

КРУТИЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ «ЗАМЕЩЕННЫХ» УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ: КЕТОНЫ

Г. С. Завт и С. П. Рейфман

Карбонильная группа CO рассматривается как источник локального изменения динамических характеристик (массы и момента инерции) молекулы *n*-парафина. Методом функций Грина найдено общее уравнение для определения частот крутильных колебаний молекулы кетона. Выполнен расчет и сравнение с экспериментом для молекулы C₁₁H₂₃-CO-C₁₁H₂₃.

1. Молекулы кетона возникают из молекул предельных углеводородов (*n*-парафины) C_{*n*}H_{2*n*+2} в результате замещения одной из групп CH₂ карбонильной группой CO. В кристаллическом состоянии ниже температуры фазового перехода порядок—беспорядок молекулы *n*-парафинов имеют плоскую зигзагообразную конфигурацию, показанную на рис. 1. Взаимодействие между молекулами в кристалле очень слабое, и в большинстве задач их можно рассматривать независимо.

Нижайшая ветвь возбуждений углеводородной цепи — крутильные, или «скелетные» колебания, при которых группы CH₂ движутся перпендикулярно плоскости молекулы, совершая вращения с малой амплитудой вокруг связей C—C. Метод расчета частот крутильных колебаний для мо-



Рис. 1. Углеводородная цепь (показана плоскость атомов углерода).

1 — атомы С, 2 — центр тяжести атомов Н, 3 — ось молекулы, $\rho = 0.443 \text{ \AA}$; $g = 0.635 \text{ \AA}$.

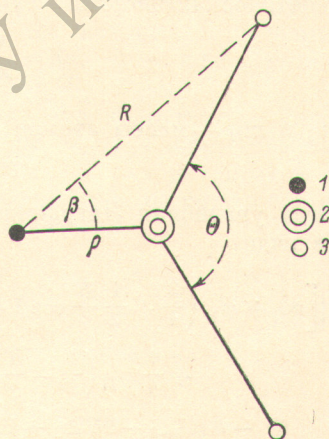


Рис. 2. Одна из групп CH₂.

1 — ось молекулы, 2 — атом С;
3 — атом Н; $R = 1.4 \text{ \AA}$;
 $\cos \theta = -1/3$; $\cos \beta = 0.77$.

лекул произвольной длины был развит Сигети [1, 2]. Эти колебания не индуцируют дипольный момент. Однако при введении полярной группы CO они становятся активными в далекой инфракрасной области и, следовательно, могут быть изучены методами ИК спектроскопии [3].

При введении группы CO частоты крутильных колебаний исходной молекулы углеводорода смещаются. Качественные оценки величины этого сдвига проведены в работе [2].

В настоящее время существует мощный метод (теория локализованных возмущений, или метод функций Грина) [4] для расчета сдвига частот при локальном изменении динамических характеристик системы. Основываясь на этом методе и теории Сигети [1], мы рассмотрим здесь крутиль-

ные колебания молекулы кетона и проведем расчет для системы, исследованной экспериментально Филдом и Мартином [3].

2. Приведем прежде всего основные результаты теории крутильных колебаний «незамещенной» углеводородной цепи [1]. Введем следующие обозначения: u_n — смещение n -й группы CH_2 относительно плоскости молекулы; Φ_n — угол поворота этой группы вокруг оси молекулы; U_n — смещение атома углерода; ξ_n и ξ'_n — смещения атомов водорода в n -й группе. Используя геометрию молекулы (рис. 1 и 2) и считая смещения малыми, нетрудно выразить все переменные через U_n

$$\left. \begin{aligned} u_n &= \frac{1}{2} \left[U_n + \frac{1}{2} (U_{n+1} + U_{n-1}) \right], \\ (-1)^n \Phi_n &= \frac{1}{2\rho} \left[U_n - \frac{1}{2} (U_{n+1} + U_{n-1}) \right], \\ \xi_n^2 = \xi'_n{}^2 &= \frac{1}{4} \left\{ \left[U_n + \frac{1}{2} (U_{n+1} + U_{n-1}) \right] + \right. \\ &+ \left. \left[U_n - \frac{1}{2} (U_{n+1} + U_{n-1}) \right] \frac{R}{\rho} \cos \beta \right\}^2 + \\ &+ \frac{1}{4} \left\{ \left[U_n - \frac{1}{2} (U_{n+1} + U_{n-1}) \right] \frac{R}{\rho} \sin \beta \right\}^2. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Предполагается, что возвращающая сила пропорциональна углу поворота вокруг связей С—С. Тогда потенциальную энергию молекулы можно записать в виде ¹

$$V = \frac{1}{2} k \sum (U_{n-2} - U_{n-1} - U_n + U_{n+1})^2, \quad (2)$$

где k — силовая постоянная.

Кинетическая энергия

$$T = \sum_n \left(\frac{1}{2} m_C \dot{U}_n^2 + m_H \dot{\xi}_n^2 \right), \quad (3)$$

где m_C и m_H — массы атомов углерода и водорода. Положим

$$U_n(t) = U_n \sin \omega t. \quad (4)$$

Тогда уравнения Лагранжа с учетом соотношений (1) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \omega^2 \left\{ \left[m_C + m_H \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2} \frac{R}{\rho} \cos \beta + \frac{3}{4} \frac{R^2}{\rho^2} \right) \right] U_n + \frac{1}{2} m_H \left(1 - \frac{R^2}{\rho^2} \right) (U_{n+1} + U_{n-1}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{4} m_H \left(\frac{1}{2} - \frac{R}{\rho} \cos \beta + \frac{1}{2} \frac{R^2}{\rho^2} \right) (U_{n+2} + U_{n-2}) \right\} - \\ - k (U_{n-3} - 2U_{n-2} - U_{n-1} + 4U_n - U_{n+1} - 2U_{n+2} + U_{n+3}) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Для бесконечной цепочки эта система уравнений может иметь два типа решений:

1) синусоидальные

$$\left. \begin{aligned} U_n &= A \sin n\sigma, \\ U_n &= B \cos n\sigma; \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

2) гиперболические

$$\left. \begin{aligned} U_n &= A' \text{sh } n\tau, \\ U_n &= B' \text{ch } n\tau. \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

Для первого типа решений закон дисперсии имеет вид

$$\omega^2(\sigma) = \frac{64k}{m(\sigma)} \sin^4 \frac{\sigma}{2} \cos^2 \frac{\sigma}{2}, \quad (7)$$

¹ Наличие третьего атома водорода в граничных группах здесь и в дальнейшем не учитывается.

$$m(\sigma) = m_C + 2m_H \left\{ \left[\frac{1}{2} (1 + \cos \sigma) + \frac{1}{2} (1 - \cos \sigma) \frac{R}{\rho} \cos \beta \right]^2 + \left[\frac{1}{2} (1 + \cos \sigma) \frac{R}{\rho} \sin \beta \right]^2 \right\}. \quad (7a)$$

При этом каждому ω соответствует два различных значения σ . Для гиперболических решений закон дисперсии следующий:

$$\omega^2(\tau) = \frac{64k}{m(\tau)} \operatorname{sh}^4 \frac{\tau}{2} \operatorname{ch}^2 \frac{\tau}{2}, \quad (8)$$

где $m(\tau)$ получается из $m(\sigma)$ (7a) заменой $\cos \sigma$ на $\operatorname{ch} \tau$. Таким образом, каждой частоте при $\omega < \omega_{\max}$ соответствуют два значения σ и одно τ . Поэтому общее решение системы (5) следует писать в виде: нечетные ($U_{-n} = U_n$) колебания

$$U_n = B_1 \cos n\sigma'_\omega + B_2 \cos n\sigma''_\omega + B_3 \operatorname{ch} n\tau; \quad (9)$$

четные ($U_{-n} = -U_n$) колебания

$$U_n = A_1 \sin n\sigma'_\omega + A_2 \sin n\sigma''_\omega + A_3 \operatorname{sh} n\tau. \quad (10)$$

В случае цепочки конечной длины накладываются граничные условия, которые выбираются таким образом, чтобы любое решение бесконечной системы, удовлетворяющее этим условиям, являлось бы также решением для конечной системы. При этом можно получить систему трех уравнений для обоих типов колебаний (9) и (10), из которых определяются разрешенные частоты $\omega(j)$ ($j = 1, 2, \dots, N-3$, где N — число атомов С в молекуле) и отношения A_2/A_1 и A_3/A_1 (или $B_2/B_1, B_3/B_1$).

3. Рассмотрим далее кругильные колебания молекулы кетона, которая отличается от рассмотренной выше молекулы $C_n H_{2n+2}$ тем, что в ней вместо двух атомов Н в группе с номером $n=0$ находится атом кислорода (рис. 3). Обозначим смещение атома кислорода, перпендикулярное плоскости молекулы, через ξ_0 . Из рис. 3 следует

$$\xi_0 = (u_0 + R'\Phi_0) = \frac{1}{2} \left\{ \left[U_0 + \frac{1}{2} (U_1 + U_{-1}) \right] + \left[U_0 - \frac{1}{2} (U_1 + U_{-1}) \right] \frac{R'}{\rho} \right\}. \quad (11)$$

Кинетическая энергия молекулы кетона есть, очевидно,

$$T' = \frac{1}{2} \sum_n m_C \dot{U}_n^2 + \sum_{n \neq 0} m_H \dot{\xi}_n^2 + \frac{1}{2} m_O \dot{\xi}_0^2, \quad (12)$$

где m_O — масса молекулы кислорода.

Будем считать, что силовая постоянная и, следовательно, потенциальная энергия не изменяется в результате введения карбонильной группы. Это приближение должно, по-видимому, хорошо выполняться, так как основную роль в определении k играет взаимодействие атомов углерода. Уравнение движения группы с номером $n=0$ примет вид

$$\omega^2 \left\{ \left[m_C + \frac{1}{2} m_O \left(\frac{1}{2} + \frac{R'}{\rho} + \frac{1}{2} \frac{R'^2}{\rho^2} \right) + \frac{1}{2} m_H \left(\frac{1}{2} - \frac{R}{\rho} \cos \beta + \frac{1}{2} \frac{R'^2}{\rho^2} \right) \right] U_0 + \left[\frac{1}{8} m_O \left(1 - \frac{R'^2}{\rho^2} \right) + \frac{1}{4} m_H \left(1 - \frac{R^2}{\rho^2} \right) \right] (U_1 + U_{-1}) + \left[\frac{1}{4} m_H \left(\frac{1}{2} - \frac{R}{\rho} \cos \beta + \frac{1}{2} \frac{R^2}{\rho^2} \right) (U_2 + U_{-2}) \right] - k (U_{-3} - 2U_{-2} - U_{-1} + 4U_0 - U_1 - 2U_2 + U_3) \right\} = 0. \quad (13)$$

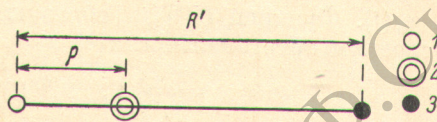


Рис. 3. Карбонильная группа.
1 — ось молекулы, 2 — атом С, 3 — атом О;
 $R' = 1.61 \text{ \AA}$.

Для остальных групп уравнение движения совпадает с (5).
Объединяя (5) при $n \neq 0$ и (13), запишем уравнение движения молекулы кетона в виде

$$\omega^2 \sum_{n'} (T_{nn'} + \delta_{n0} d_{nn'}) U_{n'} = \sum_{n'} V_{nn'} U_{n'}. \quad (14)$$

Здесь матрицы T и V очевидным образом определяются из уравнений (5), а

$$\sum_{n'} d_{0n'} U_{n'} = \alpha U_0 + \frac{\beta}{2} (U_1 + U_{-1}), \quad (15)$$

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} m_O - m_H \right) + \left(\frac{1}{2} m_O \frac{R'}{\rho} - m_H \frac{R}{\rho} \cos \beta \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} m_O \frac{R'^2}{\rho^2} - m_H \frac{R^2}{\rho^2} \right), \quad (16)$$

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} m_O - m_H \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} m_O \frac{R'^2}{\rho^2} - m_H \frac{R^2}{\rho^2} \right).$$

Обозначим смещения и частоты незамещенной молекулы через $U_n^{(0)}(j)$ и $\omega_0(j)$. Функции $U_n^{(0)}(j)$ образуют полную систему, удовлетворяющую условиям ортогональности^[5]

$$\sum_{n, n'} T_{nn'} U_n^{(0)}(j) U_{n'}^{(0)}(j') = P(j) \delta_{jj'}. \quad (17)$$

Разложим смещения U_n по системе функций $U_n^{(0)}(j)$

$$U_n = \sum_j S(j) U_n^{(0)}(j). \quad (18)$$

Подставляя это выражение в (14), получим

$$\sum_j S(j) [\omega^2 - \omega_0^2(j)] \sum_n T_{nn'} U_n^{(0)}(j) = -\omega^2 \delta_{n0} \sum_{n'} d_{nn'} U_{n'}.$$

Умножим это уравнение на $U_n^{(0)}(j')$, просуммируем по n и воспользуемся (17), получим

$$S(j) = \frac{\omega^2 U_0^{(0)}(j) \sum_{n'} d_{0n'} U_{n'}}{P(j) [\omega_0^2(j) - \omega^2]}.$$

Таким образом, уравнение (14) можно привести к виду

$$U_n = \omega^2 G_{n0}(\omega^2) \sum_{n'} d_{0n'} U_{n'}, \quad (19)$$

где

$$G_{nn'}(\omega^2) = \sum_j \frac{U_n^{(0)}(j) U_{n'}^{(0)}(j)}{P(j) [\omega_0^2(j) - \omega^2]}. \quad (20)$$

В правую часть (19) входят, согласно (15), лишь смещения U_0 , U_1 и U_{-1} . Полагая в левой части n равным последовательно 0, 1 или -1 , мы получим систему трех однородных уравнений, из условия разрешимости которой можно найти спектр колебаний кетона. В случае симметричной молекулы (N — нечетное, группа CO — в центре молекулы) задача упрощается, так как колебания могут быть разделены на четные и нечетные. При этом интерес представляют нечетные колебания ($U_{-n} = U_n$) которые активны в инфракрасном поглощении.² Для последних система уравнений (19) приводится, очевидно, к виду

$$\left. \begin{aligned} (\alpha G_{00} - 1) U_0 + \beta G_{00} U_1 &= 0, \\ \alpha G_{10} U_0 + (\beta G_{10} - 1) U_1 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

² Разложение (1) также можно проводить отдельно по четным и нечетным колебаниям, так как каждая из этих подсистем является полной по отношению к смещениям $U_n^{(0)}(j)$, обладающим соответствующей симметрией.

Условие разрешимости этой системы с учетом определения (20) имеет вид

$$\omega^2 \sum_j \frac{\alpha U_0^{(0)}(j) + \beta U_1^{(0)}(j)}{P(j) [\omega_0^2(j) - \omega^2]} U_0^{(0)}(j) = 1. \quad (22)$$

При этом суммирование проводится только по нечетным колебаниям. Численное решение уравнения (22) проведено для молекулы $C_{11}H_{23}-CO-C_{11}H_{23}$. Необходимые для расчета значения частот соответствующей «незамещенной» молекулы $C_{23}H_{48}$ даны в [1], где они были вычислены с использованием силовой постоянной постоянной вращений этана $k=4.1 \cdot 10^3$ дн/см. Это предположение, однако, не вполне оправдано. Поскольку частоты крутильных колебаний кетона, как и исходной молекулы, пропорциональны \sqrt{k} [см. (22)], мы исходили из величин ω_0^2/k и затем, сравнивая найденные для кетона значения ω^2/k с одной из экспериментальных частот (73 см^{-1}), определяли величину силовой постоянной. Последняя оказалась равной $k=6.1 \cdot 10^3$ дн/см.

Частоты нечетных крутильных колебаний углеводородных цепей: первый столбец — молекула $C_{23}H_{48}$ (по расчетам Сигети с $k=6.1 \cdot 10^3$ дн/см); второй столбец — молекула $C_{11}H_{23}-CO-C_{11}H_{23}$ [расчет по формуле (22)]; третий столбец — данные эксперимента [3]. Все частоты в обратных сантиметрах

ω_0	ω	$\omega_{\text{эксп.}}$	ω_0	ω	$\omega_{\text{эксп.}}$
7.3	6.8		137.9	120.0	
37.8	33.2	28, 37	168.5	163.2	
61.0	58.6	58	180.2	164.2	
84.2	73.0	73	195.0	194.0	
116.8	115.8	115	201.5	197.0	

Результаты расчета представлены в таблице. Здесь в первом столбце даны частоты нечетных колебаний исходной молекулы $C_{23}H_{48}$ при $k=6.1 \cdot 10^3$ дн/см, во втором — рассчитанные частоты молекулы кетона, в третьей — результаты измерений Мартина и Филда для этой молекулы [3]. Как видно, совпадение теории с экспериментом можно считать очень хорошим, что указывает на обоснованность использованных приближений. Что касается расщепления частоты 33.2 см^{-1} , то оно, возможно, объясняется межмолекулярным взаимодействием. Для более полного сравнения теории с экспериментом представляло бы интерес измерение спектра в области $100-200 \text{ см}^{-1}$.

Литература

- [1] B. Szigeti. Proc. Roy. Soc., A264, 198, 1961.
- [2] B. Szigeti. Proc. Roy. Soc., A264, 212, 1961.
- [3] S. Field, D. Martin. Proc. Phys. Soc., 78, 625, 1961.
- [4] И. М. Лифшиц. ЖЭТФ, 17, 1017, 1947.
- [5] С. П. Стрелков. Введение в теорию колебаний. Изд. «Наука», М., 1964.

Поступило в Редакцию 9 ноября 1970 г.