

Л. М. СВЕРДЛОВ и Н. Л. ПАХОМОВА

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ И РАСЧЕТ ПОСТОЯННЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ДЕЙТЕРОЭТИЛЕНОВ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 7 V 1953)

За последние два десятилетия колебательные спектры молекулы этилена и его дейтерозамещенных исследовались многими авторами (^{1, 2}), причем особенно подробно изучались спектры C_2H_4 и C_2D_4 . Используя интерпретацию частот молекул C_2H_4 и C_2D_4 , предложенную Гэлеуэем и Баркером (³) (к которой присоединяется Г. Герцберг (²)), Б. И. Степанов (¹) произвел расчет силовых постоянных этилена (для плоских колебаний). Степанов вычислил также частоты цис- и транс-изомеров молекулы $C_2H_2D_2$, но в этом последнем расчете были допущены ошибки, о чем свидетельствует, в частности, тот факт, что вычисленные частоты c - и t - $C_2H_2D_2$ и C_2H_4 , C_2D_4 даже приближенно не удовлетворяют правилу сумм (⁴).

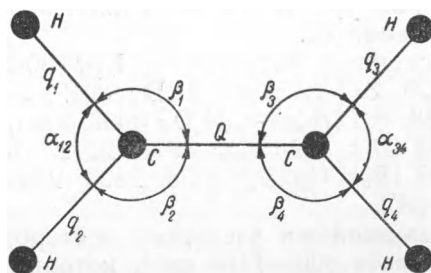


Рис. 1

Представляет интерес, используя эти силовые постоянные, вычислить частоты всех частично дейтерированных этиленов, чтобы, во-первых, попытаться интерпретировать наблюдаемые спектры этих молекул (они в последнее время интенсивно исследовались рядом авторов (⁵)) и, во-вторых, проверить правильность системы силовых постоянных Б. И. Степанова (¹). Расчет проводился по методике М. А. Ельяшевича (¹).

Молекула этилена — простая молекула, принадлежащая к точечной группе V_h . (Соответственно, по своей симметрии дейтероэтилены относятся к следующим точечным группам: C_2H_3D и $C_2HD_3 — C_5$; a - $C_2H_2D_2 — C_{2v}$; c - $C_2H_2D_2 — C_{2v}$; t - $C_2H_2D_2 — C_{2h}$; $C_2D_4 — V_h$.) Имеется 12 нормальных колебаний, из которых 9 — плоские. В качестве естественных колебательных координат выберем изменения длин связей и величин углов: q_i , β_i ($i = 1, 2, 3, 4$), Q , α_{12} , α_{34} (см. рис. 1); ρ_1 , ρ_2 , χ . Здесь ρ_1 и ρ_2 — углы, определяющие выход связи $C=C$ из плоскостей двух групп CH_2 ; χ — угол, определяющий поворот двух групп CH_2

относительно друг друга. Между естественными координатами имеется два дополнительных соотношения:

$$\beta_1 + \beta_2 + \alpha_{12} = 0, \quad \beta_3 + \beta_4 + \alpha_{34} = 0. \quad (1)$$

Кинематические коэффициенты дейтероэтиленов вычислялись по формулам Ельяшевича. Ангармоничность учитывалась введением «спектроскопических масс» для водорода и дейтерия (1). Обозначения силовых коэффициентов даны в табл. 1 (имеется 22 коэффициента, соответствующие плоским колебаниям, которые образуют 15 линейно независимых комбинаций).

Таблица 1

Постоянные потенциальной энергии молекулы этилена

Координаты	Естественные координаты										
	q_1	q_2	q_3	q_4	Q	β_1	β_2	β_3	β_4	α_{12}	α_{34}
q_1	K_Q	h_{12}	h_{13}	h_{14}	H	a_β	b_β	c	d	a_α	p
Q	H	H	H	H	K_Q	A_β	A_β	A_β	A_β	B_α	B_α
β_1	a_β	b_β	c	d	A_β	K_β	l	n	m	l_1	r
α_{12}	a_α	a_α	p	p	B_α	l_1	l_1	r	r	K_α	g

Вводя координаты симметрии и учитывая дополнительные условия, легко получить приведенные матрицы кинематических и силовых коэффициентов, перемножая которые получим вековые уравнения всех дейтероэтиленов. Корни уравнений вычислялись по методу последовательной диагонализации (1).

Приведем вычисленные частоты: C_2H_3D : 3093, 3053, 3011, 2267, 1598, 1416, 1243, 1025, 877 (A'); $a-C_2H_2D_2$: 3012, 2225, 1577, 1392, 1035, (A_1), 3092, 2321, 1023, 801 (B_1); $c-C_2H_2D_2$: 3068, 2291, 1572, 1236, 790 (A_1), 3041, 2250, 1320, 903 (B_1); $t-C_2H_2D_2$: 3047, 2272, 1568, 1244, 895 (A_g), 3060, 2263, 1328, 805 (B_u); C_2HD_3 : 3053, 2323, 2289, 2218, 1533, 1233, 1029, 913, 795 cm^{-1} (A').

Сравнение с наблюдаемыми частотами дейтероэтиленов показывает, что ряд частот в области 600—1100 cm^{-1} , которые, несомненно, являются фундаментальными, не удается интерпретировать, используя вычисленные частоты. Это расхождение указывает, что система силовых коэффициентов Степанова неверно отражает реальное силовое поле этилена, а следовательно, интерпретация спектров C_2H_4 и C_2D_4 также является неправильной (1-3, 7). А именно, представляется сомнительной интерпретация частиц деформационных колебаний типов симметрии B_{1g} и B_{2u} . Как известно (2), к этим колебаниям относят следующие частоты: $\nu_{10}(B_{2g}) = 995$, $\nu_6(B_{1g}) = 1055$ (C_2H_4); $\nu_{10}(B_{2u}) = 712$, $\nu_6(B_{1g}) = 883$ cm^{-1} (C_2D_4). Положение полосы 995 cm^{-1} было измерено не очень точно*, ибо на нее налагается гораздо более интенсивная полоса 949,2 cm^{-1} (2, 3). Частота 712 была вычислена с помощью изотопических соотношений. Значения частот 1055 и 883 были получены из интерпретации инфракрасных полос 2046,5 и 1595, соответственно. В спектре этилена была найдена также (8, 5) перпендикулярная полоса

* По позднейшим наблюдениям (6), более вероятно, что максимум этой полосы расположен у 1028 cm^{-1} . Эта полоса соответствует, повидимому, частоте ν_4 , которая становится активной благодаря кориолисовому взаимодействию с частотой колебаний ν_{10} (2).

с центром у $810,3 \text{ см}^{-1}$, которая не может быть составной частотой. Мы относим ее к колебанию $\nu_{10} (B_{2u})$. Используя правило произведений, для $\nu_{10} (C_2D_4)$ получим тогда 585 см^{-1} . Интерпретируя частоты $2046,5$ и 1595 см^{-1} как составные частоты $\nu_6 + \nu_{10}$, получаем для ν_6 следующие значения: $\nu_6 (C_2H_4) = 1236$, $\nu_6 (C_2D_4) = 1010 \text{ см}^{-1}$.

На основе этой новой интерпретации спектров C_2H_4 и C_2D_4 мы, по методу вариации постоянных, произвели расчет силовых коэффициентов этилена (для плоских колебаний): $K_q = 8,63$, $h_{12} = 0,03$, $a_\alpha - b_\beta = 0,43$, $a_\beta - b_\beta = 0,66$, $A_\beta - B_\alpha = 0,45$, $H = 0,1$, $K_Q = 14,2$, $K_\beta - l = 0,77$, $K_\alpha - 2l_1 + l = 0,55$, $m + g - 2r = 0,095$, $n + g - 2r = -0,025$, $h_{13} = h_{14} = 0$; $c - d = 0$; $c - p = 0$ (в ед. 10^6 см^{-2}).

Кроме того, используя отнесение частот неплоских колебаний, предложенное Арнетом и Кроуфордом (5), мы вычислили также силовые коэффициенты, соответствующие неплоским колебаниям:

$$K_p = 0,317, \quad u_{p_1 p_2} = 0,047, \quad K_x = 0,755, \quad u_{p_1 x} = u_{p_2 x} = 0.$$

С этой системой силовых коэффициентов были составлены вековые уравнения всех дейтерозетиленов; корни уравнений вычислялись по методу последовательной диагонализации. В табл. 2 приведены вычи-

Таблица 2

Интерпретация колебательных спектров дейтерозетиленов

Координаты	Сим.	C_2H_4		C_2D_4		Сим.	C_2H_3D		C_2HD_2	
		набл.	выч.	набл.	выч.		набл.	выч.	набл.	выч.
$\nu_1 (q)$	A_g	3019	3018	2251	2255	A'	3015	3011	2271	2274
$\nu_2 (Q)$	A_g	1623	1619	1515	1513	A'	1600	1598	1546	1536
$\nu_3 (\alpha)$	A_g	1342	1350	981	987	A'	1285	1264	1040	1034
$\nu_4 (\chi)$	A_{1u}	—	1021	—	730	A''	1000	996	724	726
$\nu_5 (q)$	B_{1g}	3075	3076	2304	2301	A'	3062	3056	2326	2326
$\nu_6 (\beta)$	B_{1g}	1236	1234	1010	1019	A'	1128	1132	995	1019
$\nu_7 (p)$	B_{1u}	949	944	720	723	A''	944	943	765	767
$\nu_8 (p)$	B_{2g}	943	941	780	783	A''	808	807	919	918
$\nu_9 (q)$	B_{2u}	3105	3118	2345	2345	A'	3103	3099	3045	3057
$\nu_{10} (\beta)$	B_{2u}	810	807	585	588	A'	765	752	610	638
$\nu_{11} (q)$	B_{3u}	2990	3004	2200	2193	A'	2272	2269	2222	2218
$\nu_{12} (\alpha)$	B_{3u}	1444	1451	1078	1090	A'	1403	1416	1290	1308

Координаты	Сим.	$\alpha-C_2H_3D_2$		Сим.	$c-C_2H_3D_2$		Сим.	$t-C_2H_3D_2$	
		набл.	выч.		набл.	выч.		набл.	выч.
$\nu_1 (q)$	A_1	3019	3011	A_1	2290	2290	A_g	2276	2271
$\nu_2 (Q)$	A_1	1579	1577	A_1	1567	1567	A_g	1567	1571
$\nu_3 (\alpha)$	A_1	1032	1036	A_1	1215	1220	A_g	1282	1288
$\nu_4 (\chi)$	A_2	—	888	A_2	—	978	A_u	987	984
$\nu_5 (q)$	B_1	2326	2323	B_1	3055	3042	A_g	3035	3049
$\nu_6 (\beta)$	B_1	1150	1148	B_1	—	1044	A_g	1001	1014
$\nu_7 (p)$	B_2	751	754	B_2	842	841	A_u	725	726
$\nu_8 (p)$	B_2	943	943	A_2	763	762	B_g	863	866
$\nu_9 (q)$	B_2	3095	3097	A_1	3058	3072	B_u	3064	3065
$\nu_{10} (\beta)$	B_1	700	676	A_1	646	652	B_u	678	660
$\nu_{11} (q)$	A_1	2228	2225	B_1	2246	2243	B_u	2270	2265
$\nu_{12} (\alpha)$	A_1	1384	1392	B_1	1342	1359	B_u	1300	1309

сленные и наблюдаемые частоты и дана интерпретация спектров всех дейтерозетиленов. Совпадение между вычисленными и наблюдаемыми частотами хорошее — средняя ошибка составляет около 6 см^{-1} , максимальная ошибка равна 28 см^{-1} . Это доказывает, во-первых, что интерпретация колебательных спектров дейтерозетиленов произведена

правильно и, во-вторых, что найденные силовые постоянные правильно передают особенности силового поля молекулы.

Для более полной характеристики силового поля этилена представляет интерес вычислить также обратные силовые коэффициенты, так называемые коэффициенты влияния K_{ij}^{-1} , инвариантные к преобразованиям координат⁽⁶⁾. 15 линейно независимых коэффициентов влияния, соответствующие плоским колебаниям, мы определили по обычным методам перехода к обратным матрицам; кроме того, используя то обстоятельство, что коэффициенты влияния подчинены тем же дополнительным условиям, что и сами естественные координаты⁽⁶⁾ (т. е. условиям типа $\sum_j b_j K_{je}^{-1} = 0$, если координаты подчинены условиям типа $\sum_j b_j x_j = 0$), мы вычислили и остальные 7 коэффициентов:

$K_q^{-1} = 0,1203$, $h_{12}^{-1} = -0,0044$, $h_{13}^{-1} = -0,0007$, $h_{14}^{-1} = 0,0007$; $H^{-1} = -0,0012$, $a_{\beta}^{-1} = -0,0484$, $b_{\beta}^{-1} = 0,0614$, $c^{-1} = 0,0092$, $d^{-1} = -0,0091$, $a_{\alpha}^{-1} = -0,013$, $p^{-1} = -0,0001$, $K_Q^{-1} = 0,0726$, $A_{\beta}^{-1} = -0,017$, $B_{\alpha}^{-1} = 0,0339$, $K_{\beta}^{-1} = 0,9874$, $l^{-1} = -0,4426$, $n^{-1} = 0,1131$, $m^{-1} = -0,1254$, $l_1^{-1} = -0,5448$, $r^{-1} = 0,0122$, $K_{\pi}^{-1} = 1,0895$, $g^{-1} = -0,0245$ (в ед. 10^{-6} см²). Аналогичным образом были определены и коэффициенты влияния, соответствующие неполюсным колебаниям: $K_{\rho}^{-1} = 3,2255$, $u_{\rho_1 \rho_2}^{-1} = -0,4782$, $K_{\chi}^{-1} = 1,3245$, $u_{\rho_1 \chi}^{-1} = u_{\rho_2 \chi}^{-1} = 0$.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
17 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, 1, М., 1949. ² Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М., 1949. ³ W. Galloway, E. Barker, J. Chem. Phys., 10, 88 (1942). ⁴ Л. М. Свердлов, ДАН, 78, 1115 (1951); 86, 513 (1952). ⁵ R. Agnett, B. Crawford, J. Chem. Phys., 18, 118 (1950); C. Courtney, H. Hemptinne, ibid., 19, 137 (1951); J. Charette, H. Hemptinne, Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., 37, 436 (1951); J. Lancaster, B. Crawford, J. Chem. Phys., 19, 661 (1951). ⁶ Л. С. Маянц, Тр. ФИАН, 5 (1950). ⁷ P. Torkington, J. Chem. Phys., 18, 758 (1950); Proc. Phys. Soc., A 64, 32 (1951). ⁸ R. Rasmussen, R. Brattain, J. Chem. Phys., 15, 120 (1947).