

УДК 539.194

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ ЭТИЛЕНА

Шейх-Заде М. И.

*ГБОУВО РК «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь,
Республика Крым, Россия
E-mail: ems@kipu-rc.ru*

С использованием геометрических данных молекул этилена рассчитан приведенный момент инерции этилена. В рамках модели полужесткой молекулы с привлечением частоты $\tau(\text{CH}_2)$ торсионного перехода $0 \rightarrow 1$, рассчитана потенциальная функция внутреннего вращения $V(\alpha) = V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha)/2$ молекул этилена и определены значения торсионных уровней энергии E_0 , E_1 двумя методами: из решения уравнения Матье и из решения одномерного уравнения Шредингера для внутреннего вращения с применением квантовомеханической теории возмущений. Данные, полученные двумя методами, практически совпадают между собой.

Ключевые слова: этилен, внутреннее вращение, потенциальная функция.

ВВЕДЕНИЕ

В многоатомных молекулах возможен поворот одной части молекулы относительно другой части молекулы вокруг химической связи между ними. Такое движение называют внутренним вращением в молекуле. Одну часть молекулы называют волчком, другую часть – остовом. Обычно в качестве волчка выбирают более легкую часть, а в качестве остова – более тяжелую. Химическая связь между волчком и остовом может быть σ -связью (как, например, в этане) или π -связью (как, например, в этилене). Взаимодействие атомов, не расположенных вдоль σ -связи, вокруг которой происходит внутреннее вращение, приводит к тому, что внутреннее вращение оказывается не свободным. В этом случае говорят о заторможенном внутреннем вращении. Хотя внутреннее вращение вокруг σ -связи является заторможенным, энергия, необходимая для такого вращения, имеет не очень большую величину. Например, экспериментальное значение барьера внутреннего вращения для этана по данным разных работ находится в интервале от 735 см^{-1} до 1008 см^{-1} [1]. Согласно [2], наиболее точные измерения, основанные на анализе ИК-спектров, дают для высоты барьера внутреннего вращения в этане значение $1024 \pm 9 \text{ см}^{-1}$.

Двойная связь $\text{C}=\text{C}$ представляет собой сочетание σ - и π -связей. Такая связь обладает максимальной прочностью, когда молекула имеет плоскую конфигурацию [3], как, например, в этилене. Это объясняется тем, что при такой конфигурации молекулы, максимально перекрываются p -орбитали обоих атомов углерода. Для поворота в молекуле этилена одной CH_2 -группы относительно другой CH_2 -группы вокруг связи $\text{C}=\text{C}$ требуется уже достаточно большая энергия. Согласно [4], теоретический расчет дает для этилена энергию активации реакции поворота CH_2 -

группы вокруг С=С связи 22040 см^{-1} , а экспериментальное значение этой энергии составляет $14000\text{--}16800\text{ см}^{-1}$ [4]. По данным [2] барьер внутреннего вращения вокруг С=С связи в этилене и других еновых соединениях составляет $1\cdot 10^4\text{--}1,7\cdot 10^4\text{ см}^{-1}$. Неэмпирический (*ab initio*) расчет высоты барьера внутреннего вращения в этилене дает значения от 22280 см^{-1} до 29110 см^{-1} , а экспериментальное значение составляет 22740 см^{-1} (цитируется по [5]). Как видно из приведенных данных, высота барьера внутреннего вращения в этилене оценивается не однозначно и находится в интервале $1\cdot 10^4\text{--}2,9\cdot 10^4\text{ см}^{-1}$.

Целью данной работы было определение потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ), расчет уровней энергии E_0 , E_1 крутильных колебаний и оценка высоты барьера внутреннего вращения в молекулах этилена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для определения ПФВВ необходимо знать приведенный момент инерции I_{np} молекулы и частоту торсионного перехода $0\rightarrow 1$. Значение I_{np} было рассчитано по формуле, приведенной в [6] с использованием геометрических параметров молекулы этилена, которые приведены в [7] и оказалось равным $0,86886\text{ аем}\cdot(\text{\AA})^2$. Полоса, соответствующая торсионным колебаниям CH_2 -группы в ИК-спектре этилена не наблюдается в силу симметрии молекулы. Действительно, расчет интенсивности полосы торсионных колебаний CH_2 -группы этилена, проведенный в работе [8] показал, что интенсивность этой полосы в ИК-спектре равна нулю. Поэтому было использовано расчетное значение частоты торсионных колебаний $\tau(\text{CH}_2) = 1024\text{ см}^{-1}$ этилена, приведенное в [7]. В работах [8, 9] для $\tau(\text{CH}_2)$ этилена были получены расчетные значения 1020 и 1017 см^{-1} соответственно.

Определение ПФВВ проводилось двумя методами: с использованием решения уравнения Матве и решения одномерного уравнения Шредингера для внутреннего вращения с применением квантомеханической теории возмущений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При решении задачи о внутреннем вращении в молекулах этилена были сделаны следующие допущения: 1 – применялась модель полужесткой молекулы, когда жесткий волчок совершает заторможенное внутреннее вращение (торсионные колебания) относительно жесткого остова; 2 – значение вращательной постоянной $F = h^2/(8\pi^2\cdot I_{np})$ не зависит от угла внутреннего вращения α и от торсионного квантового числа v ; 3 – торсионные колебания не взаимодействуют с другими колебаниями молекулы. При этих допущениях ПФВВ будет только функцией угла α и одномерное уравнение Шредингера для внутреннего вращения имеет вид:

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

где E – полная энергия торсионных колебаний. Так как остов и волчок в молекуле этилена обладают осью симметрии второго порядка C_2 , то $V(\alpha)$ можно представить в виде:

$$V(\alpha) = V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha) / 2 \quad (2)$$

В [1, 5] показано, что одночленная ПФВВ (2) весьма удовлетворительно описывает зависимость потенциальной энергии заторможенного внутреннего вращения от угла α для молекул с относительно высоким двукратным барьером. Подстановкой функции (2) в уравнение (1) и заменой $x = \alpha + \pi/2$, $b = E/F$, $s = V_2/F$ можно уравнение (1) привести к уравнению Матье:

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + (b - s \cdot \cos^2 x) \cdot y(x) = 0 \quad (3)$$

Решение уравнения (3) применительно к внутреннему вращению относительно оси симметрии второго порядка дает для каждого торсионного квантового числа ν два подуровня в соответствии со свойствами четности функций Матье для этих подуровней. Используя значение частоты τ (CH_2) = 1024 см^{-1} , значение I_{np} и таблиц [10] собственных значений уравнения Матье, были рассчитаны значения V_2 и торсионных уравнений энергии E_0 , E_1 , которые оказались равными 14038, 517 и 1541 см^{-1} соответственно. Как следует из таблиц [10], расщепление торсионных уровней E_0 , E_1 на подуровни равно нулю с точностью до пяти десятичных знаков, что намного превышает точность измерения волновых чисел в ИК спектрах. Поэтому расщепление торсионных уровней E_0 , E_1 можно не учитывать. По этим данным получена ПФВВ в молекулах этилена, график которой приведен на рис. 1.

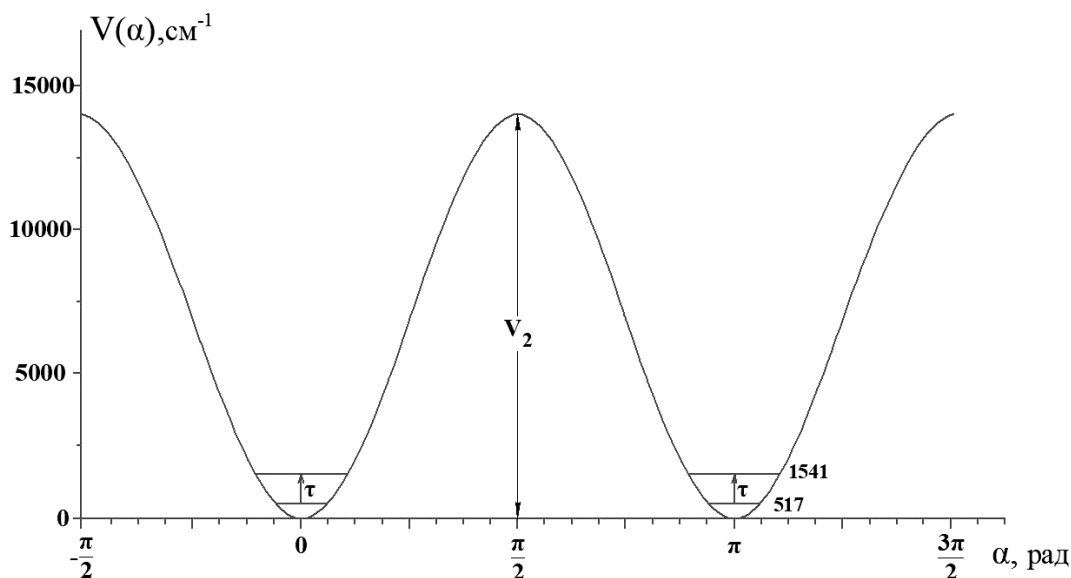


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии $V(\alpha)$ от угла внутреннего вращения α для этилена.

Если барьер внутреннего вращения отсчитывать от дна потенциальной ямы, как это обычно делается [1, 5], то для этилена этот барьер равен 14038 см^{-1} и является весьма высоким. Для сравнения: барьер внутреннего вращения в этане равен 1024 см^{-1} [2], в феноле равен 1143 см^{-1} [1, 5].

В случае относительно высоких барьеров внутреннего вращения значение V_2 можно найти и другим методом. Уравнение (1) с ПФВВ (2) 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 квантово-механическую теорию возмущений [5, 11]. Тогда с учетом второго порядка теории возмущений для α^4 и первого порядка для α^6 , получаются для этилена значения $E_0 = 516,8 \text{ см}^{-1}$, $E_1 = 1540,4 \text{ см}^{-1}$, $V_2 = 14038 \text{ см}^{-1}$, что практически совпадает со значениями этих величин, найденными из решения уравнения Матье.

В работе [12] был предложен метод решения одномерного волнового уравнения Шредингера для внутреннего вращения с ПФВВ вида:

$$V(n, x) = \frac{\hbar^2 m^2}{8 \cdot I} \cdot \left[(n+1) \cdot \xi (1 - \cos mx) + \frac{1}{8} \cdot \xi^2 (1 - \cos 2mx) \right],$$

где x – угол внутреннего вращения, m – кратность барьера внутреннего вращения, I – момент инерции волчка относительно оси внутреннего вращения, n, ξ – положительные целые числа. Для этилена в [12] были получены значения $E_0 = 412,5 \text{ см}^{-1}$, $E_1 = 1237,5 \text{ см}^{-1}$. При этом высота потенциального барьера составляла 4209 см^{-1} . Эти данные заметно отличаются от значений E_0, E_1, V_2 , полученных в настоящей работе.

Тот факт, что значения E_0, E_1, V_2 , полученные в настоящей работе двумя независимыми методами, практически совпадают между собой, а значение барьера внутреннего вращения в этилене согласуется с экспериментальным значением энергии активации реакции поворота CH_2 – группы вокруг связи $\text{C}=\text{C}$, полученным из термодинамических данных [4], позволяет считать, что полученные в настоящей работе данные являются достоверными в рамках использованной полужесткой модели молекулы и принятых исходных допущений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Рассчитан приведенный момент инерции молекул этилена.
2. Получена ПФВВ, рассчитаны значения торсионных уровней энергии E_0 , E_1 , найдено значение высоты барьера внутреннего вращения этилена.

Список литературы

1. Финч А. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии / А. Финч, П. Гейтс, К. Редклиф [и др.]. – М.: Мир, 1973. – 284 с.
2. Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул / В. Г. Дашевский. – М.: Химия, 1982. – С. 14–50.
3. Петров А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – М.: ВШ, 1965. – С. 30–31.
4. Волькенштейн М. В. Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – М.: ГИТТЛ, 1949. – Т.2. – С. 310–357.
5. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – 510 с.
6. 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.
7. Свердлов Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Конвер, Е. П. Крайнов. – М.: Наука, 1970. – С. 218–224.
8. Дементьев В. А. Моделирование колебательных состояний молекул / В. А. Дементьев. – Саарбрюккен: Palmarium Academic Publishing, 2012. – 448 с.
9. Волькенштейн М. В. Колебания молекул / М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. – [2-е изд.]. – М.: Наука, 1972. – С. 416–424.
10. Goldstein S. Mathieu functions / S. Goldstein // Trans. Cambr. Phil. Soc. – 1927. – Т.23, №11. – P. 303–336.
11. Cunliffe A. V. Analysis of infrared torsional data / A. V. Cunliffe // J. Mol. Struct. – 1970. – Vol.6, №1. – P. 9–22.
12. Razavy M. A Potential model for torsional vibrations of molecules / M. Razavy // Phys. Lett. – 1981. – Vol. 82A, №1. – P. 7–9.

INTERNAL ROTATION IN ETHYLENE MOLECULES

Sheikh-Zade M.-I.

*Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: ems@kipu-rc.ru*

Using the geometrical data of ethylene molecules, the reduced moment of inertia of ethylene with respect to the axis of internal rotation, coinciding with the C=C bond, is calculated. In solving the problem of internal rotation in ethylene, the following assumption were made: 1 – a semi-rigid molecule model was used, when a rigid top performs a retarded internal rotation relative to a rigid framework; 2 – the value of the rotational constant $F = h^2/(8\pi^2 \cdot I_{np})$ does not depend on the angle of internal rotation α and on the torsional quantum number v ; 3 – torsional vibrations do not interact with other vibrations of the molecule. With these assumptions and using the calculated frequency of the torsional transition $0 \rightarrow 1$, the potential function of the internal rotation

$V(\alpha) = V_2 \cdot (1 - \cos 2\alpha)/2$ for ethylene and the values of the torsional energy levels E_0 and E_1 were calculated by two methods: from solving the Mathieu equation and from solving the one-dimensional Schrödinger equation for internal rotation using quantum mechanical perturbation theory. The values of V_2 , E_0 , E_1 , obtained by two methods, practically coincide with each other.

It is shown that the splitting of the torsional energy levels E_0 and E_1 into sublevels is zero to five decimal places. Obtained value of the height of the barrier of internal rotation in ethylene.

Keywords: ethylene, internal rotation, potential function.

References

1. Finch A., Gates P. N., Radcliffe K., Dickson F. N., Bentley F. F., Chemical applications of far infrared spectroscopy, 284 p. (Mir, Moscow, 1973). (in Russ.).
2. Dashevskii V. G., Conformational analysis of organic molecules, P. 14. (Chemistry, Moscow, 1982). (in Russ.).
3. Petrov A. A., Bal'yan H. V., Troshhenko A. T., Organic chemistry, P. 30. (Higher school, Moscow, 1965). (in Russ.).
4. Vol'kenshtejn M. V., El'yashevich M. A., Stepanov B. I., Vibrations of molecules, 2, P. 310. (GITTL, Moscow, 1949). (in Russ.).
5. Internal rotation in molecules, Ed. By Orville –Thomas W.-J., 510 p. (Mir, Moscow, 1977). (in Russ.).
6. Margolin L. N., Pentin Yu. F., Tyulin V. I., Calculation of reduced moments of inertia for internal rotation in symmetric molecules, *Opt. and Spectr.*, **35** (5), 824 (1973). (in Russ.).
7. Sverdlov L. M., Kovner M. A., Krajnov E. P., Vibrational spectra of polyatomic molecules, P. 218. (Nauka, Moscow, 1970). (in Russ.).
8. Dement'ev V. A., Modeling of vibrational states of molecules, 448 p. (Palmarium Academic Publishing, Saarbruecken, 2012). (in Russ.).
9. Vol'kenshtejn M. V., Gribov L. A., El'yashevich M. A., Stepanov B. I., Vibrations of molecules, 2 ed., P. 416. (Nauka, Moscow, 1972). (in Russ.).
10. Goldstein S., Mathieu functions, *Trans. Cambr. Phil. Soc.*, **23** (11), 303 (1927).
11. Cunliffe A. V. Analysis of infrared torsional data, *J. Mol. Struct.*, **6** (1), 9 (1970).
12. Razavy M. A Potential model for torsional vibrations of molecules, *Phys, Lett.*, **82A** (1), 7 (1981).