

УДК 539.194

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Шейх-Заде М.-И.

*ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: tospcrimea@gmail.com*

Рассчитан приведенный момент инерции $I_{пр}$ молекулы азотной кислоты с привлечением геометрических параметров этой молекулы. С использованием модели полужесткой молекулы, значения $I_{пр}$ и частоты $\tau(\text{OH})$ торсионного перехода $0 \rightarrow 1$ рассчитана потенциальная функция внутреннего вращения $V(\alpha) = 0,5 \cdot V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha)$ молекулы азотной кислоты из решения уравнения Матье и из решения одномерного уравнения Шредингера для внутреннего вращения с применением квантово-механической теории возмущений.

Ключевые слова: азотная кислота, внутреннее вращение, потенциальная функция.

ВВЕДЕНИЕ

Поворот одной части молекулы относительно другой части вокруг химической связи между ними в большинстве случаев сопровождается изменением потенциальной энергии молекулы. Зависимость потенциальной энергии молекулы от угла α поворота одной части молекулы относительно другой можно описать некоторой функцией $V(\alpha)$, которую обычно называют потенциальной функцией внутреннего вращения (ПФВВ). Значение ПФВВ позволяет получить данные об устойчивости конформеров молекул, об энергии внутримолекулярной водородной связи, о влиянии электронных эффектов заместителей на параметры ПФВВ, о влиянии внутреннего вращения на дипольные моменты молекул и тому подобное [1].

Существуют различные методы нахождения ПФВВ. В настоящей работе для этой цели использованы данные ИК-спектроскопии. В качестве объекта изучения выбрана азотная кислота, молекулу которой можно рассматривать как плоский волчок (ОН-группа), соединенный с плоским остовом (NO₂-группа). Молекула в целом является плоской [2].

Целью данной работы являлось установление вида ПФВВ в молекулах азотной кислоты.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Определение ПФВВ проводилось двумя методами: с использованием решения уравнения Матье и решения одномерного уравнения Шредингера для внутреннего

вращения с применением теории возмущений. Для расчета приведенного момента инерции $I_{пр}$ использовались геометрические параметры молекул азотной кислоты, полученные в [2, 3] микроволновым методом. Геометрия молекул азотной кислоты приведена также в [4]. Значение частоты $\tau(\text{OH})$ торсионного перехода $0 \rightarrow 1$ в молекулах азотной кислоты было получено в [5, 6] методом ИК-спектроскопии. Для расчетов использованы данные работы [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Если к молекулам азотной кислоты применить модель полужесткой молекулы, когда молекула состоит из жесткого волчка, совершающего заторможенное внутреннее вращение (торсионные колебания) относительно жесткого остова, то ПФВВ $V(\alpha)$ будет только функцией угла α и одномерное волновое уравнение Шредингера для внутреннего вращения будет иметь вид:

$$F \cdot \frac{d^2\psi(\alpha)}{d\alpha^2} + [E - V(\alpha)] \cdot \psi(\alpha) = 0, \quad (1)$$

где $F = \hbar^2 / (2 \cdot I_{пр})$, E – полная энергия торсионных колебаний. В уравнении (1) предполагается, что $I_{пр}$ не зависит от α . Значение $I_{пр}$ было рассчитано по формулам, приведенным в [7], с использованием геометрии молекул азотной кислоты из работы [3] и оказалось равным $0,8108 \text{ аем} \cdot (\text{Å})^2$. При последующих расчетах предполагалось также, что торсионные колебания не взаимодействуют с другими колебаниями и что значения F одинаковы для торсионных уровней с $\nu=0$ и $\nu=1$, где ν – торсионное квантовое число.

$V(\alpha)$ является периодической функцией угла α , поэтому $V(\alpha)$ можно представить в виде ряда Фурье. Если потребовать, чтобы выполнялось условие $V(0)=0$, т. е. начало отсчета α вести от минимума кривой $V(\alpha)$ и учесть, что остов (NO_2 -группа) обладает осью симметрии второго порядка C_2 , то $V(\alpha)$ можно представить в виде:

$$V(\alpha) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{2} \cdot V_{2k} \cdot (1 - \cos 2k\alpha). \quad (2)$$

Обычно удается получить только частоту $\tau(\text{OH})$ торсионного колебания, соответствующего переходу $\nu=0 \rightarrow \nu=1$. Поэтому в (2) удастся определить только первый член, т. е. в этом случае $V(\alpha)$ имеет вид:

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} \cdot V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha). \quad (3)$$

Подстановкой $2x = 2\alpha + \pi$, $b = \frac{E}{F}$, $s = \frac{V_2}{F}$ уравнение (1) с ПФВВ (3) можно привести к уравнению Матье

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + (b - s \cdot \cos^2 x) \cdot y(x) = 0,$$

решения которого известны и табулированы, например в [8]. С использованием значения частоты $\tau(\text{OH})$ торсионного перехода $0 \rightarrow 1$ из [5] и таблицы [8] было рассчитано значение V_2 , которое оказалось равным 2743 см^{-1} . По этим данным

получена ПФВВ в молекулах азотной кислоты, график которой приведен на рис. 1. На этом рисунке показаны также рассчитанные значения торсионных уравнений энергии $E_0=233,4 \text{ см}^{-1}$, $E_1=689,2 \text{ см}^{-1}$.

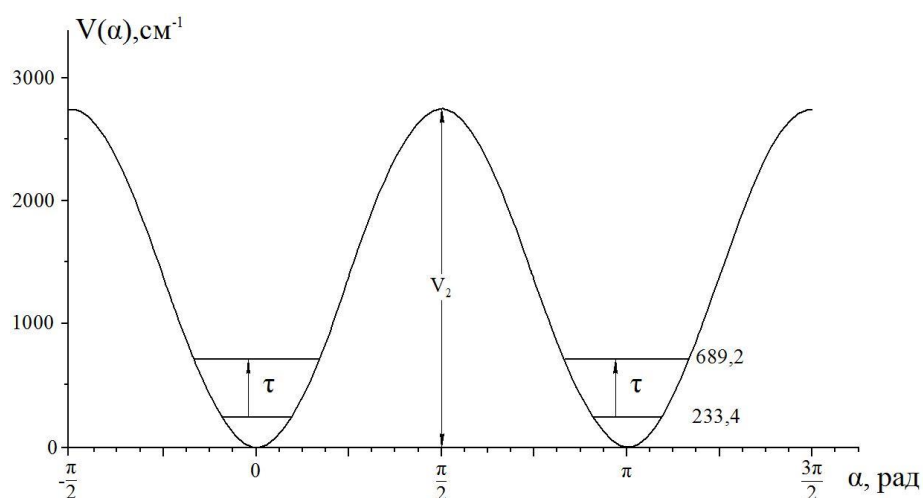


Рис. 1. Потенциальная функция внутреннего вращения в молекулах азотной кислоты

Значение V_2 при относительно высоких барьерах внутреннего вращения можно получить и другим методом. Уравнение (1) с ПФВВ (3) можно привести к виду:

$$\frac{d^2\psi(\alpha)}{d\alpha^2} + (b - s \cdot \sin^2 \alpha) \cdot \psi(\alpha) = 0.$$

Разложим $\sin^2 \alpha$ в ряд по α и сохраним в разложении члены до α^6 включительно. Тогда получим:

$$\frac{d^2\psi(\alpha)}{d\alpha^2} + [b - s \cdot (\alpha^2 - \frac{\alpha^4}{3} + \frac{2\alpha^6}{45})] \cdot \psi(\alpha) = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) можно решить, применив квантовомеханическую теорию возмущений. Тогда с учетом второго порядка теории возмущений для α^4 и первого порядка для α^6 получаются формулы для торсионных уровней энергии, приведенные в [9]. Используя эти формулы и значения $\tau(\text{OH})$ и F , можно определить значение V_2 . Полученное таким методом значение V_2 для молекул азотной кислоты оказалось равным 2742 см^{-1} , что совпадает со значением V_2 , найденным из решения уравнения Матье.

Полученное значение для V_2 несколько отличается от значения $V_2=2432 \text{ см}^{-1}$, найденного в [6] для азотной кислоты, но близко к значению $V_2=2618 \text{ см}^{-1}$ для дейтерированной по гидроксилу азотной кислоты [6]. Меньшее значение V_2 в $\text{O}_2\text{N-OH}$ по сравнению с $\text{O}_2\text{N-OD}$ авторы работы [6] объясняют большим взаимодействием $\tau(\text{OH})$ с другими колебаниями в молекуле $\text{O}_2\text{N-OH}$. По-видимому, этим же можно объяснить меньшее значение V_2 для $\text{O}_2\text{N-OH}$ в [6] по сравнению со

значением V_2 в данной работе, если учесть те исходные допущения, которые были приняты для расчетной модели молекулы. Другой возможной причиной отличия значения V_2 в данной работе и в [6] может быть использование иной методики определения V_2 в [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассчитан приведенный момент инерции $I_{пр}$ молекул азотной кислоты.
2. С использованием значения $I_{пр}$ и частоты $\tau(\text{OH})$ торсионного перехода $0 \rightarrow 1$ определена ПФВВ в молекулах азотной кислоты.

Список литературы

1. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – 510 с.
2. Cox A. P. Microwave spectrum and structure of nitric acid / A. P. Cox, J. M. Riveros // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42, № 9. – P. 3106–3112.
3. Millen D. The microwave spectrum of nitric acid / D. Millen, J. R. Morton / J. Chem. Soc. – 1960. – Apr. – P. 1523–1528.
4. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. / Гиллеспи Р. – М.: Мир, 1975. – С. 137.
5. Mc Graw G. E. Vibrational spectra of isotopic nitric acid / G. E. Mc Graw, D. L. Bernitt, I. C. Hisatsune // J. Chem. Phys. – 1965. – Vol. 42, № 1. – P. 237–244.
6. Veken B. J. van der. Internal rotation in nitric acid / B. J. van der Veken, G. H. Pieters, M. A. Herman [et al.] // J. Mol. Struct. – 1982. – Vol. 80. – P. 467–470.
7. Марголин Л. Н. Вычисление приведенных моментов инерции для внутреннего вращения в симметричных молекулах / Л. Н. Марголин, Ю. А. Пентин, В. И. Тюлин // Опт и спектр. – 1973. – Т. 35, № 5. – С. 824–827.
8. Ince E. L. Tables of elliptic cylinder functions / E. L. Ince // Proc. Roy. Soc., Edinburg. – 1932. – Vol. 52, № 4. – P. 355–423.
9. Canliffe A. V. Analysis of infrared torsional data / A. V. Canliffe // J. Mol. Struct. – 1970. – Vol. 6, № 1. – P. 9–22.

POTENTIAL FUNCTION OF INTERNAL ROTATION IN NITRIC ACID MOLECULE

Sheikh-Zade M.-I.

*Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Russia
E-mail: tospcrimea@gmail.com*

The reduced moment of inertia I_r of nitric acid molecule with the geometrical parameters of these molecule is calculated. During the calculating the potential function of internal rotation a model of a semirigid molecule where the rigid top rotates relative to the rigid core was used. It was also assumed that torsional vibrations do not interact with other vibrations and that the values $F = \hbar^2 / (2 \cdot I_r)$ are the same for torsion levels with $v=0$ and $v=1$, where v is the torsional quantum number. Using the values of the reduced moment of inertia I_r and the torsional transition frequency $0 \rightarrow 1$, the potential function of internal rotation $V(\alpha) = 0,5 \cdot V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha)$ of nitric acid molecules was calculated by two methods: using the solution of the Mathieu equation and using the solution of the one-dimensional

Schrödinger equation for internal rotation using quantum-mechanical perturbation theory. Both methods lead to the same value for V_2 .

Keywords: nitric acid, internal rotation, potential function.

References

1. Internal rotation in molecules, Ed. by Orville-Thomas W. J., 510 p. (Mir, Moscow, 1977). (*in Russ.*).
2. Cox A. P., Riveros J. M., Microwave spectrum and structure of nitric acid, *J. Chem. Phys.*, **42**(9), 3106 (1965).
3. Millen D., Morton J. R., The microwave spectrum of nitric acid, *J. Chem. Soc. Apr.*, 1523 (1960).
4. Gillespie R. J., Molecular geometry, p.137. (Mir, Moscow, 1975). (*in Russ.*).
5. Mc Graw G. E., Bernitt D. L., Hisatsune I. C., Vibrational spectra of isotopic nitric acid, *J. Chem. Phys.*, **42**(1), 237(1965).
6. Veken B. J. van der., Pieters G. H., Herman M. A., Durig J. R., Internal rotation in nitric acid, *J. Mol. Struct.*, **80**, 467 (1982).
7. Margilin L. N., Pentin Yu. A., Tyulin V. I., Calculation of reduced inertia moments for internal rotation in symmetric molecules, *Opt. and Spectr.*, **35**(5), 824 (1973). (*in Russ.*).
8. Ince E. L., Tables of elliptic cylinder functions, *Proc. Roy. Soc., Edinburg.*, **52**(4), 355 (1932).
9. Canliffe A. V., Analysis of infrared torsional data, *J. Mol. Struct.*, **6**(1), 9 (1970).