

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФУНКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОНОФТОРАЛКАНОВ И ИХ РАДИКАЛОВ

А.В. Котомкин^{1,2}, А.Н. Белов¹, Ю.Д. Орлов¹

¹Тверской государственной университет, г. Тверь

²Тверской государственной медицинский университет
Минздрава России, г. Тверь

Рассчитаны и аппроксимированы рядами Фурье 28 структурных функций внутреннего вращения вокруг С-С связей в молекулах $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и в их радикалах $\text{FC}\cdot\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $1 \leq n \leq 4$. Рассчитаны торсионные энергетические уровни.

Ключевые слова: структурная функция, торсионное уравнение Шрёдингера, аппроксимация тригонометрическим рядом, торсионные уровни энергии.

Изучение взаимосвязи «структура-свойство» является важнейшей задачей современной физической химии. Значительное место в прогнозировании термодинамических свойств занимает учет вращательных степеней свободы молекулы. В рамках модельных приближений молекулы с одним волчком, три степени свободы описывают вращение в целом, а четвертая – внутреннее вращение. Пренебрегая вкладом кинетической энергии вращения в целом и перекрестными членами взаимодействия с другими видами движения [1-3], получаем гамильтониан в виде [4]

$$H = \frac{p^2}{2I_{np}} + V(\alpha) \quad (1)$$

где p - угловой момент вращения волчка относительно остова, I_{np} - приведенный момент инерции, $V(\alpha)$ - потенциальная энергия внутреннего вращения, зависящая от торсионного угла α . Многочисленные эксперименты показали периодический характер гамильтониана (1). В квантовой теории для волчков с порядком симметрии более или равном трем, внутреннее вращение описывается торсионным уравнением Шрёдингера

$$\left(-F \frac{d^2}{d\alpha^2} + V(\alpha) \right) \Psi = E\Psi, \quad (2)$$

где $F = \frac{h^2}{8\pi^2 I_{np}}$ - структурная функция, $\Psi(\alpha)$ - волновая функция. При этом, структурную функцию можно считать константой, которую можно определить по методу Питцера [1-3], рассчитав главные моменты

инерции для получения значения I_{np} . Для простейшего случая волчка с N -кратным симметричным барьером, потенциальная энергия записывается в виде

$$V = \frac{V_N}{N} (1 - \cos(N\alpha)) \quad (3)$$

При этом (2) с помощью соответствующих подстановок [4] сводится к уравнению Матье.

В случае симметрии второго порядка, или вообще ассиметричного волчка, приведенный момент инерции становится зависимым от торсионного угла, а структурная функция перестает быть константой. Появление зависимости $F=F(\alpha)$ существенно усложняет выражение для кинетической энергии, приводя (2) к виду

$$\left(-\frac{d}{d\alpha} F(\alpha) \frac{d}{d\alpha} + V(\alpha)\right) \Psi = E\Psi \quad (4)$$

Симметрия структурной функции для ряда молекул с несложным внутренним строением позволило представить структурную функцию [5-8] в виде разложения в тригонометрический ряд

$$F = F_0 + \sum_m F_m \cos(km\alpha) \quad (5)$$

В [9] указано, что для высоких барьеров, волновая функция Ψ из уравнения (4) локализована внутри потенциальных ям, соответствующих набору определенных значений торсионных углов α . Это позволяет разложить структурную функцию F в ряд по степеням α в небольшой окрестности этих углов.

Ряд молекул со сложным внутренним строением обладают несимметричной потенциальной функцией $V=V(\alpha)$ с несколькими потенциальными ямами различной глубины. В этом случае решение (4) становится возможным лишь численными методами. Оптимизацию геометрии выполняют с помощью квантовомеханических расчетов, получая набор точек для $V=V(\alpha)$ и $F=F(\alpha)$, для которых затем производят аппроксимацию тригонометрическими рядами, для несимметричного случая принимающих вид

$$V = V_0 + \sum_{m_1} v'_{m_1} \sin(m_1\alpha) + \sum_{m_2} v''_{m_2} \cos(m_1\alpha) \quad (6.1)$$

$$F = F_0 + \sum_{m_1} f'_{m_1} \sin(m_1\alpha) + \sum_{m_2} f''_{m_2} \cos(m_1\alpha) \quad (6.2)$$

В [10, 11] рассмотрено внутреннее вращение для молекул 1-монофторалканов $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ и в их радикалах вида $\text{FC}\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где $1 \leq n \leq 4$. Получены потенциальные функции внутреннего вращения. Также для потенциальной функции была получена аппроксимация рядами (6.1) (в симметричном случае синусоидальные гармоники отсутствовали) и проведен анализ величин барьеров для гош- и транс-

конформаций. Однако, требуемые для численного решения (4) структурные функции получены не были. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

Поиск равновесных состояний для каждого вращения соединений осуществлялся методом ВЗЛР в базисе 6-311++g (3df, 3pd) 6d 10f в программе GAUSSIAN 03 [12] с шагом двугранного угла $\Delta\alpha$. Используя полученный массив данных, методом Питцера [1-3] для соединений, рассмотренных в [10, 11], были получены соответствующие массивы точек $\{\varphi_i, F_i\}$. Методом наименьших квадратов табличные значения $F(\alpha)$ были аппроксимированы рядом (6.2). Количество членов разложения определялось величиной невязки $\Delta \leq 0,005 \text{ см}^{-1}$:

$$\Delta = \sqrt{\frac{(\sum_{i=1}^n F(\varphi_i) - F(\varphi_i)_{approx})^2}{n}} \quad (7)$$

Значения коэффициентов разложения функций $F(\varphi)$ для всех изученных вращений, а также величины рассчитанных невязок Δ приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Значения коэффициентов $F(\varphi)$ рядов (6.2), (5) при $k=3$ и невязок Δ для вращений волчков FCH_2 - и CH_3 -, в см^{-1}

	Δ	f_0'	f_1'	f_2'	f_3'	f_4'	f_5'	f_6'
$\text{FCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	0,001	1,851	-	0,255	0,170	0,051	0,017	0,003
$\text{FCH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$	0,001	1,611	-	0,168	0,106	0,028	0,010	0,001
$\text{FCH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$	0,000	1,255	-	0,238	0,131	0,039	0,013	0,003
$\text{FCH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11}$	0,001	1,159	-	0,172	0,091	0,024	0,008	0,001
	Δ	f_0'	f_3'	f_6'	f_9'	f_{12}'	f_{15}'	f_{18}'
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-CH}_3$	0,001	5,691	0,000	0,001	0,023	0,001	0,000	0,000
$\text{FC}_3\text{H}_6\text{-CH}_3$	0,002	5,823	0,000	0,001	0,024	0,001	0,000	0,001
$\text{FC}_4\text{H}_8\text{-CH}_3$	0,001	5,613	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,001
$\text{FC}_5\text{H}_{10}\text{-CH}_3$	0,001	5,661	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,001
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-CH}_3$	0,001	5,701	-	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
$\text{FC}^*\text{HC}_2\text{H}_4\text{-CH}_3$	0,003	5,868	-	0,023	0,001	0,000	0,000	0,000
$\text{FC}^*\text{HC}_3\text{H}_6\text{-CH}_3$	0,001	5,633	-	0,023	0,001	0,000	0,000	0,000
$\text{FC}^*\text{HC}_4\text{H}_8\text{-CH}_3$	0,001	5,678	-	0,023	0,001	0,000	0,000	0,000

Таблица 2

Значения коэффициентов $G(\varphi)$ ряда (6.2) и невязок Δ , в см^{-1} .

	Δ	f_0	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	f'_1	f'_2	f'_3	f'_4
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	0,002	1,055	-0,069	0,088	-0,005	-0,007	0,000	0,002	-0,030	0,105	-0,031	0,008
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7$	0,002	1,123	-0,007	0,021	-0,005	0,002	-0,001	-0,001	0,089	-0,019	0,007	0,005
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_9$	0,001	0,604	-0,101	0,079	-0,008	-0,004	0,000	0,001	-0,035	0,083	-0,028	0,011
$\text{FC}_3\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_5$	0,003	0,909	-0,057	0,085	-0,004	-0,004	-0,001	0,001	-0,020	0,094	-0,021	0,007
$\text{FC}_3\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_7$	0,004	0,978	-0,042	0,024	-0,006	0,004	-0,001	-0,002	0,102	-0,027	0,008	0,004
$\text{FC}_4\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_5$	0,001	0,882	-0,131	0,085	-0,018	0,004	-0,002	0,001	-0,037	0,038	-0,013	0,003
$\text{FC}^*\text{H-C}_2\text{H}_5$	0,001	2,255	-0,380	0,251	-0,083	0,026	-0,005	0,002	-0,032	0,036	-0,019	0,006
$\text{FC}^*\text{H-C}_3\text{H}_7$	0,001	1,920	-0,247	0,139	-0,040	0,011	-0,001	0,001	-0,025	0,021	-0,008	0,002
$\text{FC}^*\text{H-C}_4\text{H}_9$	0,001	1,532	-0,323	0,176	-0,055	0,016	-0,003	0,002	-0,025	0,022	-0,011	0,003
$\text{FC}^*\text{H-C}_5\text{H}_{11}$	0,001	1,400	-0,232	0,117	-0,034	0,008	0,000	0,001	-0,019	0,015	-0,006	0,002
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	0,001	1,086	-0,108	0,090	-0,003	-0,006	0,000	0,001	0,054	-0,115	0,035	-0,007
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$	0,002	0,929	-0,087	0,083	-0,003	-0,004	-0,001	0,001	-0,039	0,102	-0,025	0,006
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$	0,002	0,619	-0,122	0,079	-0,007	-0,004	0,002	0,000	-0,050	0,090	-0,033	0,011
$\text{FC}^*\text{HC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	0,003	1,161	-0,022	0,024	-0,004	0,001	-0,001	-0,001	0,106	-0,030	0,011	0,007
$\text{FC}^*\text{HC}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7$	0,004	1,007	-0,060	0,028	-0,005	0,003	-0,001	-0,003	0,118	-0,037	0,011	0,005
$\text{FC}^*\text{HC}_3\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_5$	0,001	0,903	-0,152	0,089	-0,019	0,003	-0,002	0,001	-0,046	0,040	-0,015	0,003

На примере вращения волчка $-\text{CH}_3$ в $\text{FC}^*\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ рассмотрим применимость замены аппроксимации $F(\varphi)$ константой.

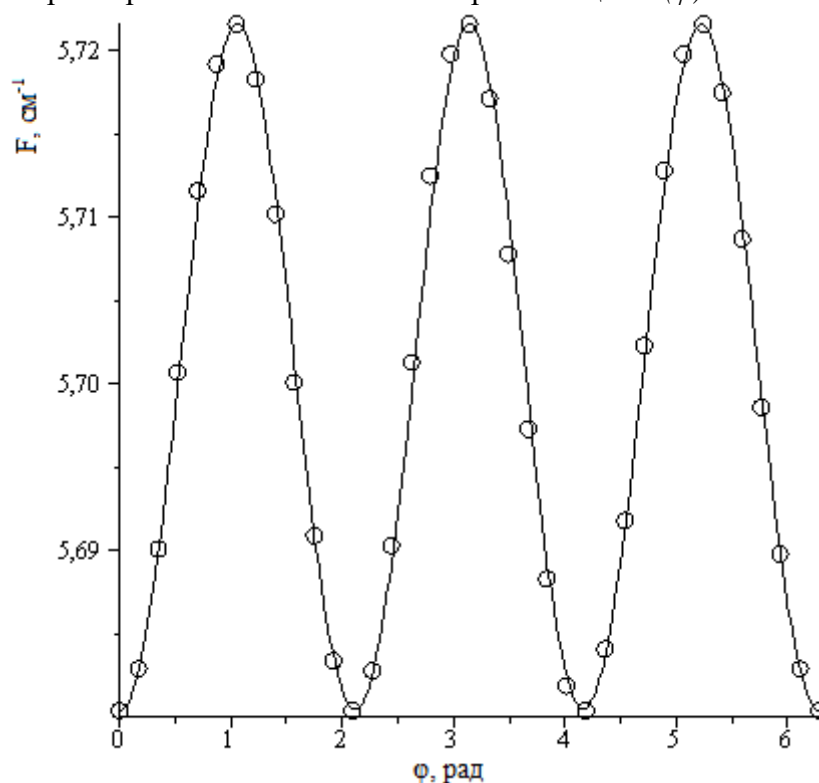


Рис. 1. Аппроксимация структурной функции $F(\varphi)$ вращения волчка $-\text{CH}_3$ в $\text{FC}^*\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

Из таблицы 1 видно, что значения коэффициентов при соответствующих гармониках достаточно малы, а саму функцию F можно с допустимым приближением считать константой, определяемой как

$$F = \frac{F_{min} + F_{max}}{2}, \quad (8)$$

где F_{min} и F_{max} максимальные и минимальные значения структурной функции. Так для случая внутреннего вращения $\text{FC}^*\text{H}(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$ значение F из (8) составит $\approx 5.7 \text{ cm}^{-1}$.

Полученное из (8) значение константы структурной функции и ее аппроксимация были использованы для численного решения торсионного уравнения в виде (2) и (4) соответственно. В таблице 3 приведены вычисленные значения энергий переходов между нижними уровнями для указанных двух решений.

Таблица 3.

Энергия переходов для двух численных решений торсионного уравнения Шрёдингера, в см⁻¹

переход	$F=const$	Аппроксимация $F(5)$
1 trans→0 trans	206.4	206.1
2 trans→0 trans	400.5	399.9
1 gauche→0 gauche	207.6	207.4
2 gauche→0 gauche	402.7	402.3

Сравнение энергий переходов, приведенных в таблице 3, показывает, что имеющаяся разница как правило несущественна.

Отметим, что вариационный предел [13] достигается в обоих случаях одинаково. Это означает, что размер матрицы гамильтониана для вычисления с заданной точностью требуемого уровня энергии остается практически одинаковым в обоих случаях. Однако, в случае использования ряда (5) для вычисления элемента матрицы гамильтониана требуется гораздо больше операций, чем в случае (8).

Список литературы

1. Kenneth S. Pitzer and William D. Gwinn // J. Chem. Phys. 1942. V. 10, P. 428.
2. Kenneth S. Pitzer // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. P. 239.
3. Kilpatrick J.E., Pitzer K.S. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 1064
4. Орвилл-Томас У.Д., Риддел Ф.Д., Смит Ч.Ф. и др. Внутреннее вращение молекул. М.: Мир, 1977. - 510 с.
5. Quade C.R., Lin C.C. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38, P. 540.
6. Quade C.R. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1073.
7. Hunt R.H., Leacock R.A., Peters C.W., Necht K.T. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 1931.
8. Hunt R.H., Leacock R.A. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45, p. 3141.
9. Cunliffe A.V. // J. Mol. Struct. 1970. N 6, p. 9.
10. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т 17. № 24. С. 36-39.
11. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Вестник казанского технологического университета. 2016. Т.19. №20. С. 20–23
12. Frisch M.J., Trucks G.W. at all. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
13. Belov A N, Turovtsev V V, Fedina Yu.A and Yu D Orlov // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. № 1658. P. 012003

Об авторах:

БЕЛОВ Александр Николаевич – старший преподаватель кафедры общей физики, Тверской государственной университет, e-mail: ebelov.an@tversu.ru

КОТОМКИН Алексей Викторович – ассистент кафедры общей физики, Тверской государственной университет, ассистент кафедры физики, математики и медицинской информатики, Тверской государственной медицинский университет Минздрава России, *e-mail*: kotomkin.av@tversu.ru

ОРЛОВ Юрий Дмитриевич – профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей физики, Тверской государственной университет, *e-mail*: Yurij.Orlov@tversu.ru.

STUDY OF THE STRUCTURAL FUNCTION OF INTERNAL ROTATIONS IN MOLECULES MONOFLUORINEALKANES AND HIS RADICALS

A.V. Kotomkin^{1,2}, A.N. Belov¹, Yu.D. Orlov¹

¹Tver State University, Tver

²Tver State Medical University, Tver

28 structural functions of the internal rotations around the C-C bonds in molecules 1-mono fluorine alkanes $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ and his radicals $\text{FC}\cdot\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, where $1 \leq n \leq 4$, were obtained and approximated by Fourier series. Torsion energy levels were calculated.

Key word: structural function, Schrodinger torsion equation, approximation by trigonometric series, torsion energy levels.