

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФГБОУ ВПО «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(физико-технический факультет, кафедра общей физики)

Туровцев Р. В., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д.

**Внутреннее вращение в молекулах. Основные понятия**  
Дисциплина по выбору «Молекулярное моделирование»

Методическое пособие для студентов

Электронное издание

Тверь

2013

**Туровцев Р. В., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д.,** *Внутреннее вращение в молекулах. Основные понятия.* Учебно-методическое пособие для студентов третьего и четвертого курса, магистрантов и аспирантов ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет». Тверь. 2013. Электронная версия.

Приведено: 1 таблица, 19 рисунков, 121 формула и 6 литературных источников.

В пособии освещаются основные вопросы задачи внутреннего вращения в молекулах, как в рамках квантовой, так и классической физики. Даются понятия теории молекулярного моделирования. Описаны методики экспериментального определения параметров внутреннего вращения.

*Рецензент:* доцент кафедры общей физики ТвГУ, к. ф.-м. н. Новоселов А. Р.

## ***Введение. Понятие явления внутреннего вращения***

Внутреннее вращение молекул - это вращение фрагментов молекулы относительно друг друга вокруг соединяющей их химической связи. Явление обуславливает возникновение различных конформаций молекулы, характеризующихся определенными значениями потенциальной энергии  $V$ . Энергия  $V$  меняется периодически при изменении угла  $\varphi$  относительно поворота фрагментов молекулы (волчков) и описывается потенциальной функцией внутреннего вращения  $V(\varphi)$ . Максимумы потенциальных кривых (см. рис. 1) соответствуют нестабильным конформациям, минимумы - стабильным. Высота максимума по отношению к соседнему минимуму наз. потенциальным барьером внутреннего вращения  $V_0$ .

В зависимости от соотношения значений  $V_0$  и тепловой энергии, равной  $kT$  ( $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура в К), различают свободное внутреннее вращение, когда  $V_0 \ll kT$  (например, вращение метильных групп в  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ), и заторможенное внутреннее вращение, когда  $V_0 \approx kT$  (например, в  $\text{C}_2\text{H}_6$ , для которого  $V_0 = 12,5$  кДж/моль). При  $V_0 \gg kT$  внутреннее вращение отсутствует, как, например, в молекуле  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  при обычных температурах. При свободном внутреннем вращении любые относительные ориентации вращающихся групп (т.е. все конформации) практически равновероятны. При заторможенном внутреннем вращении и его отсутствии существуют преимущественно стабильные конформации, причем в первом случае между ними осуществляются конформационные переходы, а во втором нет. Появление потенциального барьера внутреннего вращения вокруг одинарной связи приблизительно можно объяснить невалентными взаимодействиями атомов вращающихся фрагментов, природа которых та же, что и у межмолекулярного взаимодействия. Более строгое объяснение может быть получено при

квантовомеханическом рассмотрении с использованием неэмпирических методов.

Число максимумов (и минимумов) потенциальной функции внутреннего вращения для  $\varphi$  в пределах от 0 до  $2\pi$  (т.е. кратность барьера  $n=2\pi/l$ , где  $l$  - период функции) зависит от природы атомов, связывающих вращающиеся фрагменты молекулы, числа и кратности образуемых каждым из этих атомов связей и от валентных углов. Так, для молекулы  $\text{H}_2\text{O}_2$  барьер двукратный, для  $\text{C}_2\text{H}_6$  - трехкратный, для  $\text{CH}_3\text{BF}_2$  - шестикратный. Чем выше порядок связи, вокруг которой происходит вращение, тем больше величина  $V_0$ . Общее выражение  $V(\varphi)$  можно представить математическим рядом Фурье:

$$V(\varphi) = a_0 + \sum_m a_m \cos n m \varphi, \quad (1)$$

где  $a_0, a_m$  - коэффициенты,  $m = 1, 2, 3... .$  В случае симметричного трехкратного барьера (например, когда волчок - группа  $\text{CH}_3$ , имеющая поворотную ось симметрии 3-го порядка  $C_3$ )  $n = 3$  и при  $m = 1$

$$V(\varphi) = (V_0/2)(1 - \cos(3\varphi)), \quad (2)$$

т.е.  $V(\varphi)$  описывает положение минимумов ( $V = 0$ ) и максимумов ( $V = V_0$ ) потенциальной кривой; последующие члены ряда будут уточнять лишь ее форму (крутизну). Решение соответствующей квантовомеханической задачи при заданном виде  $V(\varphi)$  в принципе позволяет найти набор энергетических уровней для заторможенного внутреннего вращения. Общий характер уровней энергии для трехкратного барьера показан на рис. 1.

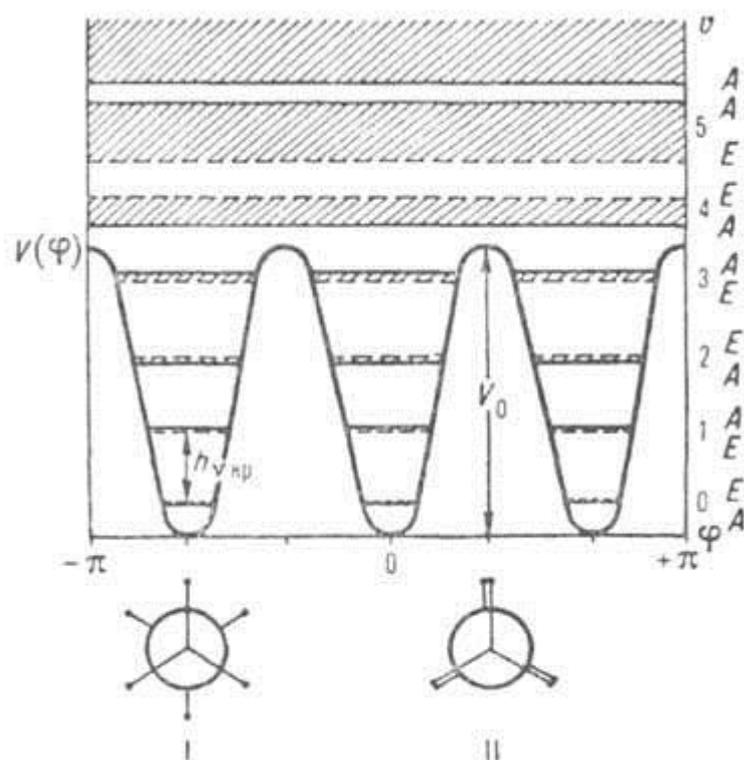


Рис. 1. Потенциальная функция и уровни энергии заторможенного внутреннего вращения для молекул, подобных этану. I - стабильные заторможенные (шахматные) конформации, II - заслоненные нестабильные конформации.

Термин "вращение" не является строгим и исчерпывающим. При высоких барьерах в нижней части потенциальных ям система уровней энергии больше соответствует колебательному характеру движения и может быть описана даже в приближении гармонического осциллятора:

$$E(\nu) = h\nu_{кр}(\nu + 1/2), \quad (3)$$

где  $\nu$ -колебательное квантовое число,  $\nu_{кр}$  - частота крутильного колебания (т.е. частота перехода; на рис. 1 показано стрелкой). Она связана с  $V_0$  приближенной формулой:

$$v_{кр} = (n/2\pi)\sqrt{v_0/2I_{пр}}, \quad (4)$$

где

$$I_{пр} = (I_1 I_2)/(I_1 + I_2) \quad (5)$$

- приведенный момент инерции ( $I_1$  и  $I_2$  - моменты инерции групп атомов, вращающихся одна относительно другой). Более строгое решение приводит к появлению полносимметричного  $A$  и вырожденного  $E$  подуровней, относящихся к данному значению  $\nu$ , причем расщепление, показанное на рис.1 заштрихованными областями, отражает вращательный характер внутримолекулярного движения. При больших  $V_0$  и малых  $\nu$  расщепление  $A$ - $E$  пренебрежимо мало, но по мере приближения к вершине барьера (увеличении  $\nu$ ) это расщепление (или роль вращения) возрастает. Выше барьера расстояния между подуровнями  $A$  и  $E$  с одним и тем же значением  $\nu$  становятся даже намного больше, чем между заштрихованными областями решений с разными  $\nu$ , т.е. полностью преобладает вращение. При  $V_0 \approx 0$  квантовомеханическая задача решается так же, как для свободного ротатора:

$$E_{вр} = (h^2/8\pi^2 I_{пр})J(J+1), \quad (6)$$

где  $J$  - вращательное квантовое число.

При отсутствии осевой симметрии волчков, например в молекулах 1,2-дизамещенных этана, заторможенное внутреннее вращение приводит к явлению поворотной изомерии, представляющей собой частный случай конформационной изомерии (см. Конформационный анализ), когда устойчивым конформациям соответствуют разные по глубине минимумы потенциальной энергии, т. е. возникают различающиеся по форме и свойствам поворотные изомеры (конформеры). В частности, у молекул типа

1,2-дизамещенных этана имеются три стабильных конформации - одна *транс*- (или анти-) и две *гаус*-конформации (см. рис. 2). Относительная стабильность поворотных изомеров определяется разностью их энергий  $\Delta E$ , т.е. разностью значений энергии в минимумах потенциальной кривой. Например, *транс*-изомер 1,2-дихлорэтана более устойчив, чем *гаус*-изомер, т.к. его энергия (в газовой фазе) ниже на  $\sim 5.6$  кДж/моль. При достаточно низких потенциальных барьерах (несколько десятков кДж/моль) поворотные изомеры находятся в термодинамическом равновесии, положение которого зависит от температуры, давления и природы среды. Для барьеров порядка 10 кДж/моль время жизни конформеров составляет  $\sim 10^{-10}$  с. При высоких значениях  $V_0$  (выше  $\sim 100$  кДж/моль), когда внутреннее вращение отсутствует, конформеры даже при малой разности их энергий могут существовать как индивидуальные вещества. Внутреннее вращение молекул возможно в газовой и жидкой фазах, а параметры  $V(\varphi)$  зависят от характера среды и электронного состояния молекулы. В кристаллах внутреннее вращение, как правило, отсутствует и стабилен лишь один конформер; иногда существуют твердые фазы (например, у некоторых фреонов), в которых стабильны разные конформеры и между ними осуществляются переходы.

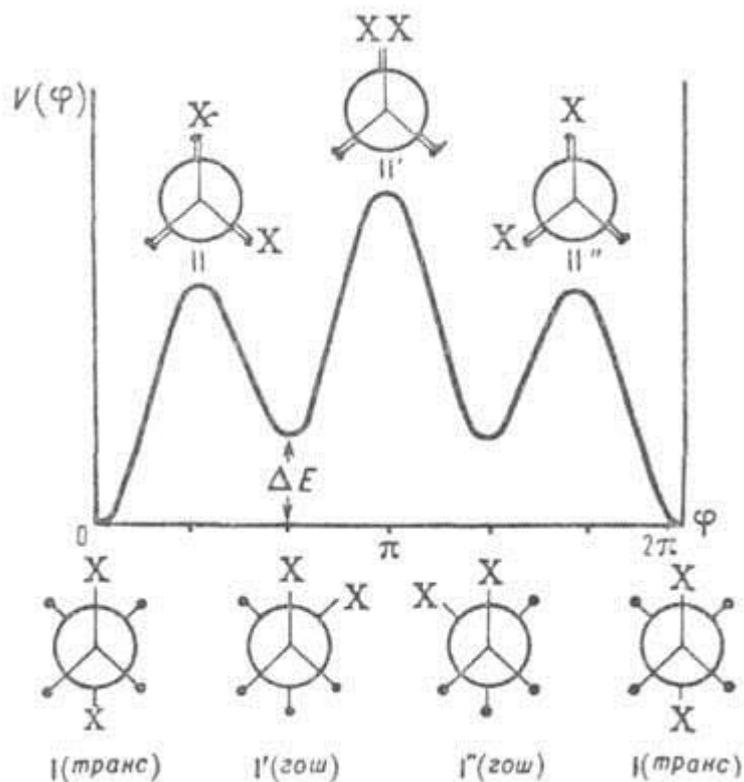


Рис. 2. Потенциальная функция внутреннего вращения молекул типа 1,2-дизамещенного этана. I - I' – поворотные изомеры (конформеры), или стабильные заторможенные конформации, II - II'' - нестабильные заслоненные конформации.

Явления заторможенного внутреннего вращения и поворотной изомерии молекул оказывают влияние на термодинамические, электрические, оптические и другие свойства веществ. Внутреннее вращение необходимо учитывать при расчете термодинамической функций методами статистической термодинамики. Например, для  $\text{CH}_3\text{SH}$  опытное значение энтропии 251,7 Дж/(моль\*К), а расчетное (без учета внутреннего вращения) на 8,4 Дж/(моль\*К) меньше. С другой стороны, если исходить из предположения о свободном внутреннем вращении, расчетная величина  $S_{279,12}^{\circ}$  превышает опытную на 2,0 Дж/(моль\*К); следовательно, в молекуле  $\text{CH}_3\text{SH}$  существует заторможенное внутреннее вращение вокруг связи C—S.

В случае поворотной изомерии свойства вещества определяются как свойства равновесной смеси изомеров и зависят от внешних условий,

влияющих на положение равновесия. Например, эффективный дипольный момент  $\mu$  зависит от температуры. Если  $\mu$  поворотных изомеров различны, как, например, у *транс*- ( $\mu = 0$ ) и *гаш*- ( $\mu \neq 0$ ) конформеров 1,2-дихлорэтана, то при изменении температуры значение измеряемого  $\mu$  будет приближаться к значению, характерному для изомера, концентрация которого будет при этом возрастать. В жидкой фазе и в среде полярных растворителей повышается устойчивость более полярного *гаш*-изомера в результате взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества. Поворотные изомеры, имея различные равновесные конфигурации, различаются своими колебательными и вращательными спектрами. При увеличении числа осей внутреннего вращения в молекуле возрастает и число ее возможных конформаций.

Представления, связанные с внутренним вращением и поворотной изомерией молекул, применяют в теории строения как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений. Разработаны методы и схемы конформационных расчетов достаточно сложных молекулярных систем на основе механических моделей, получили также развитие полуэмпирические и неэмпирические квантовомеханические расчеты потенциальных функций внутреннего вращения молекул. Для изучения явлений внутреннего вращения и поворотной изомерии молекул используют методы спектроскопии: ИК, комбинационного рассеяния, микроволновой, УФ, ЯМР, ЭПР, а также методы газовой электронографии, поглощения ультразвука, некогерентного, неупругого рассеяния нейтронов, измерения дипольных моментов, диэлектрических потерь и др.

### ***Вращение молекул***

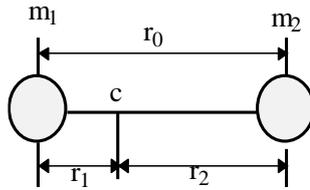


Рисунок 1. Жесткая двухатомная молекула, рассматриваемая как совокупность двух масс  $m_1$  и  $m_2$ , соединенных жестким стержнем длиной  $r_0=r_1+r_2$ .

а) *Жесткий ротатор*

Для описания вращательного движения молекулы используется модель жесткого ротатора. Рассмотрим простейшую двух атомную молекулу. Атомы с массами  $m_1$  и  $m_2$  связаны жестким стержнем (связью) имеющим постоянную длину

$$r_0=r_1+r_2. \quad (7)$$

Концы молекул вращаются вокруг точки. С - центра тяжести, положение, которого определяется условием равновесия

$$m_1r_1=m_2r_2. \quad (8)$$

Момент инерции относительно точки С равен

$$I=m_1r_1^2+m_2r_2^2. \quad (9)$$

Используя выше указанные соотношения, мы получаем

$$I = \frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2, \quad (10)$$

где  $\mu$  - приведенная масса системы.

Из решения уравнения Шредингера мы получаем выражение для расчета вращательной энергии жесткой молекулы

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \text{ (Дж)}, \quad (11)$$

где  $J$ - вращательное квантовое число и  $J=0, 1, 2, \dots$ ,

Обычно это выражение записывают сокращенно

$$E_J = BJ(J+1), \quad (12)$$

где  $B$  - вращательная постоянная, определяемая выражением

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}. \quad (13)$$

Вращательное квантовое число может принимать только целочисленные значения и именно этим обусловлено существование лишь определенных дискретных уровней вращательной энергии молекул. Правило отбора значений вращательного квантового числа в приближении жесткого ротатора имеет вид:  $\Delta J = \pm 1$ .

#### *б) Нежесткий ротатор*

В модели жесткого ротатора мы использовали представление о том, что длина связи постоянна. Реально же это не так. При увеличении значения  $J$  - наблюдается увеличение длины связи, отсюда не соответствие значений энергий рассчитанных по модели жесткого ротатора с экспериментально полученными данными.

Следовательно, нужно учитывать упругость (силовую постоянную) связи и колебательные движения молекулы относительно этой связи. Для

простого гармонического движения силовая постоянная определяется следующим выражением

$$k = 4\pi^2 \bar{\omega}^2 c^2 \mu \quad (14)$$

где  $\bar{\omega}$  – частота колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ). Ясно, что зависимость  $B$  от  $J$  должна определяться этой силовой постоянной: чем слабее связь, тем сильнее она деформируется под действием центробежных сил. Вследствии упругости связи величины  $r$  и  $B$  меняются при колебаниях.

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad , \quad (15)$$

или  $B \sim r^{-2}$ , поскольку все остальные величины не меняются при колебаниях. Из решения уравнения Шредингера вытекает выражение для расчета энергии молекулы в приближении нежесткого ротатора (в Дж)

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 I^2 r^2 k} J^2(J+1)^2 \quad , \quad (16)$$

или (в Дж)

$$E_J = hc \left( BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \right) \quad , \quad (17)$$

где  $D$  - постоянная центробежного растяжения, которая всегда положительна и равна (в  $\text{см}^{-1}$ )

$$D = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 k c} \quad (18)$$

Если силовое поле ангармонично выражение для энергии имеет вид (в  $\text{см}^{-1}$ )

$$E_J = hc(BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + HJ^3(J+1)^3 + KJ^4(J+1)^4 + \dots), \quad (19)$$

где  $H$ ,  $K$  и т. д. - малые постоянные, зависящие от геометрии молекулы. Они пренебрежительно малы по сравнению с  $D$ , и чаще всего ими можно пренебречь. Правила отбора для нежесткого ротатора аналогичны модели жесткого ротатора.

#### в) *Типы волчков*

Вращение трех мерного тела может быть весьма сложным, и его удобно разложить по трем взаимно перпендикулярным направлениям, проходящим через центр тяжести, - главным осям вращения. Соответственно этому тело обладает тремя главными моментами инерции, по одному относительно каждой оси, обозначаемыми обычно  $I_A, I_B$  и  $I_C$ .

Все молекулы можно разделить на группы в соответствии с относительными значениями их главных моментов инерции, что, как будет видно дальше, равносильно классификации молекул по форме.

#### г) *Линейные молекулы*

Все атомы в таких молекулах, как ясно из названия, расположены вдоль одной прямой.

Три направления вращения могут быть выбраны следующим образом:

$a$  - вокруг направления связи,  $b$  - вращение концов молекулы в плоскости листа и  $c$  - вращение концов молекулы перпендикулярно этой плоскости. Моменты инерции относительно осей  $b$  и  $c$  равны, а относительно оси  $a$  момент очень мал, можно считать, что  $I_A = 0$ . Следовательно

$$I_B = I_C; I_A = 0. \quad (20)$$

Выражение энергии вращательного движения для молекул этого типа имеет вид:

$$E_J = hBJ(J+1), \quad (21)$$

отсюда легко выводится уравнение для расчета спектра для молекул данного типа

$$\nu = \frac{hB(J+1)(J+2) - hB(J+1)J}{h} = 2B(J+1), \quad (22)$$

где  $\nu$  – частот в Гц;  $B$  – вращательная постоянная двухатомной молекулы;  $J$  – квантовое число.

#### д) *Симметричные волчки*

Молекулы этого типа имеют ось симметрии. Как и в случае линейных молекул, вращение концов молекулы в плоскости листа и перпендикулярно ей идентичны и  $I_B = I_C$ . Момент инерции относительно оси симметрии отличен от нуля. Вращающаяся вокруг данной оси молекула похожа на волчок, откуда и возникло название класса.

Следовательно, для молекул типа симметричного волчка

$$I_B = I_C \neq I_A; I_A \neq 0. \quad (23)$$

В данную группу входят две подгруппы: если,

$$I_B = I_C > I_A, \quad (24)$$

то молекула называется вынутым симметричным волчком, и выражение для энергии имеет вид

$$E_J = h[BJ(J+1) + (A-B)K^2], \quad (25)$$

где  $A > B = C$ , а  $K$  - квантовое число определяющее проекцию полного момента количества движения молекулы на ось  $C_n$  и изменяется от  $-J$  до  $+J$ ; если же

$$I_B = I_C < I_A, \quad (26)$$

то – сплюснутым, и выражение для энергии в этом случае будет иметь вид

$$E_J = h[BJ(J+1) + (C-B)K^2], \quad (27)$$

где  $A = B > C$ .

е) *Сферические волчки*

Если все три момента инерции молекулы равны, то она относится к сферическим волчкам.

$$I_A = I_B = I_C. \quad (28)$$

ж) *Асимметричные волчки*

У таких молекул различны все три момента инерции:

$$I_A \neq I_B \neq I_C. \quad (29)$$

и соответственно  $A > B > C$ . Характер симметрии молекулы может быть, выражен количественно через параметр асимметрии:

$$\chi = \frac{2B - A - C}{A - C}. \quad (30)$$

Отсюда мы получаем выражение для энергии асимметричного волчка

$$E_J = \frac{(A+C)}{2} hJ(J+1) + \frac{(A-C)}{2} hE_\tau^J(\chi) \quad (31)$$

где  $E_\tau^J$  – функция только параметра асимметрии  $\chi$  и  $J = 2J+1$  для функций  $E_\tau^J$ .

### ***Молекулярная механика и экспериментальные методы анализа строения молекул***

#### ***а) Инфракрасная спектроскопия***

ИК - спектроскопия изучает строение молекул с точки зрения их колебаний. Инфракрасная спектроскопия основана на изучении спектров полученных в диапазоне от 5000 до 25 см<sup>-1</sup>.

Согласно правилам «3N-6» и «3N-5», сложная молекула имеет большое число нормальных колебаний, многие из которых могут проявляться в инфракрасном спектре. Каждая нормальная мода вовлекает в движение все атомы молекулы, но в одних модах все атомы смещаются приблизительно на одинаковые расстояния, а в других - некоторые малые группы атомов смещаются значительно сильнее, чем остальные.

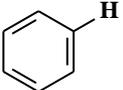
По этому признаку нормальные колебания можно разделить на два класса: скелетные колебания, которые затрагивают все атомы в одинаковой

степени, и колебания характеристических групп, при которых сильные перемещения испытывает лишь небольшая часть молекулы.

Частоты скелетных колебаний обычно приходятся на область  $1400 \div 700 \text{ см}^{-1}$  и характерны для линейных и разветвленно-цепных структур в молекуле. Отдельные полосы почти невозможно приписать определенным колебательным модам, но в целом совокупность наблюдаемых полос весьма точно характеризует исследуемую молекулярную структуру. Кроме того, вид этих полос поглощения обычно чувствителен к природе заместителя, находящегося в цепи или кольце.

Частоты колебаний характеристических групп почти не зависят от строения молекулы в целом и, за редким исключением, приходятся на области частот, лежащих заметно выше или ниже области частот скелетных мод.

Таблица 1. Некоторые характеристические частоты колебаний в молекулярных группах.

Группа	Приближенное значение частоты, $\text{см}^{-1}$	Группа	Приближенное значение частоты, $\text{см}^{-1}$
-OH	3600	$\begin{array}{l} \diagdown \text{C}=\text{O} \\ \diagup \end{array}$	1750-1600
-NH <sub>2</sub>	3400	$\begin{array}{l} \diagdown \text{C}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$	1650
$\equiv\text{CH}$	3300	$\begin{array}{l} \diagdown \text{C}=\text{N}- \\ \diagup \end{array}$	1600
	3060	$\begin{array}{l} \diagdown \text{C}-\text{C} \\ \diagup \\ \diagdown \text{C}-\text{N} \\ \diagup \\ \diagdown \text{C}-\text{O} \\ \diagup \end{array}$	1200-1000
$=\text{CH}_2$	3030	$\begin{array}{l} \diagdown \text{C}=\text{S} \\ \diagup \end{array}$	1100
$-\text{CH}_3$	2970 (асим. валентн.) 2870 (сим. валентн.) 1460 (асим. деформ.) 1375 (сим. деформ.)	$\begin{array}{l} \diagdown \text{C}-\text{F} \\ \diagup \end{array}$	1050
$-\text{CH}_2-$	2930 (асим. валентн.) 2860 (сим. валентн.) 1470 (деформ.)	$\begin{array}{l} \diagdown \text{C}-\text{Cl} \\ \diagup \end{array}$	725
$-\text{SH}$	2580	$\begin{array}{l} \diagdown \text{C}-\text{Br} \\ \diagup \end{array}$	650

$—C\equiv N$	2250	$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} C-I$	550
$—C\equiv C—$	2220		

Частоты колебаний групп и, следовательно, их спектры весьма характерны и могут быть использованы для анализа. Сдвиги частот характеристических групп могут возникать по причине резонанса Ферми и в результате взаимодействия между различными молекулами. Так, валентная частота группы -ОН в спиртах сильно зависит от силы образующейся водородной связи, которая удлиняет и ослабляет связь -ОН и, следовательно, понижает ее частоту.

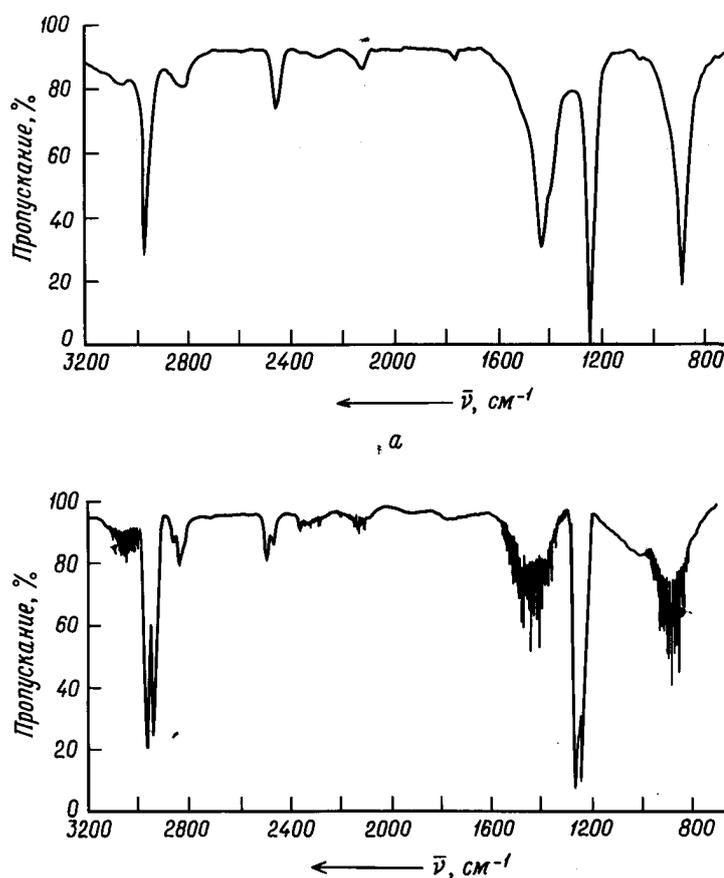


Рисунок 1. ИК - спектры жидкого и газообразного  $CH_3I$ .

Подобным же образом сдвиги частот колебаний могут быть вызваны изменением физического состояния, в особенности, если молекулы обладают

дипольным моментом. Обычно чем более конденсирована фаза, тем ниже частота колебаний молекулы:

$$\nu_{\text{газ}} > \nu_{\text{жидкость}} \approx \nu_{\text{раствор}} > \nu_{\text{твердое тело}} . \quad (32)$$

Кроме полос, отвечающих нормальным колебаниям, в спектре проявляются полосы с частотами, кратными частотам основного колебания (обертоны), и частотами, являющиеся суммой и разностью частот основных колебаний. И те и другие полосы имеют невысокую интенсивность. Если обертон частоты  $\nu_1(2\nu_1)$  и основная частота  $\nu_2$  имеют близкие значения, то они могут взаимодействовать и в спектре появляются интенсивные полосы поглощения (резонанс Ферми).

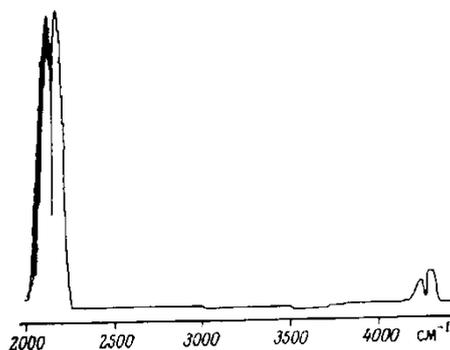


Рисунок 2. Поглощение оксида углерода на основной частоте (с центром около  $2143 \text{ см}^{-1}$ ) и на первом обертоне (около  $4260 \text{ см}^{-1}$ ).

Для молекул, не являющихся двухатомными, идет разделение колебаний на валентные и деформационные. Валентными колебаниями являются колебания, происходящие при изменении длины связи. Они могут быть симметричными и антисимметричными.

Деформационные колебания происходят при изменении угла между связями, они также подразделяются на симметричные и антисимметричные. Однако следует помнить, что в каждом колебании принимают большее или меньшее участие соседние связи и прилежащие углы, т. е. не существует,

строго говоря, чисто валентных и чисто деформационных колебаний (за исключением колебаний линейных и плоских циклических молекул).

Интенсивность полос в инфракрасном спектре зависит от дипольного момента молекулы. Это связано с тем, что при колебаниях изменяется дипольный момент связей, а следовательно, и всей молекулы в целом, при этом, чем сильнее колебания тем сильнее изменяется дипольный момент молекулы. Следовательно, чем большим дипольным моментом обладает молекула, тем более интенсивны полосы поглощения в инфракрасном спектре молекулы.

Методом ИК - спектроскопии можно исследовать газы, жидкости, твердые вещества или растворы.

#### *б) Микроволновая спектроскопия*

Микроволновая спектроскопия изучает строение молекул с точки зрения их вращения. Область ее применения лежит в диапазоне от 1 до 100 см<sup>-1</sup>.

Чисто вращательные переходы в молекуле могут быть вызваны излучением в дальнем инфракрасном и микроволновом диапазонах спектра. Измерения в микроволновом диапазоне позволяют исключительно точно определять частоту переходов. По сравнению с инфракрасной областью спектра, где обычная точность измерений составляет около 1 см<sup>-1</sup>, в микроволновом диапазоне разрешение может достигать 10<sup>-8</sup> см<sup>-1</sup>. Проведению исследования в микроволновом диапазоне мешают два ограничения. Во-первых, образец необходимо перевести в газообразное состояние, а для обычных приборов давление пара вещества должно быть не ниже 10<sup>-3</sup> мм рт. ст. Во-вторых, для того чтобы молекула могла поглощать микроволновое излучение, она в основном состоянии должна иметь постоянный дипольный момент, поскольку вращение само по себе не в состоянии создать дипольный момент.

Рассмотрим по подробней спектры многоатомных молекул относящихся к разным типам волчков.

### 1. Линейные молекулы

У этих молекул самый простой спектр в микроволновой области, поскольку все атомы лежат на одной прямой. Так как  $I_B = I_C; I_A = 0$ . То, фактически все сказанное для двухатомных молекул равно применимо ко всем линейным молекулам, но все же следуют три замечания.

1. Поскольку моменты инерции  $I_B$  и  $I_C$  у многоатомной молекулы значительно больше, чем у двухатомной, то значение  $B$  у нее намного меньше и спектральные линии расположены намного гуще.

2. Для проявления вращательного спектра молекула должна обладать дипольным моментом.

3. В нециклической многоатомной молекуле, состоящей из  $N$  атомов, имеется  $N - 1$  связей, длины которых необходимо определить. Но, с другой стороны, линейные молекулы имеют один момент инерции - относительно вращения вокруг оси, перпендикулярной оси молекулы, - и только эта величина может быть, определена из спектра.

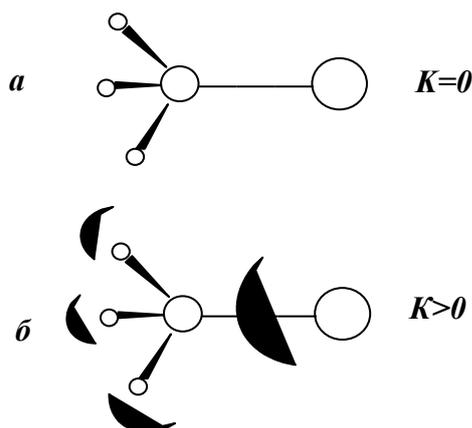


Рисунок 3. Влияние осевого вращения на момент инерции молекулы типа симметричного волчка:  $a$  - осевого вращения нет,  $K = 0$ ,  $б$  -  $K > 0$ .

### 2. Молекулы типа симметричного волчка

Хотя уровни вращательной энергии для молекул такого типа много сложнее, чем для линейных молекул, из-за симметрии чисто вращательный спектр у них еще относительно прост. В молекулах этого типа есть уже два направления вращения, при которых молекула может поглощать или излучать энергию, - относительно главной оси симметрии и относительно оси, перпендикулярной ей. По этому, для описания вращательной энергии необходимы два квантовых числа:  $J$  - квантовое число, описывающее полный момент количества движения, и  $K$  - квантовое число определяющее момент относительно оси волчка.

$K$  может принимать всего  $2J + 1$  значений, таких как

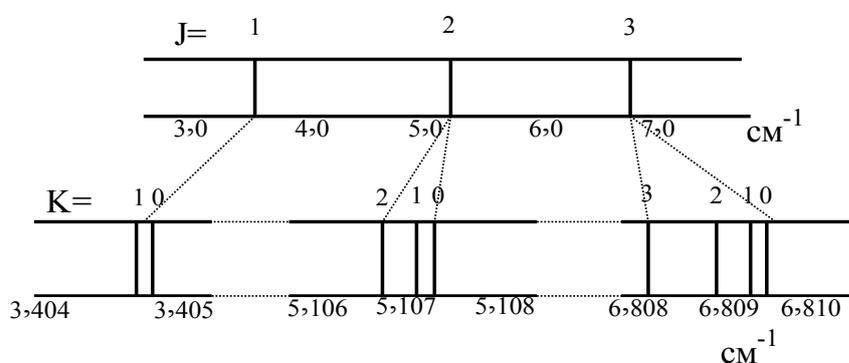


Рисунок 4. Схематическое изображение вращательного спектра молекулы типа симметричного волчка.

$$K = J, J - 1, J - 2, \dots, 0, \dots, -(J - 1), -J. \quad (33)$$

Заметим, что энергия зависит от величины  $K^2$ , поэтому для всех  $K > 0$  уровни вращательной энергии дважды вырождены. Из за наличия  $2J + 1$  значений  $K$ , каждому из которых соответствует свой уровень энергии, вытекает расщепление линий в спектре и в итоге его усложнение.

### 3. Молекулы типа асимметричного волчка

Поскольку сферические волчки не обладают микроволновым спектром, единственной интересующей нас группой молекул остаются асимметричные волчки. Спектр молекул этой группы очень сложен и

невозможно получить аналитическое выражение аналогичное выражениям для линейных молекул и молекул типа симметричного волчка. Асимметричный волчок проще всего рассматривать как промежуточный случай между сплюснутым и вытянутым симметричными волчками.

Микроволновой спектр вещества состоит из очень большого числа линий, но так как линии очень четкие и их можно измерить с большой точностью, достаточно зарегистрировать лишь несколько из них, чтобы установить наличие предварительно изученных веществ. Метод является количественным, так как интенсивность спектра пропорциональна количеству анализируемого вещества.

Помимо идентификации микроволновой спектр молекулы может дать ценную структурную информацию. Эксперименты в микроволновой области позволяют точно измерить дипольный момент. Если поместить исследуемый образец в электрическое поле, вращательная линия расщепляется, то есть снимается вырождение (эффект Штарка). Величина расщепления зависит от произведения дипольного момента на напряженность электрического поля. Много информации можно извлечь из зеемановского расщепления вращательных линий, например, рассчитать как компоненты анизотропной магнитной восприимчивости, так и величину  $\langle r^2 \rangle$ .

### ***Нормальные колебания***

Возьмем систему из  $N$  - связанных материальных точек. Для описания ее внутренних колебаний вводится  $n = 3N - 6$  (или  $3N - 5$ ) обобщенных, например, естественных, координат  $q_i, i = 1, 2, \dots, n$ . В этих координатах

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n t_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (34)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n f_{ij} q_i q_j, \quad (35)$$

где  $t_{ij}$  - коэффициенты кинетической энергии, являющиеся функциями масс и геометрических параметров равновесной конфигурации системы;  $f_{ij}$  - силовые постоянные, равные вторым производным потенциальной энергии  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)$  в точке равновесия, т. е. первые неравные нулю коэффициенты разложения функции потенциальной энергии в ряд по степеням малых смещений около положения равновесия (гармоническое приближение).

Можно представить выражения кинетической и потенциальной энергии (1.2.34.а, 1.2.34.б) также в матричной записи:

$$T = \frac{1}{2} \{ \dot{q} \} T \left\| \dot{q} \right\|, \quad (36)$$

$$V = \frac{1}{2} \{ q \} F \left\| q \right\|, \quad (37)$$

где фигурные скобки  $\{ \}$  представляют строчную матрицу; прямые скобки  $\left\| \right\|$  - столбцовую матрицу;  $T = [t_{ij}]$  и  $F = [f_{ij}]$  - квадратные симметричные матрицы коэффициентов кинетической и потенциальной энергии соответственно.

Теперь из выражений (34) - (37) можно составить функцию Лагранжа

$$L = T - V \quad (38)$$

и подставить ее в уравнение движения в форме Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad (39)$$

что приводит к системе  $n$  - линейных дифференциальных уравнений второго порядка:

$$\sum_{j=1}^n (t_{ij} \ddot{q}_j + f_{ij} q_j) = 0. \quad (40)$$

Приняв известное решение дифференциального уравнения гармонических колебаний:

$$q_j = l_j \cos(\sqrt{\lambda} t + \delta), \quad (41)$$

где  $l_j$  - амплитуда,  $\sqrt{\lambda} = 2\pi \omega_{кол}$ ,  $\omega_{кол}$  - частота,  $t$  - время,  $\delta$  - фаза, получают в интегральной форме систему уравнений:

$$\sum_{j=1}^n (f_{ij} - \lambda t_{ij}) l_j = 0 \quad (42)$$

или в матричной записи:

$$(F - \lambda T) \|l\| = 0, \quad (43)$$

где  $\|l\|$  матрица-столбец амплитуд изменения координат  $q_j$ .

Чтобы эта однородная система линейных уравнений имела нетривиальные решения относительно амплитуд  $\|l\|$ , необходимо и достаточно, чтобы ее определитель равнялся нулю, т.е.

$$|F - \lambda T| = 0, \quad (44)$$

или в развернутом виде:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda t_{11} & f_{12} - \lambda t_{12} \dots & f_{1n} - \lambda t_{1n} \\ f_{21} - \lambda t_{21} & f_{22} - \lambda t_{22} \dots & f_{2n} - \lambda t_{2n} \\ f_{n1} - \lambda t_{n1} & f_{n2} - \lambda t_{n2} \dots & f_{nn} - \lambda t_{nn} \end{vmatrix} = 0. \quad (45)$$

Раскрывая этот определитель, получим уравнение  $n$ -го порядка относительно  $\lambda$ , решение которого дает  $n$  корней  $\lambda_k = 4\pi^2 \omega_k^2$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ), т.е. квадраты всех частот колебаний  $\nu_k$  выбранной модели. Подстановка каждого корня  $\lambda_k$  в (45) и решение системы линейных уравнений дает  $k$ -й набор амплитуд  $l_j$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ) или  $\|l\|^k$  т.е. смещения или форму колебания с частотой  $\nu_k$ . Такое колебание, при котором все смещения атомов или изменение всех  $n$  естественных координат  $q_i$  происходят с одной частотой  $\nu_k$  и в определенной фазе  $\delta_k$ , называется нормальным колебанием. Для описания каждого нормального колебания можно, в принципе, одну новую - нормальную координату  $Q_k$ .

Систему (43) можно переписать в виде уравнения

$$F\|l\| = \lambda T\|l\|. \quad (46)$$

Составим из всех столбцов  $\|l\|^{(k)}$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) квадратную матрицу  $L$ , а из всех корней  $\lambda_k$ - диагональную матрицу  $\Lambda$ , тогда имеем полное матричное уравнение:

$$FL = TL \quad (47)$$

Если провести нормировку каждого набора амплитуд  $\|l\|^{(k)}$  с помощью множителя



Выражения кинетической и потенциальной энергии приводят в нормальных координатах к каноническому виду:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \dot{Q}_k^2 \quad \text{и} \quad V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \lambda_k Q_k^2, \quad (55)$$

или в матричной записи:

$$T = \frac{1}{2} \{\dot{Q}\} E \|\dot{Q}\| \quad \text{и} \quad V = \frac{1}{2} \{Q\} \Lambda \|Q\|, \quad (56)$$

и каждая координата  $Q_k$  описывает одно нормальное колебание с частотой  $\nu_k$ . Для нахождения нормальных координат необходимо, таким образом, знать матрицу  $L$  нормированных форм колебаний.

Итак, решение прямой колебательной задачи заключается в расчете частот нормальных колебаний, т.е. нахождения диагональной матрицы  $\Lambda$ , и форм нормальных колебаний, т.е. определение матрицы  $L$ , при заданных матрицах кинетической и потенциальной энергии. При этом на практике оказывается более удобным находить и использовать не матрицу кинетической энергии в координатном представлении  $T$ , введенную выше, а обратную ей матрицу  $T^{-1}$ , обозначаемую и называемую также  $G$ -матрицей. В теории колебаний, используя преобразования квадратичных форм, показывают, что это матрица коэффициентов кинетической энергии в импульсном представлении:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij=1}^n \tau_{ij} p_i p_j \quad (57)$$

или в матричной записи

$$T = \frac{1}{2} \{p\} G \|p\|, \quad (58)$$

где  $G = [\tau_{ij}]$ , а импульсы  $p$  сопряжены обобщенным координатам  $q$ . При умножении вектового уравнения (53) слева на эту обратную матрицу оно преобразуется в

$$|GF - \lambda E| = 0, \quad (59)$$

или в развернутом виде

$$\begin{vmatrix} d_{11} - \lambda & d_{12} \dots & d_{1n} \\ d_{21} & d_{22} - \lambda \dots & d_{2n} \\ d_{n1} & d_{n2} \dots & d_{nn} - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (60)$$

где  $d_{ij} = \sum_{k=1}^n \tau_{ik} f_{kj}$  – элементы матрицы произведения  $D = GF$ , а  $\lambda$  входит только в диагональные члены.

Полное колебательное уравнение (54) преобразуется к виду

$$GFL = L\Lambda \quad (61)$$

При заданной геометрической модели системы точечных масс элементы матрицы  $G = [\tau_{ij}]$  вычисляются точно. Если даже известна или просто выбрана в численном виде какая-то матрица  $F$ , то прямая колебательная задача решается однозначно.

Необходимо сразу заметить, что нахождение матрицы  $F$  встречает принципиальные трудности. Обратная колебательная задача состоит в определении элементов матрицы  $F$ , т.е. силовых постоянных  $f_{ij}$  при известных матрицах  $G$  и  $\Lambda$ , первую из которых рассчитывают, а вторую

составляют по экспериментальным значениям колебательных частот. При этом матрица форм колебаний  $L$  заранее неизвестна и элементы ее из эксперимента прямо не определяются, а могут быть только рассчитаны.

### ***Внутренние движения с большими амплитудами в многоатомных молекулах***

До сих пор мы подробно рассматривали колебания квазитвердых молекул, характеризующихся одним вполне определенным (в заданном электронном состоянии) равновесным расположением ядер, т.е. обладающих одним минимумом потенциальной энергии, около которого происходят колебания с малыми амплитудами.

Однако во многих молекулах имеется возможность внутреннего вращения; при этом одна часть молекулы может поворачиваться относительно другой на значительные углы, и в предельном случае получается свободное вращение. Кроме того, возможны внутренние перегруппировки атомов в молекулах, для которых имеется не одно, а два равновесных расположения ядер; такие перегруппировки представляют особого рода колебания большой амплитуды и малой частоты. Как в случае внутреннего вращения, так и в случае внутренних перегруппировок молекулу нельзя уже считать квазитвердой: имеется два или более минимума потенциальной энергии, и становятся возможными периодические внутренние движения с большими амплитудами; молекулу даже приближенно нельзя рассматривать как твердое тело.

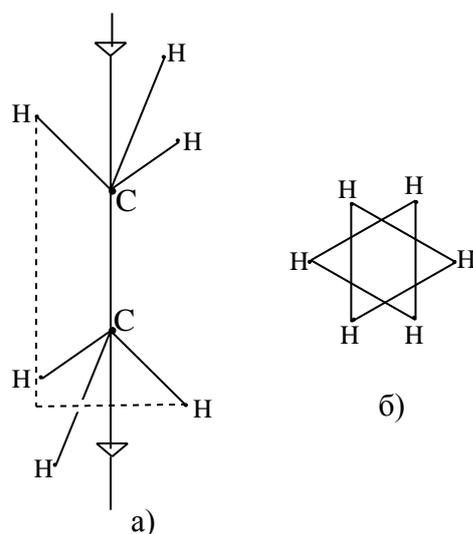


Рис. 10. Равновесная конфигурация молекулы этана: а) вид сбоку; б) вид вдоль связи С–С.

Мы сначала разберем случай внутреннего вращения на примере молекулы  $C_2H_6$ , а затем случай внутренней перегруппировки на примере молекулы аммиака  $NH_3$ .

Равновесная конфигурация этана, изображенная на рис. 10 а, соответствует транс-положению связей  $C-H$ . Если рассматривать молекулу вдоль связи  $C-C$ , то атомы в группах  $CH_3$  образуют два равносторонних треугольника, повернутых друг относительно друга на  $60^\circ$  (рис. 10 б). Потенциальная энергия как функция угла поворота  $\chi$  одной группы  $CH_3$  относительно другой будет иметь вид, приведенный на рис. 11.

Три одинаковых минимума получающейся кривой соответствуют трем взаимным расположениям групп  $CH_3$ :  $\chi = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ ; эти расположения отличаются лишь перестановкой атомов Н. Минимумы отделены максимумами, соответствующими цис-положению связей,  $\chi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ ; разность высот максимумов и минимумов определяет высоту  $U_0$  потенциальных барьеров, отделяющих минимумы друг от друга.

Возможны два предельных случая внутреннего вращения. Когда энергия внутреннего движения много меньше  $U_0$ , оно будет сильно заторможенным, и около каждого из трех минимумов возможны крутильные

колебания, состоящие в периодических изменениях угла  $\chi - \chi_{0i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ) с амплитудой, меньшей  $60^\circ$ . Соответствующие уровни энергии показаны на рис. 11; переходы между двумя самыми глубокими уровнями  $\nu = 0$  и  $\nu = 1$  определяют основную частоту крутильного колебания.

Когда энергия внутреннего вращения много больше  $U_0$ , оно близко к свободному, при котором будет иметься лишь небольшое торможение вблизи точек  $\chi_{0i} = \pm 60^\circ$ , соответствующих максимумам потенциальной энергии. Уровни энергии будут близки к уровням энергии для свободного вращения. Расположение уровней для внутреннего вращения как для энергий  $E \ll U_0$  и  $E \gg U_0$ , так и для промежуточных энергий порядка  $U_0$  может быть рассчитано квантовомеханически, если сделать определенные предположения о конкретном виде потенциала  $U(\chi)$ .

Следует подчеркнуть, что задача решается совместно для всех областей значений  $\chi$ ,  $0 \leq \chi \leq 2\pi$ , и даже при  $E \ll U_0$  получаются уровни энергии, общие для трех потенциальных ям. Вместо трех одинаковых уровней энергии для каждой ямы имеются три общих уровня энергии, приблизительно совпадающие при малых энергиях (трехкратное вырождение) и постепенно расходящиеся при увеличении энергии (снятие вырождения {в рассматриваемом случае вырождение снимается не полностью и расщепление происходит на два уровня - один вырожденный и один дважды вырожденный}). С квантовомеханической точки зрения волновые функции отличны от нуля как в классических областях, для которых  $E > U(\chi)$ , так и для областей барьеров, где  $E < U(\chi)$ . Однако при  $E \ll U_0$  значения волновых функций в областях барьеров будут малы, что и делает возможным приближенное рассмотрение крутильных колебаний как происходящих вблизи одного из минимумов.

Для расчетов обычно выбирается потенциал простейшего вида

$$U(\chi) = \frac{U_0}{2}(1 + \cos 3\chi). \quad (62)$$

Мы не будем останавливаться на решении задачи о внутреннем вращении при потенциале (62); отметим только, что определенные из опытных данных при предположении (62) о виде потенциала значения высоты потенциального барьера являются до некоторой степени условными.

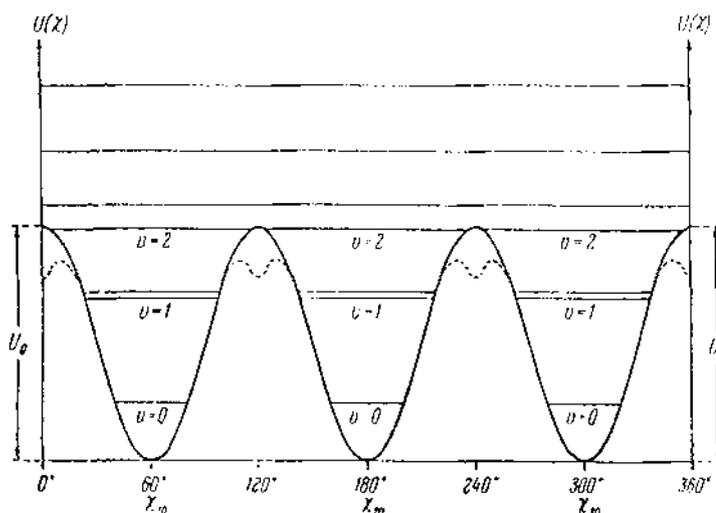


Рис. 11. Потенциальная энергия этана как функция угла взаимного поворота групп  $\text{CH}_3$ .

Высота  $U_0$  потенциального барьера может быть приближенно определена, если известны уровни энергии при заторможенном вращении. Однако для большинства молекул, в которых возможно внутреннее вращение, эти уровни не удастся определить спектроскопическими методами, а основным методом нахождения  $U_0$  служит метод, основанный на определении термодинамических функций соответствующих соединений.

Термодинамические функции существенным образом зависят от расположения уровней энергии для внутреннего вращения, т.к. расстояния между этими уровнями обычно порядка  $kT$  {Изменения в расположении уровней энергии сильнее всего сказываются на термодинамических функциях, когда  $\Delta E \approx kT$  ( $\Delta E$  – расстояние между соседними уровнями)}. Можно вывести выражения для термодинамических функций, в которые  $U_0$

входит как параметр, и из опытных данных определить его. Порядок величины  $U_0$  в молекулах с внутренним вращением вокруг простых связей обычно составляет от нескольких сотен до нескольких тысяч  $\text{см}^{-1}$ . Для ряда молекул, у которых возможно внутреннее вращение и которые имеют микроволновый спектр поглощения, удалось определить частоты крутильных колебаний и вычислить  $U_0$  по интенсивностям вращательных линий.

Частоты вращательных линий молекулы, у которой возбуждены крутильные колебания, отличаются от частот этих линий для молекулы в нулевом колебательном состоянии; отношение интенсивностей аналогичных вращательных линий возбужденной и невозбужденной молекул равно отношению заселенностей начальных уровней:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{N_1}{N_0} = \exp\left\{-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right\} = \exp\left\{-\frac{\Delta E}{kT}\right\}. \quad (63)$$

Измерив  $\frac{I_1}{I_0}$ , можно определить частоты крутильных колебаний  $\varpi = \Delta E = E_1 - E_0$ .

В микроволновой области удалось обнаружить также переходы между очень близкими подуровнями, на которые расщепляются вырожденные уровни, соответствующие крутильным колебаниям; это расщепление аналогично рассматриваемому ниже инверсионному удвоению.

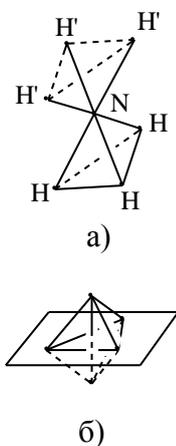


Рис. 12. Внутренняя перегруппировка в молекуле  $\text{NH}_3$ .

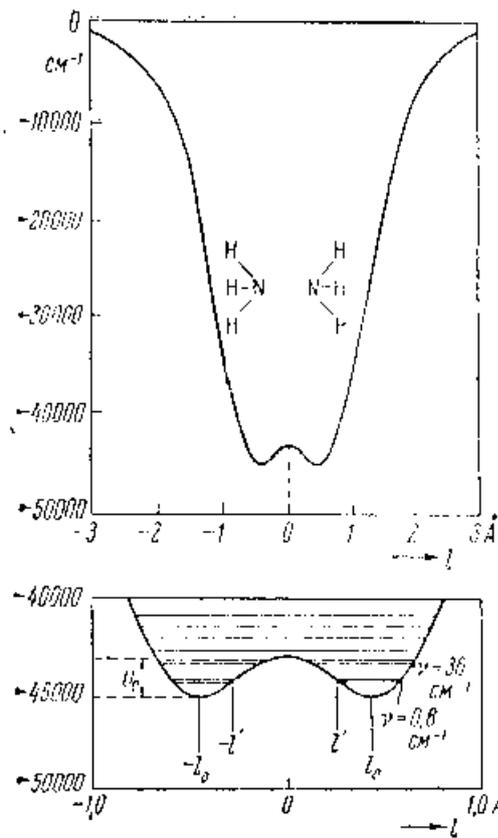


Рис. 13. Потенциальная энергия молекулы  $\text{NH}_3$  как функция расстояния атомов N от плоскости атомов H; сверху — общий вид кривой, внизу — нижняя часть кривой и глубокие уровни энергии.

Характерная внутренняя перегруппировка в молекуле с двумя равновесными расположениями ядер осуществляется у молекулы аммиака, имеющей форму трехгранной пирамиды. Для этой молекулы возможны две равновесные конфигурации, получающиеся друг из друга инверсией-отражением координат ядер в плоскости  $\text{H}_3$  (рис. 13). Потенциальная энергия является функцией расстояния  $l$  атома N от данной плоскости и имеет вид, изображенный на рис. 13; два минимума, соответствующие значениям  $l = \pm l_0$ , где  $l_0$  — равновесное расстояние атома N от плоскости атомов H, отделены барьером. Около двух положений равновесия будут происходить колебания, которым соответствуют при бесконечно высоком барьере одинаковые уровни энергии в каждой потенциальной яме. Однако при

конечной высоте и ширине барьера движения в этих ямах не будут независимыми и вместо двух совпадающих уровней получатся два общих для обеих ям уровня, расстояние  $\varpi = \Delta E$  между которыми будет тем больше, чем уже и чем ниже барьер, разделяющий ямы. Меньше всего будет расщеплен нулевой колебательный уровень  $\nu = 0$ . Уровни, для которых энергия  $E$  близка к высоте барьера  $U_0$ , будут уже далеко отстоять друг от друга, а при  $E \gg \varpi_0$  расположение уровней будет соответствовать расположению уровней одного осциллятора.

Согласно наглядным представлениям, частота  $\varpi = \Delta E$  есть частота колебательного движения большой амплитуды (порядка  $l_0$ ), с которой молекула будет переходить из одной потенциальной ямы в другую, - частота инверсии. Само явление расщепления колебательных уровней при наличии двух минимумов потенциальной энергии, обусловленных инверсией, называют инверсионным удвоением (С квантовомеханической точки зрения описанное явление обусловлено туннельным эффектом, вероятность которого резко возрастает по экспоненциальному закону с уменьшением высоты барьера  $U_0 - E$  и его ширины  $2l'$ , где  $l'$  - граница области классического движения.)

Переход между уровнями, на которые расщепляется основной колебательный уровень молекулы  $NH_3$ , соответствует частоте  $\varpi = 0.7935 \text{ см}^{-1}$ . Для колебательного уровня  $\nu = 1$  расщепление составляет, по данным измерений в инфракрасной области спектра,  $35.84 \text{ см}^{-1}$ .

### ***Поверхность потенциальной энергии (ППЭ)***

Поверхность потенциальной энергии (ППЭ), потенциальная функция (потенциал) взаимодействия атомных ядер в изолированной молекуле или химической системе, состоящей из взаимодействующих атомов и (или) молекул. Система, содержащая  $N$  атомов, в общем случае имеет  $z = 3N - 6$

внутренних степеней свободы  $q_i$  ( $i = 1, 2, \dots, z$ ), которые можно выбирать различными способами. Потенциал  $U$  ядер атомов (т.е. ППЭ) является функцией этих степеней свободы:  $U = U(q_i)$ . Он входит в ядерное уравнение движения (эволюции) системы и наряду с оператором кинетической энергии ядер  $T$  составляет ядерный гамильтониан  $H_{яд}$ :

$$H_{яд}(q_i) = T + U(q_i) \quad (64)$$

В квантовохимическом расчете ППЭ  $U_k(q_i)$  для  $k$ -го электронного состояния находят решением электронного уравнения Шрёдингера

$$[H_{эл}(x_n/q_i) - U_k(q_i)]\Psi_k(x_n/q_i) = 0 \quad (65)$$

в котором электронный гамильтониан  $H_{эл}$  и электронная волновая функция  $\Psi_k$  зависят от координат электронов  $x_n$  (пространственных и спиновых) как от переменных, а координаты ядер являются параметрами. В уравнении (65) различие между  $x_n$  и  $q_i$  обозначено вертикальной чертой. Уравнение (65) решается многократно для различных совокупностей параметров  $q_i$ , т.е. для различных фиксированных ядерных конфигураций. Получаемая в результате ППЭ  $U_k(q_i)$ , называется электронным термом [обычно если квантовое число  $k$  электронного состояния не указано, то название "ППЭ" относится к основному состоянию  $k = 0$ , т.е.  $U(q_i) = U_0(q_i)$ ].

Соотношения (64) и (65) являются математическим выражением адиабатического приближения, в рамках которого сначала решается электронное уравнение (65), а затем найденный электронный терм используется в качестве потенциальной энергии системы в уравнениях движения с ядерным гамильтонианом (64). Таким образом, понятие ППЭ связано с разделением электронного и ядерного движений, которое возможно благодаря тому, что в большинстве химических систем ядерные движения гораздо медленнее электронных. В некоторых случаях условия разделения

электронных и ядерных переменных нарушаются (например, в области сближения электронных термов) и тогда состояние системы не может быть охарактеризовано с помощью единственной ППЭ.

Понятие ППЭ применяют во многих областях теоретической химии (молекулярная спектроскопия, безызлучательные квантовые переходы, межмолекулярные взаимодействия, конформационный анализ и другие). Наиболее плодотворно его применение в теории химических реакций.

ППЭ представляет собой многомерный геометрический объект. Ее основные элементы - стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины - непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний химической системы и переходов между ними, т.е. химических реакций. Топографическая интерпретация очевидна для трехмерной ППЭ, когда  $U$  зависит всего от двух координат  $q_1$  и  $q_2$ . Ее можно распространить и на многомерные ППЭ. Стационарные точки на ППЭ удовлетворяют уравнениям:

$$\partial U / \partial q_i = 0 \quad (66)$$

Матрица вторых производных

$$F = \|\partial^2 U / \partial q_i \partial q_j\| \quad (67)$$

в минимумах имеет только положительные собственные значения. В седловых (перевальных) точках она имеет одно отрицательное собственное значение и  $(z - 1)$  положительных. Стационарные точки, в которых  $F$  имеет более одного отрицательного собственного значения, называются седловыми точками высшего порядка (второго, третьего и т.д.) или, согласно топографической интерпретации, вершинами.

Примеры простых ППЭ приведены на рис. 14 - 16 как функции двух координат. Они изображены в виде системы энергетических контуров, т.е.

линий, вдоль которых потенциальная энергия химической системы принимает постоянные значения. В трехатомной системе  $A$ ,  $B$  и  $C$  разные ППЭ описывают разрыв связи между атомами  $A$  и  $B$  (рис. 14) и реакцию обмена (рис. 15). Предполагается, что в ходе реакций все три атома расположены на одной прямой линии и изменение системы полностью описывается двумя межатомными расстояниями. Для реакции изомеризации (рис. 16) координаты не конкретизированы,  $A$  и  $B$  означают различные геометрические конфигурации многоатомной системы. Минимумы энергии соответствуют устойчивым ядерным конфигурациям ( $ABC$  на рис. 14,  $BC$  и  $AB$  на рис. 15), а седловые точки - переходным состояниям (обозначены крестиком на рис. 15 и 16, на рис. 14 ППЭ не имеет седловой точки).

Рис. 14 и 15 иллюстрируют понятие долины на ППЭ. Когда реагируют или образуются в результате реакции две устойчивые частицы, то на ППЭ имеются области с асимптотическими направлениями, вдоль которых частицы сближаются или разлетаются. В отличие от истинных минимумов, асимптотическая область (дно долины) характеризуется одним нулевым собственным значением матрицы  $F$ . Соответствующий собственный вектор определяет асимптотическое направление долины. Более сложно определить долину в неасимптотической области ППЭ, где происходит перестройка химических связей. Такие участки имеются на ППЭ любых реакций. Их характерным признаком является то, что  $(z - 1)$  независимых энергетических сечений ППЭ проходят через минимум в точке дна долины. Совокупность таких точек представляет собой кривую в пространстве координат  $q_i$  и наз. кривой пути  $p$ -ции (см. Координата реакции). На рис. 14 - 16 координата реакции показана пунктирной линией. В асимптотических областях эта кривая становится прямой, т.е. описывает единственное элементарное движение  $q_i$ . Аналогично определяются энергетические хребты, разделяющие долины. Гребни хребтов - кривые в пространстве координат  $q_i$ , вдоль которых  $(z - 1)$  независимых энергетических сечений проходят через экстремум, причем, по крайней мере, один из этих экстремумов - максимум.

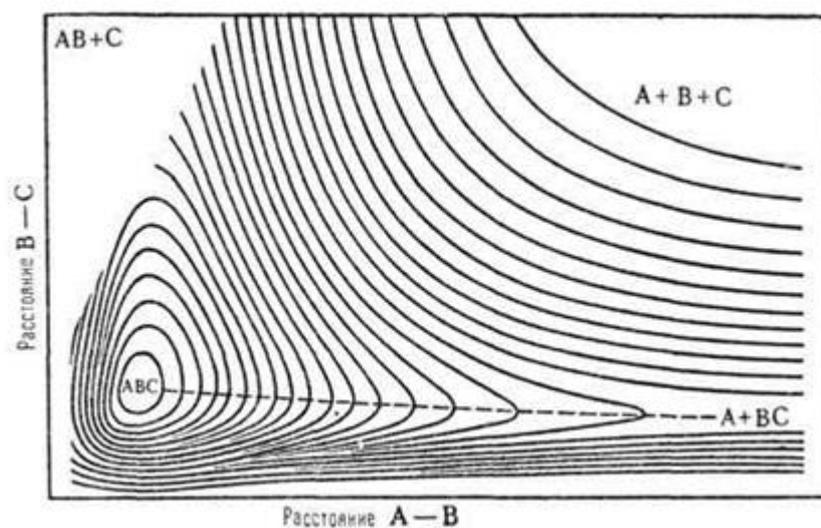


Рис. 14. Поверхность потенциальной энергии реакции присоединения. Пунктиром показан путь реакции.

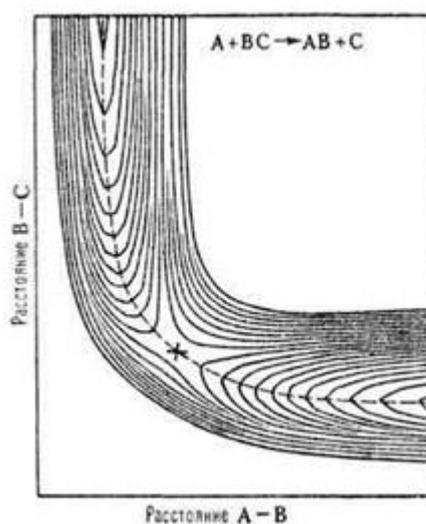


Рис. 15. Поверхность потенциальной энергии реакции обмена. Пунктиром показан путь реакции. Крестик – переходное состояние.

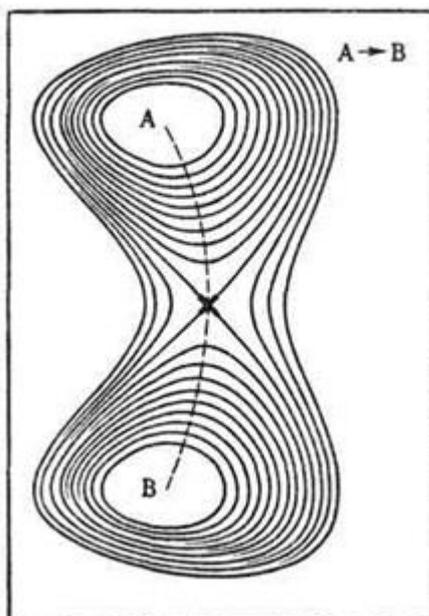


Рис. 16. Поверхность потенциальной энергии реакции изомеризации. Пунктиром показан путь реакции. Крестик – переходное состояние.

Различия ППЭ для трех указанных типов хим. процессов проявляются в их сечениях вдоль координаты реакции (рис. 17). Для реакции распада сечение представляет собой кривую с одним минимумом (одноямную кривую) и горизонтальной асимптотической областью продуктов (рис. 17 а); сплошная кривая соответствует ППЭ без седловой точки (для сравнения см. рис. 14), пунктирная кривая с максимумом отвечает ППЭ реакции распада с седловой точкой. Для обратной реакции присоединения в последнем случае имеется потенциальный барьер. Для реакции обмена сечение ППЭ вдоль координаты реакции представляет собой кривую с барьером и горизонтальными асимптотическими областями реагентов и продуктов (рис. 17 б), для реакции изомеризации - двухъямную кривую (рис. 17 в).

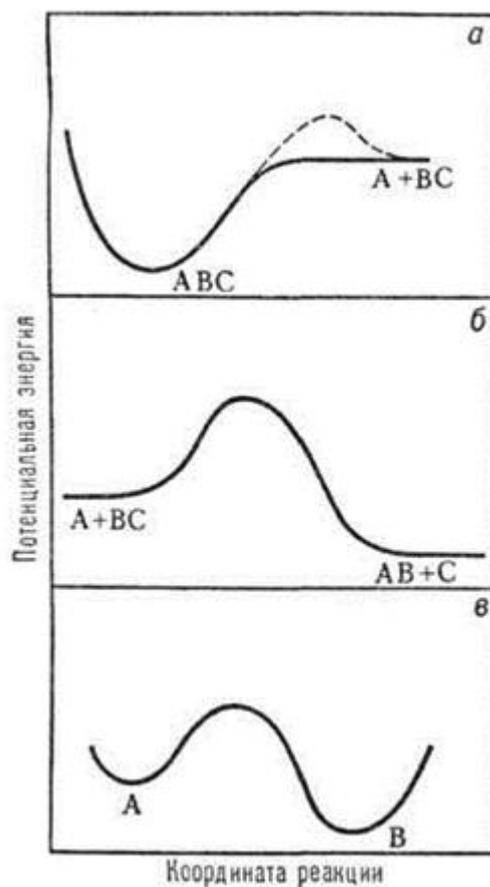


Рис. 17. Сечение ППЭ вдоль координаты реакции

Рисунок 18 дает представление о ППЭ сложной реакции. В системе  $C_6H_{10}$  (число внутренних степеней свободы  $z = 42$ ) рассматривается р-ция:



Приведенный малый фрагмент ППЭ системы  $C_6H_{10}$  достаточен для описания процесса (68) и сопутствующего ему конформационного перехода в циклогексене:



Конфигурации II, IIIа, IIIб соответствуют седловым точкам (переходным состояниям) для согласованного и двух несогласованных механизмов

реакции (68). Конфигурация полуванны IV является переходным состоянием конформационного перехода (69).

Теоретические исследования химических реакций включают три этапа: построение ППЭ, расчет динамики элементарного акта реакции на этой ППЭ и статистическое усреднение результатов расчета. Итогом вычисления является константа скорости реакции. Использование активированного комплекса теории позволяет перейти от первого этапа к третьему, минуя динамический расчет. При этом определение минимумов и седловых точек ППЭ приобретает самостоятельное фундаментальное значение, т. к. нахождение соответствующих геометрических конфигураций и их энергий позволяет предсказать механизм протекания процесса, а после вычисления в этих точках вторых производных [матрицы  $F$  (67)] становится доступным расчет константы скорости реакции. При исследовании динамики (на втором этапе) решаются уравнения движения с ядерным гамильтонианом (64). В этом случае необходима значительно более подробная информация о ППЭ. Требуется, как минимум, определить кривую пути реакции и рельеф ППЭ в ее окрестности.

Прямые вычисления ППЭ стали возможны после разработки эффективных неэмпирических и полуэмпирических методов решения электронного уравнения Шрёдингера (65) для достаточно сложных хим. систем (конец 60-х гг. 20 в.). Это принципиально важное достижение квантовой химии обусловило последующее бурное развитие теоретических исследований химических реакций. Такие исследования объединяет одна общая особенность: "химически" интересные области ППЭ, прежде всего переходные состояния и нестабильные промежуточные соединения, определяются с помощью специальных поисковых процедур в квантовохимическом расчете. Например, схема ППЭ для диенового синтеза (рис. 18) подтверждена серией неэмпирических и полуэмпирических вычислений геометрических и энергетических характеристик ее стационарных точек (1970 - 80).

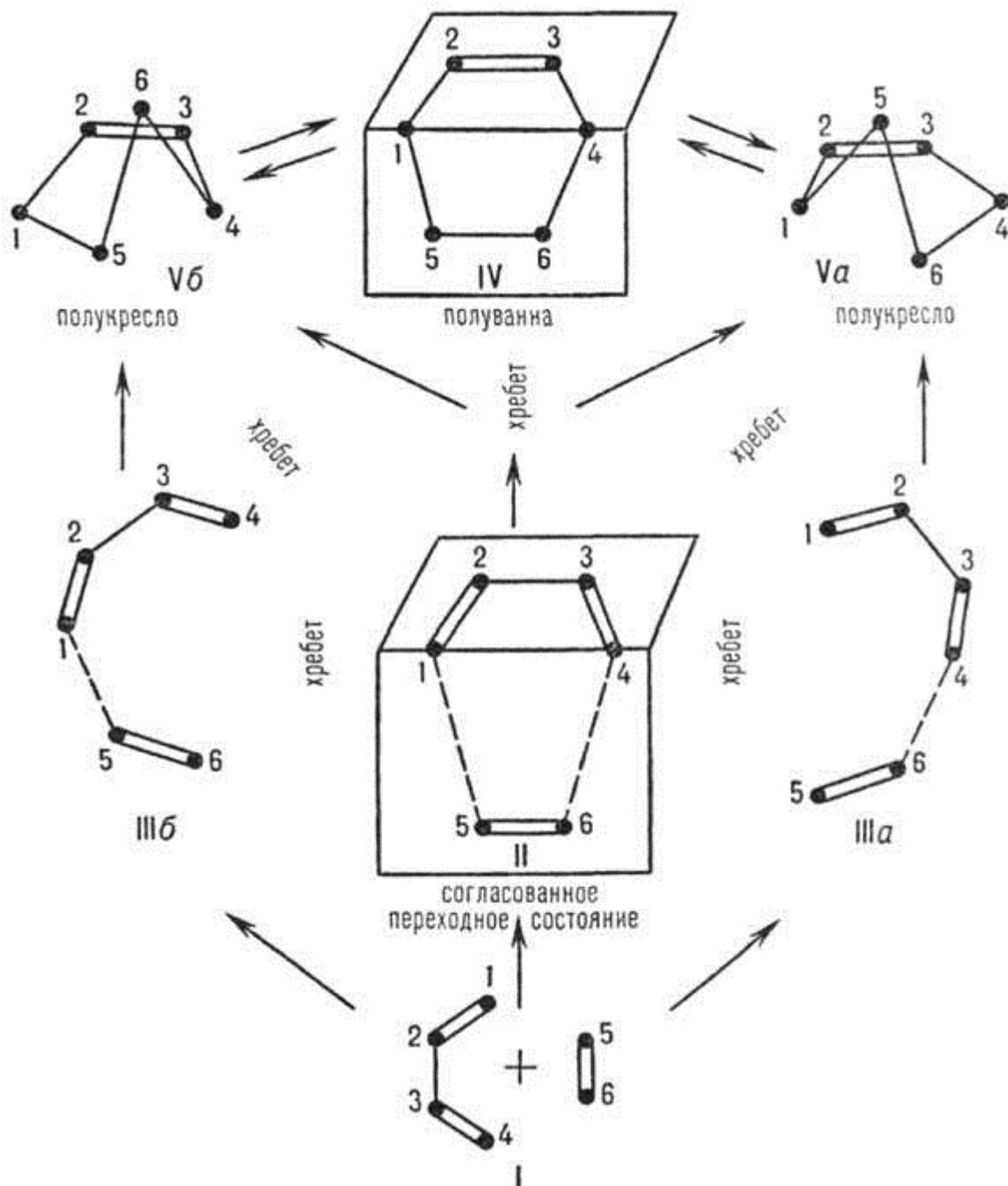


Рис. 18. Схема диенового синтеза циклогексена из этилена и *цис*-бутадиена.

Надежные квантовохимические расчеты ППЭ для многоатомных систем сложны и дороги. Поэтому пока распространены эмпирические процедуры построения модельных ППЭ. Они заключаются в выборе эмпирической функции  $U(q_i)$  того вида, который подсказан характером исследуемой реакции. В функцию включаются параметры, подбираемые по экспериментальным данным (спектроскопическим, термохимическим,

кинетическим) либо оцениваемые в рамках предельно упрощенного теоретического расчета. Так, в модельных расчетах динамики элементарного акта химической р-ции часто используют метод Лондона-Эйринга-Поляни-Сато (схема ЛЭПС), а при обсуждении реакционной способности в рамках теории активированного комплекса - метод "порядок связи - энергия связи".

### **Определение уровней энергии волчка с заторможенным вращением**

Для определения  $Q_{z,\epsilon}$  нужно знать уровни энергии  $\epsilon_r$ . Их можно найти из соответствующего волнового уравнения, определяющего стационарные состояния волчка с заторможенным вращением.

Уравнение Шредингера для одномерного ротатора

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2I}{h^2} (E - V)\psi = 0 \quad (70)$$

в нашем случае имеет вид

$$\frac{d^2\psi}{da^2} + \frac{8\pi^2I_{\text{прис}}}{h^2} [\epsilon_r - \frac{1}{2}V_0(1 - \cos na)]\psi = 0 \quad (71)$$

Введя новую переменную

$$x = \frac{na}{2}, \quad (72)$$

мы будем иметь:

$$\frac{d^2\psi}{da^2} = \frac{d^2\psi n^2}{dx^2 4}. \quad (73)$$

Уравнение примет вид

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \left[ \frac{32\pi^2 I_{npus}}{n^2 h^2} \left( \varepsilon_r - \frac{1}{2} V_0 \right) + \frac{16\pi^2 I_{npus} V_0}{n^2 h^2} \cos 2x \right] \psi = 0. \quad (74)$$

Обозначив

$$a_r = \frac{32\pi^2 I_{npus}}{n^2 h^2} \left( \varepsilon_r - \frac{1}{2} V_0 \right) \quad (75)$$

мы получим уравнение

$$\frac{d^2\psi}{da^2} + [a_r + 20 \cos 2x] \psi(x) = 0, \quad (76)$$

которое обычно называется уравнением Матье.

Решения этого уравнения, удовлетворяющие физическим требованиям, существуют при дискретных значениях  $a_0, a_1, a_2, a_3 \dots$ , являющихся собственными значениями этого уравнения. По значениям  $a_r$ , для которых имеются таблицы, можно найти собственные значения энергии  $\varepsilon_r$ , знание которых позволяет с помощью формулы вычислить  $Q_{з.в.}$ . Уровни энергии оказываются невырожденными. При вычислении суммы по состояниям суммирование производится по значениям  $r$  с учетом требований симметрии.

Частным случаем уравнения (70) или (71) будет случай свободного вращения, имеющий место при  $V_0 = 0$ . Откуда получим  $\theta = 0$ , и вместо (70) будет иметь место уравнение

$$\frac{d^2\psi}{da^2} + \frac{8\pi^2 I_{\text{прив}}}{h^2} \varepsilon_r = 0 \quad (77)$$

или в переменных  $x$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + a_r \psi(x) = 0, \quad (78)$$

определяющее уровни энергии свободного плоского ротатора.

Другим частным случаем является случай больших  $V_0$ . При наличии большого барьера ротатор (волчок) проводит большую часть времени внутри потенциальных ям, где он совершает колебания (так называемые крутильные колебания). В этом случае угол  $a$  можно считать малым, так что  $\sin na$  можно принять равным  $na$ .

Разлагая  $\cos na$  в ряд, мы получим:

$$\cos z = 1 - \frac{z^2}{2} + \frac{z^4}{4} - \dots, \quad (79)$$

т.е.

$$\cos na = 1 - \frac{n^2 a^2}{2}. \quad (80)$$

Подставляя значение  $\cos na$  в уравнение (76), имеем:

$$\frac{d^2\psi}{da^2} + \frac{8\pi^2 I_{\text{прив}}}{h^2} \left( \varepsilon_r - \frac{1}{4} V_0 n^2 a^2 \right) \psi = 0. \quad (81)$$

Или

$$\frac{d^2\psi}{da^2} + \left( \frac{8\pi^2 I_{\text{прив}}}{h^2} \varepsilon_r - \frac{2\pi^2 I_{\text{прив}} V_0 n^2 a^2}{h^2} \right) \psi = 0 \quad (82)$$

Это - уравнение гармонических колебаний с потенциальной энергией

$$V = \frac{1}{4} V_0 n^2 a^2 \quad (83)$$

и постоянной  $k$ , равной

$$\frac{1}{2} V_0 n^2 = k \quad (84)$$

Собственные значения энергии будут:

$$\varepsilon_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu_0, \quad (85)$$

где  $\nu_0$  - частота колебаний - определяется формулой

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{I_{\text{прив}}}} \quad (86)$$

или

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\frac{1}{2}V_0 n^2}{I_{прив}}} = \frac{1}{2\pi} n \sqrt{\frac{V_0}{2I_{прив}}} \quad (87)$$

Эта формула в случае больших барьеров устанавливает связь между высотой барьера  $V_0$  и частотой крутильных колебаний.

Из изложенного следует, что собственные значения уравнения Матье при малых значениях  $r$  оказываются близкими к уравнениям гармонического осциллятора. При больших  $r$  мы будем иметь приближение к уравнениям свободного ротатора.

### ***Исследование внутреннего вращения и инверсии молекул***

Метод микроволновой спектроскопии позволяет определять параметры относительно простых функций потенциальной энергии заторможенного внутреннего вращения молекул. При рассмотрении внутреннего вращения исходят из модели молекулы, в которой группы атомов типа  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и т. п. представляют жесткую систему (внутренние волчки). Особый тип их колебаний представляют крутильные колебания.

Внутреннее вращение может быть отделено от вращения молекулы в целом и остальных форм колебаний в случае малых частот крутильных колебаний и достаточно высоких барьеров. Потенциальную энергию обычно предполагают в относительно простой форме:

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} (1 + \cos n\varphi), \quad (88)$$

где  $V_0$  — барьер вращения;  $\varphi$  - азимутальный угол поворота внутреннего вращения;  $n$  - кратность потенциала, например, для  $\text{CH}_3\text{-CF}_3$  число  $n = 3$ , для  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  равно 2, для  $\text{CH}_3\text{NO}_2$   $n = 6$ .

Поскольку для такой модели движение атомов, находящихся на расстоянии  $r$  от оси вращения, происходит в одной плоскости (например, атомов Н в плоскости трех атомов водорода группы  $\text{CH}_3$ ), перпендикулярной оси вращения, т. е. полярный угол  $\theta = 90^\circ$ , то при упрощенном рассмотрении полезна модель плоского ротатора, в которой изменяется только  $\varphi$  при  $r = \text{const}$  и  $\theta = \text{const}$  ( $\sin\theta = 1$ ). В этом случае оператор кинетической энергии упрощается. Из трех слагаемых для  $r$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  остается лишь одно - для  $\varphi$ :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = -\frac{\hbar^2}{2I} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (89)$$

где  $m$  — масса ротатора;  $r$  - радиус вращения;  $I$  — момент инерции.

Уравнение Шредингера для двух плоских ротаторов аналогично уравнению для двухатомной молекулы:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2I_1} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1^2} - \frac{\hbar^2}{2I_2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2^2} + V(\varphi_1 - \varphi_2) \right] \psi = E\psi \quad (90)$$

Для симметричных групп типа  $\text{CX}_3$  уравнение приводится к виду

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2I_M} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi_M^2} - \frac{\hbar^2}{2I_{np}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + V(\varphi_1 - \varphi_2) \right] \psi = E\psi, \quad (91)$$

где  $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ ,  $I_{np} = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} = \frac{I_1 I_2}{I_M}$  - приведенный момент инерции (приведенную массу в двухатомных молекулах  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ );  $I_m = I_1 + I_2$  - полный момент инерции относительно оси вращения;  $I_1$  и  $I_2$  - моменты инерции внутренних волчков около центральной связи;  $\varphi_m = \frac{I_1 \varphi_1 + I_2 \varphi_2}{I_m}$ .

Для молекул типа симметричного волчка можно с наибольшей точностью выделить кинетическую энергию внутреннего вращения из кинетической энергии вращения в целом. Если  $V(\varphi) = k\varphi^2/2$  ( $k$  - силовая постоянная), т. е.  $V(\varphi)$  определяет гармонические крутильные колебания, то частота крутильного колебания легко выражается через  $I_{np}$ :

$$v_{кр} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{I_{np}}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{kI_m}{I_1 I_2}} . \quad (92)$$

При малых изменениях  $\varphi$  потенциал  $V(\varphi)$  в уравнении может быть разложен в ряд. Ограничиваясь двумя членами разложения  $\cos(n\varphi)$ , получаем

$$V(\varphi) = \frac{V_0}{2} (1 - \cos n\varphi) \cong \frac{V_0}{2} (1 - 1 + \frac{n^2 \varphi^2}{2} \dots) \cong \frac{V_0 n^2 \varphi^2}{4} . \quad (93)$$

Для такого выражения  $V(\varphi)$  силовая постоянная  $k = V_0 n^2/2$ . Поэтому

$$v_{кр} = \frac{2}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0 I_M}{2 I_1 I_2}} = \frac{2}{2\pi} \sqrt{\frac{V_0}{2 I_{np}}} . \quad (94)$$

Частоту крутильного колебания можно определить, если измерено отношение интенсивностей линий поглощения, соответствующих вращательным переходам для двух ближайших уровней крутильного колебания. Поскольку отношение интенсивностей равно отношению числа молекул на уровнях, например,  $v_{кр} = 0$  и  $v_{кр} = 1$ ,

$$\frac{I_{v_{кр} = 1}}{I_{v_{кр} = 0}} = \frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} . \quad (95)$$

где  $g_1$  и  $g_2$  — статистические веса;  $\Delta E$  - разница энергий двух уровней. Таким образом, определяется  $\nu_{кр} = \Delta E / h$ , если оценены  $g_0$  и  $g_1$ . Барьер вращения легко выразить через  $\nu_{кр}$ :

$$V_0 = \frac{8\pi^2 \nu_{кр}^2}{n^2} \cdot \frac{I_1 I_2}{I_M}. \quad (96)$$

Изложенный метод определения  $V_0$  применим при относительно больших барьерах вращения, когда в потенциальной яме имеются несколько уровней крутильных колебаний и можно использовать гармоническое приближение.

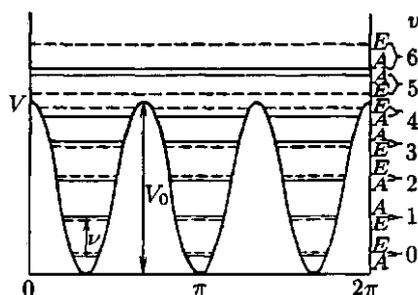


Рис. 19. Вид потенциальной функции внутреннего вращения и уровни энергии для этаноподобных молекул: показано расщепление уровней энергии на  $A$  - невырожденный и  $E$  – двукратно вырожденный.

Более точным является метод измерения расщепления вращательных линий, связанных с расщеплением крутильных колебательных уровней (рис. 19) в сочетании с решением уравнения Шредингера для вращения молекулы в целом и внутреннего вращения. Такое расщепление вызвано наличием нескольких эквивалентных минимумов потенциала вращения. Для больших барьеров вращения нижние уровни крутильных колебаний почти не расщеплены и расщепление линий вращательных спектров практически не разрешается. Поэтому для определения барьера вращения чаще используют первый метод.

## ***Методика обработки экспериментальных данных***

Применение квантовой теории к описанию энергетических соотношений молекул газов привело к развитию достаточно надежных методов расчета термодинамических свойств веществ, находящихся в состоянии идеального газа. Для энтропии это методы статистической термодинамики, где свойство представляется в виде суммы вкладов для различных видов движения молекул

$$S_{total} = -R \cdot \ln \sigma + R \ln(n) + S_{tr} + S_{or} + S_{ir} + S_{vib} + S_{mix} + S_{el} \dots (97)$$

Здесь необходимо остановиться более подробно на методике расчета отдельных вкладов.

$-R \cdot \ln \sigma$  - это вклад в энтропию, обусловленный симметрией наружного вращения молекулы как целого и симметрией внутреннего вращения только тех групп, для которых она не может быть учтена при анализе энтропийного вклада, обусловленного внутренним вращением. Детали расчета симметрии наружного вращения молекул рассмотрены выше. Второй вклад, о котором идет здесь речь, касается внутреннего вращения в молекуле, которое обеспечивается не одной, а одновременно двумя связями. Например, для ароматических систем такими группами являются п-фениленовые фрагменты ( $-C_6H_4-$ ), внутреннее вращение которых происходит одновременно по двум связям.

Учет вклада на смешение вращательных изомеров ( $R \ln(n)$ ), обусловленное наличием в молекуле хиральных центров, производится в соответствии с подходом.

Вклад поступательного движения молекул в энтропию  $S_{tr}$  рассчитывается по уравнению

$$S_{tr} = R \left( \ln \frac{(2\pi \cdot M \cdot k \cdot T)^{3/2}}{N_A^{3/2} \cdot h^3} \cdot \frac{RT}{P} + \frac{5}{2} \right), \quad (98)$$

где  $M$  – молекулярная масса;  $V_m = \frac{RT}{P}$  – мольный объем газа;  $N_A$  – число Авогадро;  $h$  – постоянная Планка. Подставив в это уравнение значения констант  $k$ ,  $h$ ,  $N_A$ , при стандартном состоянии  $P = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ , получим формулу, удобную для практических расчетов энтропии поступательного движения (Дж/(моль·К))

$$S_{tr} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P - 9,6853, \quad (99)$$

где  $P$  должно выражаться в физических атмосферах, а остальные величины – в соответствии с системой СИ. Таким образом, для вычисления вкладов поступательного движения молекул в энтропию газа нужно знать только его молекулярную массу, и для изомеров эти вклады равны по определению. Остальные вклады требуют привлечения информации о геометрии, энергетических характеристиках молекул и частотах колебательного спектра. Для получения подобной информации используются различные расчетные методы.

На основании сведений о геометрии молекулы рассчитывается произведение главных центральных моментов инерции  $I_A I_B I_C$ , являющееся свободным членом кубического уравнения

$$\begin{vmatrix} I_{xx} - I_{zn} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} - I_{zn} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} - I_{zn} \end{vmatrix} = 0 \quad ,. \quad (100)$$

где

$$I_{xx} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot (y_i^2 + z_i^2) ; \quad (101)$$

$$I_{yy} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot (x_i^2 + z_i^2) ; \quad (102)$$

$$I_{zz} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot (x_i^2 + y_i^2) ; \quad (103)$$

$$I_{xy} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot x_i \cdot y_i ; \quad (104)$$

$$I_{xz} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot x_i \cdot z_i ; \quad (105)$$

$$I_{yz} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot y_i \cdot z_i \quad (106)$$

- моменты инерции молекулы (здесь  $n$  – число атомов в молекуле;  $m_i$  – масса  $i$ -того атома;  $x_i, y_i, z_i$  – координаты  $i$ -того атома в системе координат с центром, находящемся в центре инерции молекулы). Отсюда

$$I_A I_B I_C = I_{xx} \cdot I_{yy} \cdot I_{zz} - 2 \cdot I_{xy} \cdot I_{xz} \cdot I_{yz} - I_{xz}^2 \cdot I_{yy} - I_{xy}^2 \cdot I_{zz} - I_{yz}^2 \cdot I_{xx} . \quad (107)$$

Далее рассчитывается сумма состояний жесткого ротатора

$$Q_{or} = \frac{8\pi^2 \cdot (2\pi \cdot kT)^{3/2}}{h^3} \cdot (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2} \quad (108)$$

и вклад в энтропию, обусловленный вращением молекулы как целого

$$S_{or} = R \cdot \ln(Q_{or}) + \frac{3R}{2}, \quad (109)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $k$  – постоянная Больцмана.

На основании полученных ранее сведений об изменении энергии молекулы при вращении каждой из ее групп вычисляется

$$S_{mix} = -R \cdot \sum_{i=1}^m (x_i \cdot \ln(x_i)), \quad (110)$$

где  $m$  – общее количество рассматриваемых конформаций (в нашем случае учитывались все состояния, полученные при повороте волчка от 0 до 350 с шагом  $10^\circ$ , то есть  $m = 36 \cdot n$ , где  $n$  – число вращающихся групп в молекуле),  $x_i$  – мольная доля каждой конформации

$$x_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum_{i=1}^m e^{-\frac{E_i}{RT}}}, \quad (111)$$

где  $n$  – число вращающихся групп в молекуле,  $m$  – количество рассматриваемых конформаций,  $E_i$  – энергия молекулы, в данном состоянии равная  $E_i = E_i' - E_o$ , где  $E_i'$  – исходное значение энергии,  $E_o$  – наименьшая энергия молекулы, полученная при вращении всех возможных волчков.

Расчет вклада в энтропию, обусловленного колебательным движением, производится следующим образом

$$S_{vib} = R \sum_{i=1}^m \frac{h\nu_i}{kT} \left( e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^{-1} - R \sum_{i=1}^m \ln \left( 1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right), \quad (112)$$

где  $\nu_i$  – частота из принятого к расчету набора,  $m$  – количество частот в наборе. Из полного набора частот колебательного спектра исключаются крутильные колебания, соответствующие вращению групп, участвующих в расчете вклада в энтропию от заторможенного вращения; таким образом,  $m = 3n - 6 - n_{top}$ , где  $n$  – число атомов в молекуле,  $n_{top}$  – число волчков.

Информация о геометрии молекулы и потенциальных кривых барьеров вращения волчков используется для расчета вклада в энтропию, обусловленного внутренним вращением групп в молекуле. Энтропийный вклад определялся как

$$S_{ir} = S_{fr} - (S_{fr} - S_{hr}) + R \cdot \ln \frac{n}{\sigma}, \quad (113)$$

здесь  $n$  – число максимумов потенциальной кривой барьера вращения группы,  $s$  – число симметрии группы,  $S_{fr}$  – энтропия свободного вращения волчка,  $(S_{fr} - S_{hr})$  – разность между энтропиями свободного и заторможенного вращения, определяемая по таблицам Питцера и Гвинна как

функция  $\frac{V_0}{RT}$  и  $\frac{1}{Q_{fr}}$ , где  $V_0$  – эффективный барьер вращения волчка,  $Q_{fr}$  – статистическая сумма по состояниям свободного внутреннего вращения.

Величина эффективного барьера вращения принимается равной

$V_o = 2 \int_0^{2\pi} f_{rot}(\varphi)$ , где  $f_{rot}(\varphi)$  - зависимость изменения потенциальной энергии молекулы от угла поворота волчка  $\varphi$ .

Статистическая сумма по состояниям свободного внутреннего вращения рассчитывалась как

$$Q_{fr} = \frac{2\pi(2kTI_{np})^{\frac{1}{2}}}{n \cdot h}, \quad (114)$$

здесь  $I_{np}$  – приведенный момент инерции волчка, который рассчитывался в соответствии со следующей процедурой.

Для вращающейся группы вводится координатная система с осями  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , расположенными следующим образом: ось  $z$  совпадает с осью вращения волчка, ось  $x$  проходит через центр масс волчка и перпендикулярна оси  $z$ , ось  $y$  проходит через точку пересечения осей  $x$ ,  $z$  и перпендикулярна к ним. Атомы волчка, лежащие на оси  $z$ , из дальнейшего рассмотрения исключаются. Далее производится расчет следующих величин:

$$A = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \quad (115)$$

- момент инерции волчка относительно оси  $z$ ,

$$B = \sum_i m_i x_i z_i \quad (116)$$

и

$$C = \sum_i m_i y_i z_i \quad (117)$$

- произведения моментов инерции,

$$U = \sum_i m_i x_i \quad (118)$$

- фактор несбалансированности волчка.

Затем находятся направляющие косинусы осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  относительно главных центральных осей 1, 2, 3 инерции молекулы. Направление осей выбирается таким образом, чтобы обе системы координат были или правыми, или левыми. При этом должно соблюдаться условие равенства единице определителя матрицы направляющих косинусов, т.е.

$$\begin{vmatrix} \alpha^{1x} & \alpha^{2x} & \alpha^{3x} \\ \alpha^{1y} & \alpha^{2y} & \alpha^{3y} \\ \alpha^{1z} & \alpha^{2z} & \alpha^{3z} \end{vmatrix} = 1, \quad (119)$$

что может использоваться для проверки правильности определения направляющих косинусов.

Приведенный момент инерции рассчитывается следующим образом:

$$I_{np} = A - \sum_{i=1,2,3} \left[ \frac{(\alpha^{iy} U)^2}{M} + \frac{(\beta^{(i)})^2}{I_i} \right], \quad (120)$$

где

$$\beta^{(i)} = \alpha^{iz} A - \alpha^{ix} B - \alpha^{iy} C + U(\alpha^{(i-1)y} r^{(i+1)} - \alpha^{(i+1)y} r^{(i-1)}). \quad (121)$$

Здесь  $r^{(i)}$  – проекции на главные оси инерции молекулы вектора, направленного из центра тяжести молекулы в центр координат волчка, индекс  $i$  принимает значения 1, 2, 3 в циклическом порядке, т.е. при  $i = 1$  индекс  $i - 1$  равен 3, а индекс  $i + 1$  при  $i = 3$  равен 1.

Достоверность полученных значений энтропии определяется надежностью расчетных процедур. Значения энтропийных вкладов зависят от набора методов, с помощью которых они вычисляются. Для простых органических молекул с достаточной долей вероятности можно признать достоверными все описанные выше процедуры расчета вкладов. Для более сложных соединений могут возникать неоднозначные ситуации при определении большинства вкладов в энтропию, особенно энтропии смешения конформеров, и вопросы, связанные с принципиальной возможностью заторможенного вращения объемных волчков. В этом случае принятию решений должен предшествовать обстоятельный анализ экспериментальных сведений по энтропиям родственных соединений.

При наличии в молекуле соединения объемных волчков, вращение которых практически невозможно, вклад на внутреннее вращение таких волчков исключается из расчета. В этом случае при расчете вклада  $S_{\text{vib}}$  из полного набора частот колебательного спектра не исключаются крутильные колебания, соответствующие вращению рассматриваемых групп. Очевидно, что для принятия подобных решений необходим достаточный опыт.

## *Литература*

1. Внутреннее вращение молекул / под. ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. - 510 с. [Internal Rotation In Molecules / Ed. W.Y. Orville-Thomas, London; New York; Sydney; Toronto, 1974.]
2. Lister D.D., Macdonald J.M., Owen N.L., Internal rotation and Inversion. An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules. London: Academic Press. 1978. - 258 p.
3. Мидзусима С. Строение молекул и внутреннее вращение. М.: Иностранная литература, 1957. - 263 с. [Mizushima S.-I., Structure of molecules and internal rotation. New York: Academic press inc., 1954. - 244 p.]
4. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. М: Химия, 1982. - 272 с.
5. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехтеориздат, 1956, -420 с.
6. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высшая школа, 1982. — 455 с