

УДК 539.193

ОТНОСИТЕЛЬНО СИММЕТРИИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

В.И. Тюлин, А.А. Локшин, П.А.Л. Бачи-Том

(кафедра физической химии)

При рассмотрении внутреннего вращения в молекуле, где две вращающиеся друг относительно друга части (волчок и остов) обладают свойствами симметрии, строго доказано, что симметрия потенциала N является наименьшим общим кратным чисел n и m (n и m – кратность симметрии волчка и остова). Рассмотрены явления, связанные как с нарушением симметрии, так и с влиянием высших членов разложения потенциала.

При рассмотрении внутреннего вращения в молекуле выделяются две части («волчок» и «остов»), которые вращаются вокруг общей оси друг относительно друга, и в первом приближении рассматриваются как жесткие ротаторы. Координатой внутреннего вращения является угол φ , определяющий поворот одной части молекулы относительно другой. Обе эти части молекулы равноправны и могут обладать определенными свойствами симметрии, перенося эти свойства на потенциал.

Для потенциальной функции внутреннего вращения в простейших случаях обычно используют форму

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} V_N (1 - \cos N\varphi), \quad (1)$$

которая предполагает, что $V(\varphi = 0) \equiv 0$, здесь N – параметр симметрии, равный числу одинаковых минимумов на участке от 0 до 2π через равный интервал $\Delta\varphi = 2\pi/N$. Число N определяет общую степень вырождения крутильных уровней, что важно при расчете термодинамических функций [1], поскольку $N \sim I/Q_f$, где Q_f – сумма по состояниям для этой особой степени свободы. Между тем в вопросе правильного вычисления этой величины до сих пор нет полной ясности. Так давно было замечено, что N иногда совпадает с симметрией волчка, а иногда нет (см. [2], стр. 283). Интуитивно ясно, что параметр N должен зависеть от симметрии не только у «волчка», но и «остова» (см. [2], стр. 297), однако симметрию последнего обычно не учитывают¹.

В работе [2] есть даже указание, что в том случае, когда симметрия волчка n не совпадает с N , рекомендуется при вычислении некоторых термодинамических функций (энтропии и приведенной свободной энергии) вводить поправку $R \ln(N/n)$ (см. [2], стр. 292). При этом предполагается, что величина N уже известна, хотя никакого рецепта для ее вычисления не дается. Более того, в литературе неоднократно встречаются грубые ошибки по этому поводу (см. примечания к таблице). Таким образом, по-видимому, общее правило вычисления параметра N до сих пор не было сформулировано.

Вывод формулы для N . Если «волчок» обладает осью симметрии C_n , то при любых операциях симметрии $C_n^{k_1}$ потенциал внутреннего вращения $V(\varphi)$ не изменяется, т.е. при любом φ и любом целом k_1

$$V(\varphi) = V\left(\varphi + \frac{2\pi}{n} k_1\right). \quad (2)$$

Аналогично, вращая «остов», получим, что при каждом $\tilde{\varphi}$ и каждом целом k_2

$$V(\tilde{\varphi}) = V\left(\tilde{\varphi} + \frac{2\pi}{m} k_2\right), \quad (3)$$

если «остов» обладает осью симметрии C_m . Покажем, что наименьшим периодом для $V(\varphi)$ будет

$$T = \frac{2\pi}{N} = \frac{2\pi}{\text{НОК}(n,m)}, \quad (4)$$

¹ Так, для молекулы CH_3NO_2 величина $N = 2 \cdot 3 = 6$, для молекулы этана $N = 3$, хотя по этому правилу величина N должна равняться $3 \cdot 3 = 9$ (см. [2], стр. 287).

где НОК(n, m) – наименьшее общее кратное чисел n и m . Действительно, полагая $\tilde{\varphi} = \varphi + \frac{2\pi}{n}k_1$, из (2) и (3), очевидно, имеем при любом φ и любых целых k_1 и k_2 :

$$V(\varphi) = V\left(\varphi + \frac{2\pi k_1}{n} + \frac{2\pi k_2}{m}\right) = V\left(\varphi + 2\pi \frac{k_1 m + k_2 n}{n \cdot m}\right). \quad (5)$$

Применительно к молекулярным структурам пара чисел n и m может реализовываться в довольно широком диапазоне².

Для доказательства соотношения (4) нам необходимо представить эти числа в виде

$$n = Mn', \quad m = Mm',$$

где M – наибольший общий делитель чисел n и m . Таким образом, целые числа n' и m' взаимно просты. Теперь соотношение (5) можно представить в виде

$$V(\varphi) = V\left[\varphi + \frac{2\pi M}{n \cdot m} (k_1 m' + k_2 n')\right]. \quad (6)$$

Заметим, однако, что по известной теореме теории чисел [3] для любой пары взаимно простых чисел n' и m' можно всегда найти такие целые k_1 и k_2 , что будет выполнено равенство

$$k_1 m' + k_2 n' = 1. \quad (7)$$

Будем считать, что в (6) целые числа k_1 и k_2 удовлетворяют соотношению (7). Тогда из (6) следует:

$$V(\varphi) = V\left(\varphi + \frac{2\pi}{N}\right) \quad \text{где} \quad N = \frac{n \cdot m}{M}, \quad (8)$$

что, очевидно, эквивалентно утверждению (4).

Замечание. Выражение (4) можно доказать и в рамках теории групп. Для этого достаточно перемножить две матрицы, соответствующие операции симметрии: $C_n^{k_1} \cdot C_m^{k_2} = C_N^{(k_1 k_2)}$ [7], и использовать указанную выше теорему [8].

Некоторые следствия. В работе [2] на стр. 292 было предложено при вычислении энтропии делать поправку $R \ln(N/n)$, когда $N \neq n$. Как видно из (8), величина N/n равна m/M , и это как раз тот множитель, которого не хватает, если множитель n уже учтен. Следовательно, эта рекомендация является правильной. Однако величину N/n можно найти только в том слу-

чае, когда величина N уже установлена, а без формулы (8) это сделать трудно. В таблице приведены несколько примеров характерных ошибок. Особенно актуальным этот вопрос становится тогда, когда молекула обладает несколькими степенями внутреннего вращения, в этих случаях ошибка может стать катастрофической.

Рассмотрим для примера метилзамещенные бензола. Если такая молекула имеет одну CH_3 -группу (толуол), то $N = 6$, однако, если она имеет три такие группы (например, 1,3,5-триметилбензол), то для каждого из волчков величина N_i оказывается напрямую связанной с симметрией «остова». В работе [2] для этой молекулы общий множитель выбран равным $3 \cdot 3 \cdot 3 = 27$ (см. табл. 30 в работе [2]). Если учесть симметрию «остова», то для каждого из «волчков» ($n_i = 3$) m_i может оказаться равным 2, и тогда общий множитель может оказаться равным $6 \cdot 6 \cdot 6 = 216$.

Мы здесь намеренно оставляем в стороне вопрос о возможном искажении симметрии CH_3 -группы, что, например, явно наблюдается для молекулы гексаметилбензола, где CH_3 -группы поочередно отклоняются по разные стороны плоскости бензольного кольца.

Прямым ответом на этот вопрос является, конечно, величина экспериментальной энтропии. Однако, во-первых, она не всегда известна, а во-вторых, заранее предсказать наличие искажения трудно. Рассмотренные здесь метилзамещенные бензола являются лишь наглядным примером. Конкретно для этих молекул ситуация во многом ясна. Сложнее обстоит дело для огромного большинства других органических соединений, имеющих несколько степеней внутреннего вращения, т.е. группы CH_3 , NO_2 , OH , OCH_3 , NH_2 и т.д. Их взаимное расположение решающим образом влияет на величину N .

Большое разнообразие величин N для потенциала (1) дают различные классы металлоорганических молекул типа ферроцена, где в качестве лигандов могут выступать различные циклические соединения, начиная с циклопропана ($n = 3$), в различном сочетании друг с другом.

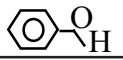
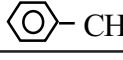
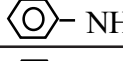
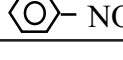
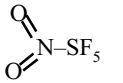
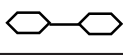
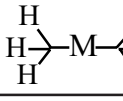
Величина N как эффективный параметр. Выражение (1) не включает гармоники, кратные N . На практике вместо (1) приходится использовать более сложную функцию

$$V(\varphi) = \frac{1}{2}V_N(1 - \cos N\varphi) + \frac{1}{2}V_{2N}(1 - \cos 2N\varphi). \quad (9)$$

² При внутреннем вращении наиболее часто встречаются значения $n, m = 1, 2, 3, 4, 6$, значительно реже – 5, 7, 8, 10 и т.д. Последние характерны для металлоорганических соединений типа ферроцена [6].

Типичные примеры молекул с одной степенью
внутреннего вращения

$$N = \frac{n \cdot m}{M}$$

Молекула	n	m	M	N
H ₂ O ₂	1	1	1	1 ¹⁾
CH ₃ OH	3	1	1	3
CH ₃ COH	3	1	1	3
CH ₃ CH ₃	3	3	3	3
CH ₃ NH ₂	3	1	1	3 ²⁾
	2	1	1	2
	2	3	1	6
	2	1	1	2
	2	2	2	2
SF ₃ -SF ₅	3	4	1	12
SF ₂ H-SF ₅	1	4	1	4
	2	4	2	4
F ₅ S-SF ₅	4	4	4	4
	2	2	2	2 ³⁾
	3	3	3	3
Ср-М-Ср ⁵⁾	5	5	5	5
Bz-М-Bz ⁶⁾	6	6	6	6
Δ-М-Bz ⁶⁾	3	6	3	6
Δ-М-Ср	3	5	1	15
Ср-М-Bz	5	6	1	30

Примечания.

- ¹⁾ В работе [2] (стр. 287) ошибочно указано значение $N = 2$.
- ²⁾ В работе [2] (стр. 286) указано значение $N = 6$, что неверно, так как группа атомов C-NH₂ не является плоской [12].
- ³⁾ В работе [4] ошибочно принято значение $N = 4$ (вид $V(\varphi)$ см. [11]).
- ⁴⁾ Молекулы типа (CH₃)₂M, где M = Be, Zn, Cd, Hg (см. [6], стр. 416).
- ⁵⁾ Структуры типа ферроцена, где Ср – циклопентан, M = Fe, Rn, Os, Ni (см. [6], стр. 439).
- ⁶⁾ Соединения типа Hg(C₆H₆)₂ (см. [6], стр. 420).

При ограниченном числе экспериментальных данных для потенциала (1) используют обычно так называемое «стандартное» решение, т.е. V_N определяется с помощью табулированных решений уравнения Матье [9]. Для нахождения поправок $k = \frac{V_{2N}}{V_N}$ используют довольно сложную процедуру Хершбаха [10]. Однако этот способ решения имеет ряд недостатков и не отвечает современным требованиям. В работе [5] показано, что процедура Хершбаха содержит систематическую ошибку на каждом шаге итерации. В этой работе также показано, что задачу поиска «стандартного» решения можно сформулировать так, чтобы характерный параметр стандартного решения S находить не для каждого из конкретных переходов $\omega_{V,\sigma}$ а для их отношений. При этом величина S не будет зависеть от N и $F = n/8\pi I_{\text{пр}}$, где $I_{\text{пр}}$ – приведенный момент инерции. Величина N при таком решении заменяется на $N^* = N\gamma$, где $\gamma \neq 1$. Величина γ зависит от k , она прямо вычисляется из экспериментальных переходов и позволяет находить одновременно две величины: V_N и V_{2N} . Таким образом, величина N^* не является целым числом, она теряет смысл числа симметрии потенциала $V(\varphi)$ и является параметром, характерным для функции (7), позволяющим устранить многие недостатки «стандартного» решения, отмеченные в литературе ранее [13]. Как показывает практика, использование параметра N^* вместо N дает лучшие результаты и при вычислении суммы по состояниям Q_f .

Авторы благодарят Ю.А. Пентина и В.К. Матвеева за помощь и обсуждение.

Работа поддержана проектом UNI-023095 программы «Университеты России» («Фундаментальные исследования в химии»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сталл Д., Вестрем Э., Знике Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
2. Годнев Н.И. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., 1956.
3. Виноградов И.М. Основы теории чисел. М., 1965.
4. Slanina Z. // J. Phys. Chem. 1982. **86**. P. 4782.
5. Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Матвеев В.К. // Изв. АН. Химия. 1998 (в печати).
6. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., 1991.
7. Тюлин В.И. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1987.
8. Бачи-Том П.А.Л. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1998.
9. Финч А., Гейтс П., Редклиф К и др. Применение ИК-спектроскопии в химии. М., 1973. С. 88.
10. Herchbach D.R. Tables for the Internal Rotation Problem. Harvard, 1957.
11. Курпатов П.Б., Ключев Н.А., Тюлин В.И. // Ж. эксперим. и теорет. химии. 1988. № 2. С. 197.
12. Gordy W., Cook R.L. Microwave molecular spectra. Int. pub. N.Y., 1970. P. 692.
13. Fateley W.G., Miller F.A. Spectrochim. Acta. 1963. **19**. P. 611.