

М. А. КОВНЕР и В. Т. САЛОСИН

# КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР И СИЛОВЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ДИАЦЕТИЛЕНА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 12 X 1950)

М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов <sup>(1)</sup> разработали эффективный метод расчета колебательных спектров многоатомных молекул и применили его для расчета спектров метана, его галоидопроизводных и многих молекул алифатического и этиленового рядов и других соединений.

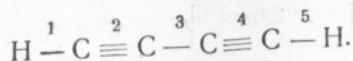
Представляет интерес распространение разработанной упомянутыми авторами методики также и на молекулы с тройными связями. Теория таких молекул наименее разработана, и по их спектрам в литературе имеется много противоречивых данных. Так, для молекулы диацетилена  $C_4H_2$  Тиммом и Мекке <sup>(2)</sup>, Бартоломе и Карвейлем <sup>(3)</sup> и Герцбергом <sup>(4)</sup> даются различные отнесения наблюдаемых частот и даже разные численные значения самих частот. Для вычисления силовых постоянных разными авторами использовались различные потенциальные функции. Вследствие этого вычисленные разными авторами силовые постоянные не совпадают друг с другом. Кроме того, все предыдущие расчеты колебательного спектра диацетилена не учитывали ангармоничности.

В настоящей работе метод Волькенштейна, Ельяшевича и Степанова применен к расчету силовых постоянных диацетилена.

Введем обозначения:  $q_1, q_5$  — изменения длин связей  $C-H$ ;  $Q_2, Q_4$  — изменения длин связей  $C \equiv C$ ;  $Q_3$  — изменение длины связи  $C-C$ ;  $\varphi_{ij}$  — изменение угла между двумя соседними связями.

Учитывая взаимодействия всех связей и валентных углов, имеющих общие атомы, получим следующую потенциальную функцию молекулы:

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{2} K_q (q_1^2 + q_5^2) + \frac{1}{2} K_Q (Q_2^2 + Q_4^2) + \frac{1}{2} K_Q' Q_3^2 + \\ & + H_q (q_1 Q_2 + q_5 Q_4) + H (Q_2 Q_3 + Q_4 Q_3) + \frac{1}{2} K_\beta (\varphi_{12}^2 + \varphi_{45}^2) + \\ & + K_\gamma (\varphi_{23}^2 + \varphi_{34}^2) + m_{\gamma\beta} (\varphi_{12} \varphi_{23} + \varphi_{34} \varphi_{45}) + \\ & + S_{\gamma\beta} (\varphi_{12} \varphi_{34} + \varphi_{23} \varphi_{45}) + m_\gamma \varphi_{23} \varphi_{34} + a_\beta (q_1 \varphi_{12} + q_5 \varphi_{45}) + \\ & + c_\gamma (q_1 \varphi_{23} + q_5 \varphi_{34}) + A_\beta (Q_2 \varphi_{12} + Q_4 \varphi_{45}) + \\ & + A_\gamma (Q_2 \varphi_{23} + Q_4 \varphi_{34}) + A_\gamma' (Q_3 \varphi_{23} + Q_3 \varphi_{34}) + \\ & + C_\beta (Q_3 \varphi_{12} + Q_3 \varphi_{45}) + C_\gamma (Q_2 \varphi_{34} + Q_4 \varphi_{23}), \end{aligned} \quad (1)$$



Вводя для учета ангармоничности «спектроскопическую» массу  $m_H = 1,088$ , обозначая <sup>(1)</sup>:  $\varepsilon = m_H / m_C = 0,0906$ ,  $\sigma_2 = s_{CH} / s_{C\equiv C} = 0,89$ ,  $\sigma_3 = s_{CH} / s_{C-C} = 0,779$  <sup>(2)</sup> и пользуясь таблицами кинематических коэффициентов <sup>(1)</sup>, получаем следующие вековые уравнения для колебаний каждого типа симметрии (постоянные  $a_\beta, c_\gamma, A_\beta, A_\gamma, A'_\gamma, C_\beta, C_\gamma$  в вековые уравнения не входят, так как соответствующие кинематические коэффициенты равны нулю):

$$\begin{vmatrix} (1+\varepsilon)K_q - \varepsilon H_q - \omega^2 & (1+\varepsilon)H_q - \varepsilon K_Q & -V\sqrt{2}\varepsilon H \\ -\varepsilon K_q + 2\varepsilon H_q & -\varepsilon H_q + 2\varepsilon K_Q - 2\varepsilon H - \omega^2 & 2V\sqrt{2}\varepsilon H - V\sqrt{2}\varepsilon K'_Q \\ -V\sqrt{2}\varepsilon H_q & -V\sqrt{2}\varepsilon K_Q + 2V\sqrt{2}\varepsilon H & -2\varepsilon H + 2\varepsilon K'_Q - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\Sigma_g^+), \quad (3)$$

$$\begin{vmatrix} (1+\varepsilon)K_q - \varepsilon H_q - \omega^2 & (1+\varepsilon)H_q - \varepsilon K_Q \\ -\varepsilon K_q + 2\varepsilon H_q & -\varepsilon H_q + 2\varepsilon K_Q - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\Sigma_u^-), \quad (4)$$

$$\begin{vmatrix} (2\varepsilon\sigma_2^2 + 2\varepsilon\sigma_2 + \varepsilon + 1)K_\beta + & (2\varepsilon\sigma_2^2 + 2\varepsilon\sigma_2 + \varepsilon + 1)m_{\gamma\beta} + \\ + \varepsilon(2\sigma_2^2 + \sigma_2 + 2\sigma_2\sigma_3)m_{\gamma\beta} - \omega^2 & + \varepsilon(2\sigma_2^2 + \sigma_2 + 2\sigma_2\sigma_3)(K_\gamma + m_\gamma) \\ \varepsilon(2\sigma_2^2 + \sigma_2 + 2\sigma_2\sigma_3)K_\beta + & \varepsilon(2\sigma_2^2 + \sigma_2 + 2\sigma_2\sigma_3)m_{\gamma\beta} + \\ + 2\varepsilon(\sigma_2^2 + 2\sigma_2^2 + 2\sigma_2\sigma_3)m_{\gamma\beta} & + 2\varepsilon(\sigma_2^2 + 2\sigma_2^2 + 2\sigma_2\sigma_3)(K_\gamma + m_\gamma) - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\Pi_g), \quad (5)$$

$$\begin{vmatrix} (2\varepsilon\sigma_2^2 + 2\varepsilon\sigma_2 + \varepsilon + 1)K_\beta + & (2\varepsilon\sigma_2^2 + 2\varepsilon\sigma_2 + \varepsilon + 1)m_{\gamma\beta} + \\ + \varepsilon(2\sigma_2^2 + \sigma_2)m_{\gamma\beta} - \omega^2 & + \varepsilon(2\sigma_2^2 + \sigma_2)(K_\gamma - m_\gamma) \\ \varepsilon(2\sigma_2^2 + \sigma_2)K_\beta + & \varepsilon(2\sigma_2^2 + \sigma_2)m_{\gamma\beta} + \\ + 2\varepsilon\sigma_2^2 m_{\gamma\beta} & + 2\varepsilon\sigma_2^2(K_\gamma - m_\gamma) - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (\Pi_u). \quad (6)$$

Так как для определения деформационных силовых постоянных мы имеем лишь два квадратных уравнения (5) и (6), то сохраним в расчете лишь четыре постоянных ( $K_\beta, K_\gamma, m_{\gamma\beta}, m_\gamma$ ), пренебрегая постоянной  $S_{\gamma\beta}$  ввиду ее малости.

Для диацетилена имеются следующие экспериментальные данные (см. табл. 1).

Таблица 1

Численные значения частот (в  $\text{см}^{-1}$ )

Частоты	По Тимму и Меккэ (*)	По Бартоломе и Карвейль (*)	По Герцбергу (*)
$\nu_{CH}(s)$	(3310)	3150	(3350)
$\nu_{CH}(a)$	3350	3350	3350
$\nu_{CC}(s)$	644	644	644
$\nu_{C\equiv C}(s)$	2183	2183	2183
$\nu_{C\equiv C}(a)$	2085	2024	2023
$\delta_{CH}(s)$	(720)	488	488
$\delta_{CH}(a)$	730	690	708
$\delta_C(s)$	488	719	231
$\delta_C(a)$	231	708	411

Частоты, указанные в скобках, наблюдались плохо, и их значения не могут считаться вполне достоверными.

После подстановки в уравнения (3)—(6) численных значений частот нами получены следующие результаты (см. табл. 2).

Таблица 2

Значения силовых постоянных в  $10^6 \text{ см}^{-2}$

Силовые постоянные	Частоты по Тимму и Мекке	Частоты по Герцбергу	$\nu_{\text{CH}}(s) = 3350$ . Остальные частоты по Тимму и Мекке
1	2	3	4
$K_q$	Мнимое	10,315	10,315
$K_Q$	Мнимое	23,888	24,970
$K_Q'$	5,203	5,577	5,260
$H$	1,040	-0,212	0,332
$H_q$	0,805	2,006	1,100
$K_\beta$	0,3976	0,1915	0,3976
$K_\gamma$	0,4488	1,5205	0,4488
$m_{\gamma\beta}$	-0,0821	-0,0453	-0,0821
$m_\gamma$	-0,0273	-1,4295	-0,0273

Табл. 2 позволяет сделать следующие выводы:

1. При использовании отнесения частот, принадлежащего Тимму и Мекке, получаются мнимые значения  $K_q$  и  $K_Q$  (столбец 2). Поэтому отнесение частот валентных колебаний Тимма и Мекке должно быть отклонено.

2. Не может быть принято и отнесение частот, предлагаемое Герцбергом (столбец 3), ибо при этом модуль коэффициента взаимодействия двух координат ( $m_\gamma$ ) оказывается одного порядка с силовой постоянной одной координаты ( $K_\gamma$ ).

Расчет, произведенный на основании отнесения частот, предложенного Бартоломе и Карвейлем, привел к еще менее удовлетворительным значениям силовых постоянных. Также неудовлетворительными оказались и другие возможные варианты использования данных табл. 1.

3. Наиболее достоверными нам представляются данные столбца 4.

Сравнивая их со значениями силовых постоянных, найденными М. В. Волькенштейном, М. А. Ельяшевичем и Б. И. Степановым ((<sup>1</sup>) том 2, стр. 193), мы видим, что постоянная  $K_q$  в диацетилене (10,315) выше, чем в этане (8,08), т. е. связь С—Н в диацетилене прочнее. Это упрочение связи проявляется также в сокращении межатомного расстояния с 1,09 Å для алифатических соединений до 1,06 Å для диацетилена и в увеличении соответствующей частоты с 3020 до 3350  $\text{см}^{-1}$ .

Постоянная  $K_Q$  для диацетилена (24,97) меньше, чем для ацетилена ( $\sim 27$ ), что объясняется, очевидно, взаимодействием связей  $\text{C} \equiv \text{C}$  между собой и со связью С—С.

Постоянная  $K_Q'$  в диацетилене равна 5,26 и, следовательно, меньше соответствующей постоянной в алифатических соединениях (7,02). Это уменьшение является прямым следствием соответствующего понижения частоты колебания С—С (644  $\text{см}^{-1}$  против 993  $\text{см}^{-1}$  в этане). Если отнесение частоты 644  $\text{см}^{-1}$  к  $\nu_{\text{C-C}}(s)$  правильно, то такое резкое пони-

жение ее свидетельствует о глубоких изменениях электронной оболочки атомов углерода в соединениях с тройными связями.

Однако то обстоятельство, что длина связи  $C \equiv C$  в  $C_4H_2$  равна 1,36 Å, т. е. значительно сокращена в сравнении с алифатическими соединениями, заставляет считать более вероятным, что отнесение частоты  $644\text{ см}^{-1}$  сделано всеми авторами неправильно и что последняя является составной частотой.

Постоянная  $K_3$  для диацетилена ( $\sim 0,40$ ) значительно меньше, чем для этана (0,92), и меньше, чем для этилена (0,66), что находится в согласии с величинами частот соответствующих деформационных колебаний ( $1450\text{ см}^{-1}$  для алифатических,  $1415\text{ см}^{-1}$  для этиленовых,  $720\text{ см}^{-1}$  для диацетилена).

4. Поскольку силовые постоянные весьма чувствительны к малым вариациям частот, что видно из сравнения столбцов 2 и 4 табл. 2, то для получения вполне достоверных значений силовых постоянных необходимы новые, уточненные экспериментальные значения частот.

Кроме того, в нашем случае число искомых постоянных равно числу наблюдаемых частот, и поэтому «нет гарантии, что вычисленные значения соответствуют действительности» (<sup>(1)</sup>, стр. 337). Необходимы опытные данные по частотам других молекул с тройными связями  $C \equiv C$ , в частности, в первую очередь,  $C_4D_2$ .

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
20 VII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Волькенштейн, М. Е. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1, 2, 1949. <sup>2</sup> В. Timm и R. Meske, Zs. f. Phys., 94, 1 (1935). <sup>3</sup> E. Bartholomé и J. Karweil, Zs. f. phys. Chem., 35, 442 (1937). <sup>4</sup> Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, 1949, стр. 348.