

КУАК ДАНГ ЧЕУ, В. М. ТАТЕВСКИЙ

АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ТЕНЗОРА АЛКАНОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 XI 1971)

В работе ⁽¹⁾ была представлена общая формула для расчета молекулярного тензора на основе аддитивности тензоров составных связей. Применяя эту формулу к алканам (А) при предположениях об аксиальной симметрии тензорных эллипсоидов связей и тетраэдрических валентных углах в их молекуле, было получено выражение для молекулярного тензора (м.т.) соединений рассматриваемого класса ⁽²⁾

$$T_M = \sum_{i,j} n_{ij} T_{ij}, \quad (1)$$

где n_{ij} — число различных видов связей C_i-C_j в молекуле, $i, j = 1, 2, 3, 4$; $i \leq j$.

$$T_{ij} = a_{ij}E + b_{ij}A_{ij}, \quad (2)$$

a_{ij} и b_{ij} — некоторые линейные комбинации главных осей тензорных эллипсоидов различных видов связей C_i-H и C_i-C_j , выражения для которых представлены в ⁽²⁾; E — единичная матрица третьего порядка, A_{ij} — матрица, характеризующая направление связи C_i-C_j относительно пространственно фиксированной системы координат $OXYZ$. При определенном выборе ориентации внешней системы координат $OXYZ$ относительно расположения связей в молекуле, как это было сделано в ⁽³⁾, направление любой связи в алканах может быть охарактеризовано одной из четырех матриц:

$$A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -\sqrt{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ -\sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad A_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad A_3 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\sqrt{2} \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix},$$

$$A_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}.$$

В общем случае эти матрицы могут быть записаны в виде

$$A_h = A_0 + (-1)^h \cdot H, \quad (3)$$

$$A_v = -A_0 + (-1)^v \cdot V, \quad (4)$$

где $h = 1, 2$; $v = 3, 4$,

$$A_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad H = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad V = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}.$$

Матрицы A_h , A_v характеризуют направление связей, проекции которых на плоскости XY (рис. 2 из ⁽³⁾) расположены в горизонтальном и вертикальном направлениях соответственно.

Подставляя (3) и (4) в (1), можно получить формулу для расчета м.т. А определенной пространственной структуры в виде

$$T_M = \sum_{i, j, h} n_{ij}^{(h)} \{a_{ij}E + b_{ij}(A_0 + (-1)^h H)\} + \\ + \sum_{i, j, v} n_{ij}^{(v)} \{a_{ij}E - b_{ij}(A_0 - (-1)^v V)\}, \quad (5)$$

где $n_{ij}^{(h)}$, $n_{ij}^{(v)}$ — число связей C_i-C_j , проекции которых расположены в горизонтальном (по оси OX) и в вертикальном (по оси OY) направлениях соответственно. Очевидно,

$$n_{ij} = n_{ij}^{(h)} + n_{ij}^{(v)}.$$

Из (5) следует, что выражения для компонент м.т. А относительно выбранной ориентации пространственно фиксированной системы координат $OXYZ$, будут иметь вид

$$T_{XX} = \sum_{i, j} \left\{ n_{ij} a_{ij} + b_{ij} \left(\sum_h n_{ij}^{(h)} - \sum_v n_{ij}^{(v)} \right) \right\}, \\ T_{YY} = \sum_{i, j} \left\{ n_{ij} a_{ij} - b_{ij} \left(\sum_h n_{ij}^{(h)} - \sum_v n_{ij}^{(v)} \right) \right\}, \\ T_{ZZ} = \sum_{i, j} n_{ij} a_{ij}, \quad (6) \\ T_{XZ} = T_{ZX} = \sqrt{2} \sum_{i, j} b_{ij} \left(\sum_h (-1)^h n_{ij}^{(h)} \right), \\ T_{YZ} = T_{ZY} = \sqrt{2} \sum_{i, j} b_{ij} \left(\sum_v (-1)^v n_{ij}^{(v)} \right), \\ T_{YX} = T_{XY} = 0.$$

Известно, что квадрат анизотропии тензора, не приведенного к главным осям, выражается формулой (4)

$$g^2 = \frac{3}{2} \sum_{F, F'} T_{FF'}^2 - \frac{1}{2} \left(\sum_F T_{FF} \right)^2, \quad (7)$$

где $F, F' = X, Y, Z$.

Подставляя выражения (6) для компонент молекулярного тензора в уравнение (7), можно получить окончательную формулу для расчета анизотропии м.т. А определенной пространственной структуры в виде

$$g^2 = 3 \left\{ \sum_{i, j} b_{ij} \left(\sum_h n_{ij}^{(h)} - \sum_v n_{ij}^{(v)} \right) \right\}^2 + 6 \left\{ \left[\sum_{i, j, h} (-1)^h n_{ij}^{(h)} b_{ij} \right]^2 + \right. \\ \left. + \left[\sum_{i, j, v} (-1)^v n_{ij}^{(v)} b_{ij} \right]^2 \right\}. \quad (8)$$

Таким образом, в отличие от предложенных ранее (5, 6) формул для определения анизотропии м.т. А по (8), в общем случае необходимы десять постоянных b_{ij} , являющихся некоторой линейной комбинацией численных значений главных осей эллипсоидов различных видов связей C_i-C_j , C_i-H и C_j-H . Указанные b_{ij} могут быть определены из экспериментальных данных по соответствующему свойству (например, анизотропии тензора оптической поляризуемости (т.о.п.)) соединений рассматриваемого класса. Так, для того чтобы вычислить анизотропию м.т. А согласно изложенному выше методу, следует

1) нарисовать пространственную структуру молекулы и спроектировать ее углеродный скелет на плоскость XY , как это было показано в (3);

2) отметить связи, проектирующиеся на оси OX , матричными индексами 1 или 2 в зависимости от того, лежит ли правый атом данной связи над или под плоскостью XY , проходящей через ее левый атом, соответственно. Аналогичным образом приписать проекциям связей, расположенным по оси OY , матричные индексы 3 или 4, если нижний атом данной

связи находится над или под плоскостью XU , проходящей через ее верхний атом, соответственно;

3) подставить соответствующие выражения для b_{ij} и др. в формулу (8); тогда получим значение анизотропии м.т. алкана данной пространственной структуры.

При наличии в A m различных равновесных конформаций, обусловленных внутренним вращением атомных групп вокруг связей C_i-C_j , $i, j = 2, 3$, результирующая анизотропия определяется по формуле

$$\langle g_{C_n H_{2n+2}}^2 \rangle = \sum_m C_m \cdot g_m^2, \quad (9)$$

где C_m — мольная доля конформера m в смеси; g_m^2 — а.м.т. конформера m , она определяется по (8).

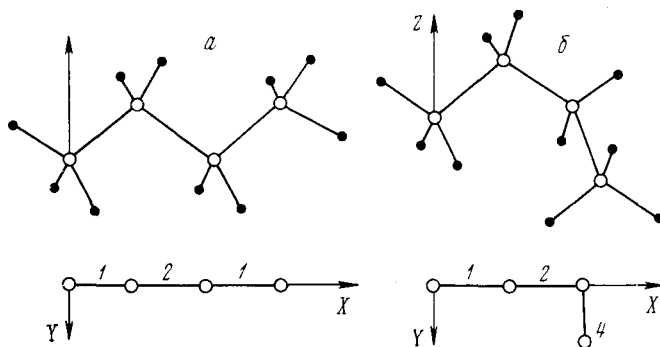


Рис. 1

Для иллюстрации метода рассмотрим в качестве примера определение анизотропии м.т. для двух конформаций n -бутана.

а) Транс-конформация n -бутана. Из рис. 1а следует, что выражение для g^2 транс-конформации n -бутана согласно (8) имеет вид

$$g_t^2 = 3(2b_{12} + b_{22})^2 + 6(b_{22} - 2b_{12})^2 = 3(12b_{12}^2 + 3b_{22}^2 - 4b_{12}b_{22}). \quad (9')$$

б) Гош-конформация n -бутана (рис. 1б). Аналогично тому, как показано для транс-конформации, а.м.т. гош-конформации n -бутана определяется выражением

$$g_g^2 = 3b_{22}^2 + 6\{(b_{22} - b_{12})^2 + b_{12}^2\} = 3(4b_{12}^2 + 3b_{22}^2 - 4b_{12}b_{22}). \quad (10)$$

Результирующая анизотропия т.о.п. n -бутана, как известно, определяется выражением

$$\langle g_M^2 \rangle = \frac{g_t^2 + 2g_g^2 \exp(-\Delta E/(RT))}{1 + 2 \exp(-\Delta E/(RT))},$$

ΔE — различие в энергии между транс- и гош-конформациями в основном электронном уровне.

Очевидно, что в выражение для расчета а.м.т. нормальных A входят только две постоянные b_{12} и b_{22} .

Приложение предложенной схемы к конкретному расчету анизотропии т.о.п. алканов будет приведено в последующих работах.

Авторы выражают глубокую благодарность Е. Г. Трещовой за помощь при выполнении настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Куак Данг Чеу, ДАН, 196, 1137 (1971). ² В. М. Татевский, Куак Данг Чеу, ДАН, 202, 889 (1972). ³ Куак Данг Чеу, ЖФХ, 46, № 6 (1972). ⁴ М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, М.—Л., 1951. ⁵ R. P. Smith, E. M. Mortensen, J. Chem. Phys., 35, 714 (1961). ⁶ C. Clement, P. Bothorel, J. chim. phys., 61, 1262 (1964).