

М. А. КОВНЕР

РАСЧЕТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ НЕПЛОСКИХ КОЛЕБАНИЙ БЕНЗОЛА, ДЕЙТЕРОБЕНЗОЛОВ И ТОЛУОЛА

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 1 IV 1954)

1. Введение. В предыдущей работе ⁽¹⁾ был дан анализ спектров плоских колебаний бензола и дейтеробензолов. Очевидно, в целях завершения интерпретации колебательных спектров этих веществ необходимо также расчет частот неплоских колебаний. Таковой был выполнен в ⁽²⁾. Мы предприняли новый расчет по следующим причинам: 1) в ⁽²⁾ не были использованы более новые, уточненные значения частот, содержащиеся в ⁽³⁾; 2) в ⁽²⁾ не были вычислены частоты неплоских колебаний C_6H_5D ; 3) в настоящее время имеются многочисленные экспериментальные данные по колебательным спектрам алкилбензолов. Лишь в отдельных случаях предпринимались попытки интерпретации этих спектров на основании интенсивностей, поляризаций и свойств симметрии молекул. Последовательные расчеты колебательных спектров алкилбензолов почти не производились. Поскольку экспериментальные данные по спектрам дейтероалкилбензолов почти отсутствуют, независимое определение силовых постоянных алкилбензолов невозможно. С другой стороны, многие частоты кольца мало изменяются при алкилировании, и можно попытаться отнести эти изменения за счет одних только кинематических эффектов при использовании систем силовых постоянных бензола и алкильных групп. Для последних силовые постоянные найдены в ⁽⁴⁾ при введении в кинематические коэффициенты «спектроскопических» масс H и D и при использовании в качестве единицы длины $s_{CH} = 1,09 \text{ \AA}$. Этим наш расчет также отличается от выполненного в ⁽²⁾.

2. Вычисленные и наблюдаемые частоты бензола и дейтеробензолов. Для описания неплоских колебаний нами были введены 12 естественных координат: 6 типа ρ и 6 типа κ ⁽⁴⁾. Между последними имеют место 3 дополнительных соотношения. 12 координат симметрии являются линейными комбинациями координат ρ и κ . Эти линейные комбинации являются координатами точной симметрии для C_6H_6 и C_6D_6 и координатами приближенной симметрии для частично дейтерированных бензолов. Вековые уравнения были составлены и решены по методу М. А. Ельяшевича и Б. И. Степанова ⁽⁴⁾. Силовые постоянные были определены по частотам C_6H_6 и C_6D_6 и затем были использованы для расчета остальных частот. При этом силовые постоянные для C_6H_6 и C_6D_6 несколько отличались друг от друга, но ввиду малых различий мы пользовались средними арифметическими значениями.

Результаты расчета представлены в табл. 1. В этой таблице в число наблюдаемых частот включены также неактивные частоты, найденные в ⁽³⁾ по составным частотам и по правилу произведений.

Из табл. 1 могут быть сделаны следующие выводы.

1. Совпадение всех вычисленных значений с наблюдаемыми хорошее, что является подтверждением интерпретации, предложенной в ⁽³⁾.

Таблица 1

Наблюдаемые (3,7) и вычисленные частоты бензола и дейтеробензолов

№№ п.п.	C_6H_6			C_6H_5D			$p = C_6H_4D_2$			$s = C_6H_3D_3$			$p = C_6H_2D_4$			C_6D_6		
	симметрия	набл.	выч.	симметрия	набл.	выч.	симметрия	набл.	выч.	симметрия	набл.	выч.	симметрия	набл.	выч.	симметрия	набл.	выч.
1	B_{2g}	703	705	B_2	698	707	B_{3g}	634	638	A_2''	691	695	B_{3g}	615	613	B_{2g}	601	599
2	B_{2g}	985	983	B_2	995	979	B_{3g}	967	952	A_2''	920	913	B_{3g}	930	914	B_{2g}	827	829
3	E_g^{-I}	849	844	A_2	849	844	B_{2g}	849	844	E''^I	710	712	B_{2g}	664	665	E_g^{-I}	662	665
4	E_g^{-II}	849	844	B_2	775	769	B_{3g}	736	738	E''^{II}	710	712	B_{3g}	767	774	E_g^{-II}	662	665
5	E_u^{+I}	405	405	B_2	380	392	B_{1u}	367	367	E''^{II}	373	377	B_{1u}	383	380	E_u^{+I}	352	354
6	E_u^{+II}	405	405	A_2	405	405	A_u	405	405	E''^I	373	377	A_u	352	354	E_u^{+II}	352	354
7	E_u^{+I}	970	970	B_2	922	932	B_{1u}	876	877	E''^{II}	947	926	B_{1u}	925	929	E_u^{+I}	793	792
8	E_u^{+II}	970	970	A_2	970	970	A_u	970	970	E''^I	947	926	A_u	793	792	E_u^{+II}	793	792
9	A_{2u}	671	666	B_2	608	581	B_{1u}	597	592	A_2''	533	526	B_{1u}	548	544	A_{2u}	496	497

2. Расчет непосредственно подтверждает заключение, сделанное в (3) на основании соображений симметрии о том, что одна из частот $B_{2g} C_6H_4D_2$ и одна из частот $A_2 C_6H_5D$ совпадают с одной из частот $F_g^{-I} C_6H_6$, а соответствующая частота $B_2 C_6H_2D_4$ с соответствующей частотой $E_g^{-I} C_6D_6$. Точно так же две частоты $A_2 C_6H_4D_2$ и две остальные частоты $A_2 C_6H_5D$ совпадают с частотами $E_g^{-II} C_6H_6$, а частоты $A_u C_6H_2D_4$ с частотами $E_u^{+II} C_6D_6$. Частоты E_u^{+I} при снятии вырождения испытывают снижение при дейтерировании, которое, однако, не является последовательным.

3. Силовые постоянные неплоских колебаний. По способу, указанному выше, мы получили следующую систему силовых постоянных (10^6 см^{-2}) для координат симметрии:

$$\begin{array}{llll}
 A_{2u} & \text{pp } 0,4038 & B_{2g} & \text{pp } 0,8435 \\
 E_g^- & \text{pp } 0,5446 & E_u^+ & \text{pp } 0,7084
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{ll}
 \text{px} \begin{cases} 0,7640 \\ 0,5233 \end{cases} & \text{xx} \begin{cases} 0,9014 \\ 0,5341 \end{cases} \\
 \text{px} \begin{cases} -1,1282 \\ -0,3902 \end{cases} & \text{xx} \begin{cases} 2,0353 \\ 0,4534 \end{cases}
 \end{array}$$

Выбор между двумя наборами постоянных B_{2g} и E_u^+ затруднителен. Частоты частично дейтерированных бензолов были вычислены нами при использовании значений 0,7640 и 0,9014; —1,1282 и 2,0353. Можно предполагать, что вторые пары дадут те же результаты.

Однако, как показали расчеты частот толуола, результаты которых даны в табл. 2, а также расчеты для парахилола и этилбензола, о которых будет сообщено в дальнейшем, лишь силовые постоянные вторых строк приводят к разумным значениям частот (0,5233; 0,5341; —0,3902; 0,4534).

По указанным данным, далее, возможно вычисление силовых постоянных для естественных координат типа ρ . Мы получили следующие значения (10^6 см^{-2}): $k_{\text{диаг}} = 0,6256$; $k_0 = 0,1006$; $k_m = -0,009$; $k_p = -0,0187$, или, в 10^5 дин/см , соответственно (4), 0,398; —0,064; —0,001; —0,012, тогда как в (2) найдено 0,378; —0,057; 0,007; —0,026. Из сравнения видно, что хотя порядок величин в обоих случаях

один и тот же, численные значения малых констант весьма чувствительны к способу вычисления кинематических коэффициентов и к малым изменениям в значениях используемых для расчета наблюдаемых частот.

Обратимся теперь к расчету частот антисимметричных колебаний толуола.

Таблица 2

Наблюдаемые и вычисленные частоты антисимметричных колебаний толуола

№№ п.п.	к. р. (°)*	и. к. (°)	к. р. (°)	Флуор. (°)	Вычислено
1		690		688	696 B_2
2	993				1008 B_2
3	843	740	842	845	844 A_2
4	730	730	729	730	727 B_2
5	216		217	218	212 B_2
6	405		414	407	405 A_2
7	897	890	895	897	905 B_2
8	977	960		982	970 A_2
9				467	440 B_2
10					998 HCC (β)
11	1445				1470 HCC (α)
12	2979				2975 CH (q)

* к. р. — спектр комбинационного рассеяния, и. к. — инфракрасный спектр, флуор. — флуоресценция.

4. Антисимметричные колебания толуола. Таких колебаний имеется 13: 9 колебаний кольца, по одному колебанию HCN, HCC и CH и 1 крутильное колебание. Последнее нами не учитывается. Расчет был выполнен в координатах приближенной симметрии кольца, указанных в табл. 1, и в координатах приближенной симметрии для CH_3 (α, β, q) (⁴, стр. 401). В расчете мы исходили из предположения, что силовое взаимодействие между координатами ρ, κ и α, β, q отсутствует. Полученные результаты сопоставлены с различными экспериментальными данными и сведены в табл. 2, в которой частоты расположены в том же порядке, что и в табл. 1.

По поводу отдельных частот можно сделать следующие замечания.

1) Частоты №№ 2 и 10 очень близки друг к другу. Они могут совпадать между собой. Кроме того, одна из них может совпадать с самой интенсивной линией толуола $\sim 1005 \text{ см}^{-1}$.

2) Интерпретация частот №№ 3, 6 и 8 та же, что для C_6H_5D .

3) Частота № 4 наблюдается в спектре фосфоресценции толуола П. П. Дикуню и Б. Я. Свешниковым (¹⁰) и отнесена ими к колебанию B_2 , что подтверждается нашим расчетом. Следует лишь отметить, что, в отличие от предположения в (¹⁰), как видно из табл. 2, частоты 690 и 730 относятся к различным колебаниям.

4) Частоты № 3 и 7 наблюдаются также в (¹¹) (838 и 891).

5) Интенсивная линия 465 см^{-1} (№ 9) наблюдается в инфракрасном спектре (⁹).

6) Из табл. №№ 78, 80, 85 в (⁴) видно, что вычисленная частота HCN (№ 11) всегда на $\sim 20 \text{ см}^{-1}$ превышает наблюдаемую.

При описанных выше предположениях о силовом поле в толуоле, как можно заключить из табл. 2, достигается вполне удовлетворительная интерпретация частот антисимметричных колебаний молекулы. Следует лишь отметить, что обсуждение более детального сопоставления отдельных частот антисимметричных колебаний толуола и неплоских колебаний бензола без вычисления формы колебаний лишено смысла.

Действительно, в вековом уравнении недиагональные элементы одного порядка с диагональными, и упомянутое сопоставление будет зависеть всего лишь от порядка операций при решении уравнения по методу последовательной диагонализации. При постоянстве силового поля и даже при небольших изменениях самих частот форма колебаний может испытать значительные изменения при переходе от C_6H_6 к $C_6H_5CH_3$.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
14 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Ковнер, ДАН, **91**, 499 (1953). ² F. A. Miller, B. L. Crawford, J. Chem. Phys., **14**, 282 (1946). ³ C. R. Bailey, C. K. Ingold et al., J. Chem. Soc., 222 (1946). ⁴ М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов, Колебания молекул, **1**, 1949. ⁵ К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, 1952, стр. 329. ⁶ J. Lecomte, J. de Phys. et le Rad., **8**, 489 (1937). ⁷ П. А. Бажулин, С. А. Ухолин и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 501 (1950). ⁸ A. M. Bass, J. Chem. Phys., **18**, 1403 (1950). ⁹ E. K. Plyler, Disc. Farad. Soc., No. 9, 100 (1950). ¹⁰ П. П. Дикун, Б. Я. Свешников, ЖЭТФ, **19**, 1000 (1949). ¹¹ A. R. Ray, Ind. J. Phys., **33**, 111 (1950).