{if} = \partial\alpha_{if} / \partial Q_l, \quad (6)$$

где Q_l — нормальная координата, преобразующая по l -тому неприводимому представлению точечной группы молекулы, используя набор (4), является довольно длительной процедурой.

Здесь представляется возможным несколько другой подход, основополагающие идеи которого те же. Он позволяет легко получить выражения КФ, соответствующие различным l , и при этом ограничения по симметрии следуют непосредственно из таблиц характеров соответствующих точечных групп. Исходные положения для жестких молекул четко сформулированы в [2]. КФ, которые получаются путем Фурье-преобразования ИК или КРС полос симметрии l

$$C_l^{IR}(t) = \sum_i \langle [v_i(0)]_i^L [v_i(t)]_i^L \rangle, \quad (7)$$

$$C_l^{RA, if}(t) = \langle [t_i(0)]_{if}^L [t_i(t)]_{if}^L \rangle, \quad (8)$$

где $[v_i(\cdot)]_i^L, [t_i(\cdot)]_{if}^L$ — декартовы компоненты (5), (6) в ЛСК ($i, f=x, y, z$), выражаются через компоненты неприводимого сферического базиса СКМ $[v_i(\cdot)]_m^M, [t_i(\cdot)]_m^M$

$$C_l^{IR}(t) = \left\langle \sum_{m,k} [v_i(0)]_m^M [v_i^*(t)]_k^M D_{mk}^1(\delta\Omega_M) \right\rangle, \quad (9)$$

$$C_l^{RA, if}(t) = C_1 + C_2 \left\langle \sum_{m,k} [t_i(0)]_m^M [t_i(t)]_k^M D_{mk}^2(\delta\Omega_M) \right\rangle, \quad (10)$$

где $C_1 = [\bar{a}]_{if}^L, C_2 = (1/5) \sum_{\mu} [a_{\mu}]_{if}^{\bar{\mu}}$, $[a_{\mu}]_{if}$ — коэффициенты разложения декартовой компоненты if через сферические, $\bar{\mu}$ — след тензора (6).

Для жестких молекул ориентации $[v_i]_m^M$ и $[t_i]_m^M$ фиксированы в СКМ. Тогда (9), (10) переходят в окончательные формулы, представленные в [2]. Далее введем систему координат «жесткого фрагмента» молекулы (СКФ), которая ориентирована относительно СКМ под Ω_F . Понятие «жесткий фрагмент» связано с тем, что в СКФ компоненты $[v_i]_m^F$ и $[t_i]_m^F$ фиксированы. Тогда (9), (10) преобразуются в

$$C_l^{IR}(t) = \sum_{m,k,p,r} [v_i]_k^F [v_i^*]_m^F \langle D_{pk}^{*1}(\Omega_F(0)) D_{rm}^1(\Omega_F(t)) D_{pr}^1(\delta\Omega_M) \rangle, \quad (11)$$

$$C_l^{RA, if}(t) = C_1 + C_2 \sum_{m,k,p,r} [t_i]_k^F [t_i^*]_m^F \langle D_{pk}^{*2}(\Omega_F(0)) D_{rm}^2(\Omega_F(t)) D_{pr}^2(\delta\Omega_M) \rangle. \quad (12)$$

Они в некоторых частных случаях переходят в (4). Применим (11), (12) для конкретной системы — нежесткого циклического димера карбоновых кислот (см. рисунок). Координатные оси СКФ (\tilde{x} , \tilde{y} , \tilde{z}) выбраны как показано на рисунке, т. е. ось Z СКМ совпадает с \tilde{z} , и D -функции перехода от СКФ к СКМ принимают вид

$$D_{pk}^{*j}(\Omega_F(0)) = D_{pk}^{*j}(0, 0, \xi(0)) = \delta_{pk} \exp(ik\xi(0)), \quad (13)$$

$$D_{rm}^j(\Omega_F(t)) = D_{rm}^j(0, 0, \xi(t)) = \delta_{rm} \exp(-im\xi(t)), \quad (14)$$

где ξ — двухгранный угол $\tilde{x}\tilde{z}X$.

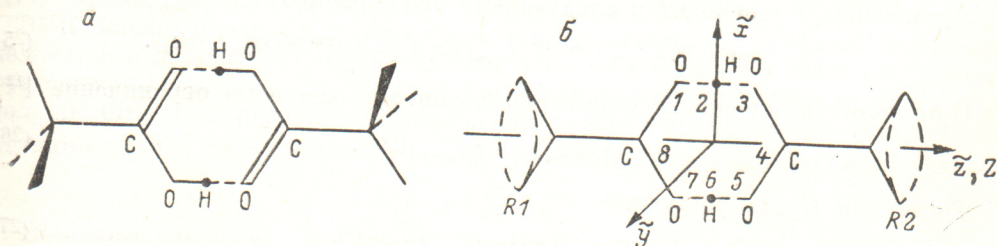
Тогда КФ (11), (12) упрощаются

$$C_l^{IR}(t) = \sum_{m,k} [v_l]_m^F [v_l]_k^* \langle e^{-i(k\xi(t) - m\xi(0))} D_{mk}^1(\delta\Omega_M) \rangle, \quad (15)$$

$$C_l^{RA, VH}(t) = (1/10) \sum_{m,k} [t_l]_m^F [t_l]_k^* \langle e^{-i(k\xi(t) - m\xi(0))} D_{mk}^2(\delta\Omega_M) \rangle, \quad (16)$$

$$C_l^{RA, VV}(t) = \tilde{t}^2 + (4/3) C_l^{RA, VH}(t). \quad (17)$$

В последних формулах из всего набора $C_l^{RA, if}(t)$ выделены две КФ, которые наиболее часто определяются экспериментально: $if=zz=VV$ и $if=zx=VH$,



Жесткий (а) и нежесткий (б) циклические димеры карбоновых кислот.

где первой указывается поляризация падающего, второй — рассеянного луча относительно плоскости рассеяния (xy). Если считать вращения СКФ и СКМ независимыми, (15), (16) можно переписать как

$$C_l^{IR}(t) = \sum_{m,k} [v_l]_m^F [v_l]_k^* \tilde{C}_{km}(t) C_{mk}^1(t), \quad (18)$$

$$C_l^{RA, VH}(t) = (1/10) \sum_{m,k} [t_l]_m^F [t_l]_k^* \tilde{C}_{km}(t) C_{mk}^2(t), \quad (19)$$

где КФ

$$\tilde{C}_{km}(t) = \langle \exp[-i(m\xi(t) - k\xi(0))] \rangle, \quad (20)$$

$$C_{mk}^j(t) = \langle D_{mk}^j(\delta\Omega_M) \rangle \quad (21)$$

описывают вращательную динамику СКФ и СКМ соответственно.

Ограничения по симметрии

Одно из требований физического смысла от $W(\delta\Omega, t)$ (2) заключается в инвариантности $W(\delta\Omega, t)$ относительно вращений \hat{R}_i точечной группы молекулы. Проекционный оператор \hat{P} , генерирующий линейные комбинации $D_{km}^j(\delta\Omega)$, преобразующиеся по полносимметричному представлению этой группы, выражается [5, 12]

$$\hat{P}D_{km}^{*j}(\delta\Omega) = (1/n) \sum_{i=1}^n \sum_r \hat{R}_i D_{rm}^j(\Omega(0)) \hat{R}_i D_{rk}^{*j}(\Omega(t)), \quad (22)$$

где n — число элементов вращательной симметрии. Двухкратное использование \hat{R}_i в (22) связано с неодновременностью их действия: первый вращает координатные оси в $t=0$, второй — в момент времени t . Группа молекулярной симметрии нежесткого циклического димера изоморфна точечной группе D_{2h} и уже была использована при исследовании туннелирования протонов вдоль водородных связей [10].

Перестановки (см. рисунок)

$$\left. \begin{aligned} P_A &= (17) (26) (35), \\ P_B &= (13) (48) (57) (R1R2), \\ P_C &= P_A P_B \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

эквивалентны вращениям 2-го порядка вокруг осей \bar{z} , \bar{x} , \bar{y} и им соответствующие операторы выражаются через D -функции [11], которые для $j=1, 2$ имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \hat{R}_{2\bar{z}} &= D_{mk}^j(0, 0, \pi) = \delta_{mk} \exp(im), \\ \hat{R}_{2\bar{x}} &= D_{mk}^j(\pi/2, \pi, -\pi/2) = \delta_{m-k} (-1)^{\frac{m-k}{2} + 2-j}, \\ \hat{R}_{2\bar{y}} &= D_{mn}^j(0, \pi, 0) = \delta_{m-k} (-1)^j. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Применение \hat{P} приводит к следующему ограничению для $D_{mn}^j(\delta\Omega_M)$:

$$D_{mn}^j(\delta\Omega) = (1/4) [1 + (-1)^{m+n}] \{ D_{mn}^j(\delta\Omega) + (-1)^{-(m+n)} D_{-m-n}^j(\delta\Omega) \}. \quad (25)$$

При наличии плоскости симметрии возникает еще одно ограничение [12]

$$\langle D_{mn}^j(\delta\Omega) \rangle = \langle D_{-m-n}^j(\delta\Omega) \rangle. \quad (26)$$

Тогда для $\tilde{C}_{km}(t)$ получаем

$$\tilde{C}_{km}(t) = [1 + (-1)^{k+m}] \tilde{C}_{km}(t), \quad (27)$$

которое совпадает с ограничением, полученным в [5] в случае единственного вращения 2-го порядка вокруг оси \bar{z} .

Связь между типами колебаний и корреляционными функциями

Для получения компактных выражений КФ, соответствующих различным неприводимым представлениям D_{2h} , аппроксимируем $\tilde{C}_{km}(t)$, введя время корреляции внутренней реориентации $\bar{\tau}_m$. Показатель (20) преобразуем

$$m\bar{\tau}(t) - k\bar{\tau}(0) = m\delta\bar{\tau} + (m-k)\bar{\tau}(0)$$

Таблица 1

Реориентационные корреляционные функции нежесткого циклического димера карбоновых кислот симметрии D_{2h}

l	Сферические компоненты	Корреляционные функции
A_g	$\bar{i}, t_0, t_2 + t_{-2}$	$C_{00}^2; \exp(-t/\bar{\tau}_2) [A_1 (C_{22}^2 + C_{-2}^2) + A_2 (C_{20}^2 + C_{02}^2)]^*$
B_{1g}	$t_2 - t_{-2}$	$\exp(-t/\bar{\tau}_2) (C_{22}^2 - C_{-2}^2)$
B_{2g}	$t_1 - t_{-1}$	$\exp(-t/\bar{\tau}_1) (C_{11}^2 - C_{-1}^2)$
B_{3g}	$t_1 + t_{-1}$	$\exp(-t/\bar{\tau}_1) (C_{11}^2 + C_{-1}^2)$
B_{1u}	v_0	C_{00}^1
B_{2u}	$v_1 - v_{-1}$	$\exp(-t/\bar{\tau}_1) (C_{11}^1 - C_{-1}^1)$
B_{3u}	$v_1 + v_{-1}$	$\exp(-t/\bar{\tau}_1) (C_{11}^1 + C_{-1}^1)$

Примечание. * A_1 и A_2 — весовые множители, возникающие вследствие разных вкладов $[t_l]_m$ в данную полосу.

и тогда с точностью до постоянного множителя

$$\tilde{C}_{km}(t) = \langle \exp(-im\delta\xi) \rangle. \quad (28)$$

Последнее равенство справедливо, если барьер внутреннего вращения фрагмента $(\text{COOH})_2$ мал. Это является допущением, однако расчеты методом ПДП/2 для пивалиновой кислоты ($R1=R2=tBu$) действительно дают низкие его значения ($1 \div 1.5$ кДж/моль). Тогда $\xi(t)$ будут распределены изотропно, $W(\delta\Omega, t)$ не зависит от начальной ориентации $\xi(0)$ и КФ (28) аппроксимируется

$$\langle \exp(-im\delta\xi) \rangle = \exp(-t/\tau_m). \quad (29)$$

Окончательные выражения КФ представлены в табл. 1. Становится очевидным, как ограничение (27) следует непосредственно из трансформационных свойств сферических компонентов $[v_l]_m$ и $[t_l]_m$, которые также представлены в табл. 1. Следует отметить также, что в случае разных времен корреляции реориентации фрагментов $(\text{COOH})_2$, $R1$, $R2$ для всей нежесткой системы будет отсутствовать плоскость симметрии и ограничение (26) не будет выполняться, что приведет к появлению КФ $C_{20}^2 \neq C_{02}^2$.

Экспериментальные результаты

Проведены предварительные экспериментальные исследования контуров КРС полос уксусной (УК), триметилуксусной (ТМУК) и триэтилуксусной (ТЭУК) кислот при разных температурах и поляризациях. В пользу концепции нежесткого димера говорит следующий факт: колебания, которые интерпретируются как $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{C-O}}$ [13, 14], в случае жесткого димера (точечная группа C_{2h}) должны быть поляризованы одинаково (A_g), в это время их факторы деполяризации сильно различаются (табл. 2). Очевидно, что в случае симметрии ди-

Таблица 2

Положение максимумов (ν), факторы деполяризации (ρ), полуширины (Δ_{VV} , Δ_{VH}) исследованных полос и времена корреляций вращательной релаксации (τ_{OR}) при $T = 320$ К

Вещество	Колебания	ν , см ⁻¹	ρ	Δ_{VV} , см ⁻¹	Δ_{VH} , см ⁻¹	τ_{OR} , пс
Уксусная кислота	$B_{2g}(\nu_{\text{C-O}})$	1275 *	0.75	7	7	—
	$A_g(\nu_{\text{C=O}})$	1669 *	0.1	16.5	Перекрывается с другой полосой	
Триметилуксусная кислота	$B_{2g}(\nu_{\text{C-O}})$	1297 *	0.65	8	8	2.6
	$A_g(\nu_{\text{C=O}})$	1657 **	0.08	16	18	
Триэтилуксусная кислота	$B_{2g}(\nu_{\text{C-O}})$	1276	0.69	4.7	4.7	3.4
	$A_g(\nu_{\text{C=O}})$	1646	0.08	16	17.5	

Примечание. * [14], ** [13].

мера D_{2h} эти колебания перемешиваются и возникают 2 колебания разной поляризации A_g и B_{2g} . При анализе VV и VH полос моды A_g для ТМУК [15] и ТЭУК обнаружено, что их полуширины (Δ) сильно зависят от температуры и при $T \sim 300$ К разница $\Delta_{VH} - \Delta_{VV}$ выходит за пределы погрешностей эксперимента. Тогда имеется возможность рассчитать времена корреляции τ_{OR} [15]

$$\tau_{OR} \approx 1/\pi c (\Delta_{VH} - \Delta_{VV}). \quad (30)$$

Их значения представлены в табл. 2. Как показывают исследования ТМУК методом квазиупругого рассеяния нейтронов [16], разные виды движения в этой системе динамически разделены в пределах $10^{-8} - 10^{-12}$ с. Наиболее медленным

движением является реориентация, которая связана с разрывом сильных водородных связей. Наиболее быстрыми должны быть вращения отдельных фрагментов или всего димера вокруг Z , поэтому, следуя табл. 1, τ_{OR} логично отождествить с τ_2 . Время τ_1 может быть оценено по температурным зависимостям полуширины КРС (B_{2g}) и ИК (B_{3u}) полос.

Исследования контуров КРС полос показали, что движение $-\text{COOH}$ групп в циклических димерах карбоновых кислот при $T \sim 300$ К имеет составляющую в шкале времени 10^{-12} с. В сочетании с полученными аналитическими выражениями КФ следует, что она связана с реориентацией фрагмента $(\text{COOH})_2$ относительно основной оси системы. При выводе КФ предполагалось, что колебания жесткого фрагмента и остальной части молекулы не перемешиваются, поэтому для дальнейшего развития теоретического подхода требуется учет силового поля радикалов и взаимодействия колебаний. Это может привести к появлению новых КФ, возникающих за счет понижения симметрии системы.

Литература

- [1] Adv. Infrared and Raman Spectr. / Ed. by J. H. R. Clarke. — Chichester: John Wiley and Sons, 1978, v. 4.
- [2] Steele W. A. — In: Vibrational Spectroscopy of Molecular Liquids and Solids / Ed. by S. Bratos, R. M. Pick. Plenum. N. Y., 1980.
- [3] Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М., 1981.
- [4] Symmetries and Properties of Non-Rigid Molecules: A Comprehensive Survey / Ed. by J. Maruani, J. Serre. Stud. Phys. Theor. Chem., 1983, v. 23.
- [5] Steele W. A. — Stud. Phys. Theor. Chem., 1983, v. 23, p. 427.
- [6] Costain C. C., Srivastara G. P. — J. Chem. Phys., 1964, v. 41, N 6, p. 1620.
- [7] Голубев Н. С., Шимкус Р. А. — В кн.: Молекулярная спектроскопия. Л., 1983, в. 6, с. 226.
- [8] Furic K. — Chem. Phys. Lett., 1984, v. 108, N 5, p. 518.
- [9] Meier В. Н. е. а. — Chem. Phys. Lett., 1984, v. 108, N 5, p. 522.
- [10] Ginn S. G., Wood J. L. — J. Chem. Phys., 1967, v. 46, N 7, p. 2735.
- [11] Юцис А. П., Бандзайтис А. А. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс. 1977, с. 14.
- [12] Steele W. A. — Mol. Phys., 1980, v. 39, N 6, p. 1411.
- [13] Longueville W., Fontaine H. — J. Raman Spectroscopy, 1978, v. 7, N 5, p. 238.
- [14] Foglizzo R., Novak A. — J. Chim. Phys., 1974, v. 71, N 10, p. 1322.
- [15] Balevicius V., Orel B., Hadzi D. — Spectrochim. Acta, 1981, v. 37A, N 8 p. 639.
- [16] Leadbetter A. J., Turnbull A. — J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 1977, v. 73, N 12, p. 1788.

Поступило в Редакцию 3 апреля 1986 г.