

КУАК ДАНГ ЧЕУ, М. М. РАЙХШТАТ

**РАСЧЕТ АНИЗОТРОПИИ ТЕНЗОРА
ОПТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ АЛКАНОВ
МЕТОДОМ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 6 II 1974)

Следуя разработанному В. М. Татевским⁽¹⁻³⁾ общему методу составления уравнения для расчета физико-химических свойств молекул, мы можем представить общую формулу для молекулярного тензора T_M алканов как сумму тензоров, сопоставляемых структурным фрагментам связи C_i-C_j , а именно:

$$T_M = \sum_q^n T_{ij,q} + \sum_{q'}^n T_{ij,q'} + \dots, \quad (1)$$

$T_{ij,q}$ — тензор, сопоставляемый структурному фрагменту связи C_i-C_j с порядковым номером q ; он имеет вид⁽⁴⁻⁶⁾

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

a_{ij} и b_{ij} — некоторые линейные комбинации значений продольных α^{\parallel} и поперечных α^{\perp} осей эллипсоида поляризуемости, сопоставляемого связям C_i-C_j , C_i-H , C_j-H , входящим в состав данного структурного фрагмента; они имеют вид

$$a_{ij} = \frac{1}{3} \left[(\alpha_{C_i-C_j}^{\parallel} + 2\alpha_{C_i-C_j}^{\perp}) + \frac{4-i}{i} (\alpha_{C_i-H}^{\parallel} + 2\alpha_{C_i-H}^{\perp}) + \frac{4-j}{j} (\alpha_{C_j-H}^{\parallel} + 2\alpha_{C_j-H}^{\perp}) \right],$$

$$b_{ij} = \frac{1}{3} [(\alpha_{C_i-C_j}^{\parallel} - \alpha_{C_i-C_j}^{\perp}) - (\alpha_{C_i-H}^{\parallel} - \alpha_{C_i-H}^{\perp}) - (\alpha_{C_j-H}^{\parallel} - \alpha_{C_j-H}^{\perp})];$$

E — единичная матрица третьего порядка.

Матрица A_q характеризует пространственное расположение связи C_i-C_j с номером q относительно выбранной внешней системы координат⁽⁴⁾

$$A_q = \Phi_q K \Phi_q^{tr},$$

Φ_q — матрица перехода от локальной системы координат $Oxyz$ для связи C_i-C_j с номером q в некоторой выбранной системе координат, Φ_q^{tr} — транспонированная матрица Φ_q ,

$$K = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix},$$

т. е. мы предполагаем, что ось Oz — направлена по линии, соединяющей атомы C_i и C_j .

Очевидно, что если выразить тензор $T_{ij,q}$, сопоставляемый структурному фрагменту связи C_i-C_j с номером q в системе координат, жестко скрепленной с нею, то можно переписать выражение для $T_{ij,q}$ в виде

$$T_{ij} = a_{ij}E + b_{ij}K. \quad (3)$$

Анизотропная часть тензора поляризуемости, составляемого структурному фрагменту связи C_i-C_j , определяется выражением

$$g_{ij} = T_{ij} - a_{ij}E = b_{ij}K. \quad (4)$$

Для простоты при выводе выражения для расчета анизотропии тензора оптической поляризуемости (а.т.о.п.) алканов ограничимся первой суммой в (1) и рассмотрим только главную цепь, т. е. нормальные алканы. Выражение для а.т.о.п. разветвленных алканов более сложно; оно может быть получено аналогичным способом.

Если обозначить через N число атомов углерода в молекулярной цепи n -алканов, то число связей $C-C$ будет равняться $N-1$; порядковый номер q принимает значения от 1 до $(N-1)$.

Выберем в качестве системы координат локальную систему координат первой связи C_i-C_j в цепи, перенумеруем все ее связи с индексом q от 1 до $(N-1)$ и преобразуем выражения для анизотропной части тензора всех структурных фрагментов к выбранной системе координат. Тогда анизотропный тензор молекулы g_M относительно выбранной системы координат выразится как

$$g_M = \sum_{q=1}^{N-1} g_{ij,q} = g_{ij,1} + \Phi_1 g_{ij,2} \Phi_1^{\text{tr}} + \Phi_2 \Phi_1 g_{ij,3} \Phi_1^{\text{tr}} \Phi_2^{\text{tr}} + \dots \\ \dots + \Phi_{N-2} \Phi_{N-3} \dots \Phi_1 g_{ij,(N-1)} \Phi_1^{\text{tr}} \dots \Phi_{N-2}^{\text{tr}}, \quad (5)$$

или

$$g_M = \sum_{q=1}^{N-1} \left[\left(\prod_{p=1}^{q-1} \Phi_p \right) \cdot g_{ij,q} \left(\prod_{p=1}^{q-1} \Phi_p \right)^{\text{tr}} \right];$$

здесь Φ_p — ортогональная матрица перехода от локальной системы координат связи C_i-C_j с номером p в системе координат связи C_i-C_j с номером $p-1$.

Матрица Φ_p , выраженная через тригонометрические функции углов θ и углов вращения φ , определяется аналогично (⁷), приложение Б:

$$\Phi_p = \begin{pmatrix} -\cos \theta \cos \varphi & \sin \varphi & \cos \psi \sin \theta \\ -\cos \theta \sin \varphi & -\cos \varphi & \sin \varphi \sin \theta \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}_p$$

Очевидно, что в формуле (5) величины $g_{ij,p}$ не зависят от геометрической конфигурации цепи, так что последующему осреднению по всем конформерам подвергнется лишь сериальное произведение матриц Φ_p . Расчет среднего значения матрицы (5), проведенный на основе общих методов статистической механики молекул, заимствован нами из (^{7, 9, 10}). Согласно этому, для определения среднего значения матриц Φ_p в каждом члене суммы произведем перестановку сомножителей так, чтобы матрицы преобразования Φ_p и Φ_p^{tr} с одинаковыми индексами стояли рядом. Для этого расположим элементы g_{ij} в виде столбца (обозначим его g_{ij}^C) по строкам:

$$g_{ij,q}^C = b_{ij,q} \cdot \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix}; \quad (6)$$

здесь порядковый номер q связи C_i-C_j указывает вид структурного фрагмента, к которому относится b_{ij} .

Если все g_{ij} выражаются в единой системе координат, то выражение для а.т.о.п. молекулы g_M^2 в (8) при заданной конфигурации цепи будет

$$g_M^2 = {}^{3/2} \sum_{p,q} (g_{ij;p}^C)^{\text{tr}} (g_{ij;q}^C). \quad (7)$$

Использование соотношений Джернигана (9), верного для любых трех согласованных матриц, позволяет преобразовать выражение (5):

$$g_M = \sum_{q=1}^{N-1} (\Phi_1^{(p-1)} \otimes \Phi_1^{(p-1)}) \cdot g_{ij,q}^C,$$

где $\Phi_1^{(p-1)}$ обозначает сериальное произведение $p-1$ последовательных множителей.

Аналогично тому, как это было сделано в (9, 10), можно получить выражение для $\langle g_M^2 \rangle$, осредненного по всем конфигурациям:

$$\langle g_M^2 \rangle = \frac{3}{2} \sum_{q=1}^{N-1} (g_{ij,q}^C)^{\text{tr}} (g_{ij;q}^C) + 3 \sum_{\substack{p,q \\ 1 \leq q \leq p \leq N-1}} (g_{ij,q}^C)^{\text{tr}} \langle (\Phi \otimes \Phi)_q^{(p-q)} \rangle g_{ij;p}^C. \quad (8)$$

Осреднение матриц перехода в (8) с использованием конфигурационной статистической суммы Z приводит к следующему результату (7, 9, 10):

$$\langle g_M^2 \rangle = 2Z^{-1} \mathcal{F}^* \mathcal{P}^{(N-1)} \mathcal{F}, \quad (9)$$

где \mathcal{F}^* — матрица-строка 33-го порядка, первый элемент которой равен единице, а остальные — нулю (в приближении трехкратного потенциала внутреннего вращения); \mathcal{F} — матрица-столбец 33-го порядка, три последних элемента которой равны единице, а остальные — нулю; \mathcal{P} — квадратная матрица 33-го порядка,

$$\mathcal{P}_q = \begin{pmatrix} U & ({}^{3/2})^{1/2} (U \otimes g_{ij}^C)^{\text{tr}} \|\Phi \otimes \Phi\| & {}^{3/4} (g_{ij}^C) U \\ 0 & (U \otimes E_g) \|\Phi \otimes \Phi\| & ({}^{3/2})^{1/2} U \otimes g_{ij}^C \\ 0 & 0 & U \end{pmatrix}_q,$$

где U — матрица статистических весов,

$$U = \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & 0 \\ 1 & 0 & \sigma \end{pmatrix}, \quad \sigma = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right),$$

ΔE — разность энергии между транс- и гаус-конфигурациями.

Таким образом, выражение (9) является точным в рамках поворотной изомерной модели.

Для расчета матриц \mathcal{P} в (9), в отличие от работы (9), не требуется знаний продольных и поперечных осей эллипсоида поляризуемости связей C_i-C_j и C_i-H , а лишь некоторой их линейной комбинации b_{ij} , которая может быть определена из экспериментальных данных с учетом как эффекта окружения связей, так и эффекта межмолекулярного взаимодействия (11).

Для иллюстрации изложенного метода мы приведем данные расчета а.т.о.п. n -алканов, при этом были использованы значения $\Delta E = 800$ кал/моль, $\varphi = 0, 120, -120^\circ$, $\theta = 71^\circ 30'$.

Выражения для g_{ij}^c даются формулой (6); использованные в ней параметры b_{12} и b_{22} , характеризующие анизотропии структурных фрагментов связей C_1-C_2 и C_2-C_2 , были определены решеточным методом (5); они соответственно равны 0,280 и 0,270. Все экспериментальные данные по а.т.о.п. *n*-алканов были заимствованы из (12). Результаты расчета а.т.о.п. алканов, представленные в табл. 4, показывают удовлетворительную сходимость между теоретическими и экспериментальными значениями. Среднее отклонение между экспериментальными и расчетными значениями

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные значения а.т.о.п. *n*-алканов
(в растворе с циклогексаном; А⁹)

Соединения	$\langle g^2 M \rangle_{\text{эксп}}$	$\langle g^2 M \rangle_{\text{расч}}$	$\langle g^2 M \rangle_{\text{эксп}} - \langle g^2 M \rangle_{\text{расч}}$	Соединения	$\langle g^2 M \rangle_{\text{эксп}}$	$\langle g^2 M \rangle_{\text{расч}}$	$\langle g^2 M \rangle_{\text{эксп}} - \langle g^2 M \rangle_{\text{расч}}$
<i>n</i> -C ₂ H ₁₀	—	2,07	—	<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈	—	10,52	—
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2,87	2,56	11	<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	—	11,64	—
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	3,40	3,73	-10	<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	—	12,59	—
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	4,25	4,42	-4	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	15,30	13,70	10
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	5,19	5,61	-8	<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	—	14,67	—
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	6,23	6,41	-3	<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈	17,90	15,75	12
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	7,36	7,58	-3	<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	19,10	16,74	12
<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄	8,66	8,46	2	<i>n</i> -C ₂₀ H ₄₂	20,48	17,81	13
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	9,88	9,60	3				

ченциями а.т.о.п. составляет примерно 7%. Максимальная ошибка расчета наиболее длинных цепей (C₁₈...C₂₀) достигает 10–13%, что связано с невысокой точностью параметров, определенных из соответствующих экспериментальных данных нескольких соединений в начале ряда. Уточнением параметров b_{ij} , по-видимому, можно добиться существенно лучшей сходимости. Проведенный в (9, 10) расчет этих соединений с использованием параметров поляризуемости связей C—C и C—H К. Денбая (13) дает отклонение между расчетными и экспериментальными значениями в несколько раз.

Таким образом, предложенный метод позволяет выполнить расчеты а.т.о.п. на основе классической теории для алканов с удовлетворительной точностью. В дальнейшем разработанный метод может быть применен для расчета а.т.о.п. как для производных алканов, так и для более сложных полимерных цепей.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Татевский, ДАН, т. 74, 287 (1950); т. 75, 819 (1950). ² В. М. Татевский, Классическая теория строения молекул и квантовая механика, М., 1973. ³ Quach Dang Trieu, V. M. Tatevsky, J. chim. Phys., v. 69, 1721 (1972). ⁴ В. М. Татевский, Куак Данг Чей, ДАН, т. 204, 137 (1972). ⁵ Куак Данг Чей, В. М. Татевский, ДАН, т. 202, 889 (1972). ⁶ Quach Dang Trieu, Zs. phys. Chem., v. 253, 233 (1973). ⁷ П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, М., 1971. ⁸ E. V. Chalam, Proc. Indian Acad. Sci., v. 15A, 190 (1942). ⁹ R. L. Jernigan, P. J. Flory, J. Chem. Phys., v. 47, 1999 (1967). ¹⁰ P. J. Flory, R. L. Jernigan, J. Chem. Phys., v. 42, 3509 (1965). ¹¹ Куак Данг Чей, ДАН, т. 209, 1147 (1973). ¹² C. Clement, P. Beshorel, J. chim. phys., v. 61, 878, 1262 (1964). ¹³ K. G. Denbigh, Trans. Farad. Soc., v. 36, 936 (1940).