

科学技术简报和经验交流

乙腈及其同系分子的力常数与振动频率的计算*

徐 積 仁

CH₃CN 系分子的振动频率是很多研究工作者所关心的问题^[1,2]。近年来,基于分子转动结构的红外光谱研究^[3,4,5],对于分子振动基频有了进一步实验的论证,并且其取代物的振动光谱也有报导^[6]。但不同作者对于一些基频的位置,特别是对 $\nu_6(E)$, $\nu_7(E)$, 还缺少完全一致的認識。例如,在工作[7,3]中把 CH₃CN 的 $\nu_6(E)$ 确定为 1413 cm⁻¹。而工作[4,5]则确定为 1455 cm⁻¹ 处。属于 CH₃CN 的 $\nu_7(E)$,在工作[3,4]中确定于 1050 cm⁻¹ 处,而液态联合散射光谱测得的结果为 1124 cm⁻¹^[2]。对 CH₃NC 的 $\nu_7(E)$,工作[4,5]都认为应在 1130 cm⁻¹ 处,而液态联合散射的报导则在 1041 cm⁻¹^[2]。

Crawford 和 Brinkley 曾经利用乙烷, HCN, 分子的力常数,计算过 CH₃CN 的振动频率^[8]。但计算的精确度仍不够高。并且,某些基频,例如属于 $\nu_6(E)$ 的振动,还只能与液相的频率相比较。因此,他们的理论结果,仍然未能全部解决实验的分歧。此外,关于异腈基甲烷中 N≡C 基团的力常数,也是值得注意的问题。基于以上的考虑,我们重新计算了 CH₃CN 分子的力常数与振动频率,也计算了 CD₃CN、CH₃NC,以作比较。

CH₃CN 分子具有点群 C_{3v} 对称,它们的振动坐标表象是 4A₁ + 4E。全部振动频率都能在红外与联合散射光谱中出现。计算中采用了建立 G、F 矩阵的方法^[9,10]。得出久期行列式后,采用了相继对角线化的方法求得频率,有些结果还进行了直接展开,以作比较。属于 CH₃CN 系分子在价力场中的准弹性力常数中的 K_{CH}、K_a、h_a、a_a 及 l_a 是直接取自甲烷的数据,其他一些是利用相继近似法求得,它们的数值列于表 1。

乙腈及异腈基甲烷的几何参量是根据近代微波测量的数据^[11]。频率计算的结果列于表 2。从表 2 中可以看出,本项工作所得频率的精确度完全可以与实验相比较,说明理论与实验很好地一致。计算的误差由工作[8]的 2% 降低到本工作的 0.5% 以下。

从计算的结果看来,可以认为,属于 CH₃CN 的 $\nu_6(E)$,其基频的位置应在 1455 cm⁻¹ 处比较恰当,而不在 1413 cm⁻¹ 处,因为我们与工作[8]的计算结果都支持这种设想。并且液态联合散射的数值是 1440 cm⁻¹。属于乙腈的 $\nu_7(E)$ 的联合散射频率 1124 cm⁻¹ 的存在,是值得怀疑的,因为其强度很弱(0,0)^[1,2],而且未见重复^[6]。从计算的结果与红外测得的频率,都说明其实际位置应在 1050 cm⁻¹ 附近。而属于 CH₃NC 的 $\nu_7(E)$ 的红外与液态联合散射频率相差较大,看来在气态可能是发生了费米共振的相互作用。因为计算值 $\nu_7(E) = 1052 \text{ cm}^{-1}$ 是与气态红外频率 $4\nu_8 = 4 \times 263 \text{ cm}^{-1} = 1052 \text{ cm}^{-1} (A_1 + 2E)$

* 1961年11月16日收到。

表 1 (单位: $K \times 10^6 \text{cm}^{-2}$)

$K_{\text{CN}} = 28.00$ ($-\text{C} \equiv \text{N}$)	$H_{\beta} = 0.30$ ($\text{C} \equiv \text{N}, \text{C}-\text{C}$)
$K_{\text{NC}} = 26.10$ ($-\text{N} \equiv \text{C}$)	$h_{\alpha} = 0.05$ ($\text{C}-\text{H}, \text{C}-\text{H}$)
$K_{\text{CC}} = 7.90$ ($\text{C}-\text{C}$)	$A_{\beta} = 0.43$ ($\text{C}-\text{C}, \text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{C}$)
$K'_{\text{CN}} = 8.25$ ($\geq \text{C}-\text{N} \equiv$)	$a_{\alpha} \cong a_{\beta} = 0.35$ ($\text{C}-\text{H}, \text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{H}$)
$K_{\text{CH}} = 8.34$ ($\text{C}-\text{H}$)	$(\text{C}-\text{H}, \text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{C})$
$K_{\alpha} = 0.71$ ($\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{H}$)	$l_{\alpha} \cong l_{\beta} \cong l_{\alpha\beta} = -0.035$
$K_{\beta} = 0.97$ ($\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{C}$)	$(\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{H}, \text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{H})$
$(\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{N})$	$(\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{C}, \text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{C})$
$K_{\delta} = 0.405$ ($\text{C}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}} \equiv \text{N}$)	$(\text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{H}, \text{H}-\overset{\curvearrowright}{\text{C}}-\text{C})$
$K'_{\delta} = 0.227$ ($\text{C}-\overset{\curvearrowright}{\text{N}} \equiv \text{C}$)	

表 2

	CH_3CN (cm^{-1})					CD_3CN (cm^{-1})			CH_3NC (cm^{-1})			
	计 算		观 测			计 算	观 测		计 算	观 测		
A_1	本工作	[8]	[4]	[3]	Raman [2] 液态	本工作	[6]	Raman [6] 液态	本工作	[4]	[5]	Raman [2] 液态
$\nu_1(\nu_q)$	2944	2905	2965	2954	2942	2127	{2137 2126 2117}	2112	2949	2966	2966	2951
$\nu_2(\nu_{\text{C} \equiv \text{N}})$	2262	2251	2267	2267	2249	2269	{2289 2279 2270}	2258	2168	2166	2166	2161
$\nu_3(\nu_{\alpha(-)})$	1397	1396	1400	1388	1376	1127	1115	1103	1398	1410	1429	1414
$\nu_4(\nu_{\text{CC}})$	915	902	919	919	918	832	{854 833 820}	834	940	945	945	928
E												
$\nu_5(\nu_q)$	3023	3022	3009	3010	2999	2261	2270	2258	3023	3014	3014	3002
$\nu_6(\nu_{\alpha})$	1466	1475	1454 1455 ^[5]	1413	1440	1060	1052	1041	1464	1459	1467	1456
$\nu_7(\nu_{\beta})$	1054	1036	1041	{1059 1042}	? 1124	849	850	—	1052	1130	1129	1041
$\nu_8(\nu_{\delta})$	359	378	361		380	338	335	348	263		263	290

相重合。因而实验上观测到 1130cm^{-1} 。而在液相, 由于分子之间的相互作用, 共振取消, 因而观测到 1041cm^{-1} 。同时从表 2 的实际频率对比中也可以看到, 由液态的联合散射到蒸气态的红外光谱, 只能期待不大的频率位移。

关于异腈基甲烷的分子结构一直是引人兴趣的。因为有关 $\text{—N}\equiv\text{C}$ 化学键的结构是违反了通常化学价的理论。从电子衍射与微波测量都表明 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 与 $\text{—N}\equiv\text{C}$ 具有近乎相等的键长, 在本项工作的计算中指出其准弹性力常数也近乎相同, $K_{\text{C}\equiv\text{N}} = 28.00 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, $K_{\text{N}\equiv\text{C}} = 26.10 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 。这样, 我们的结果支持了近代化学上所认为的 $\text{—N}\equiv\text{C}$ 具有三价化学键结构的理论。

在表 2 中同时列举了 Crawford 和 Brinkley^[8] 对 CH_3CN 所计算的结果, 以资比较。本项工作结果获得改进的主要原因是因为: i) 我们采用了 CH_3CN 的近代几何参量。同时, 这些参数的不同也会引起相应力常数的改变。例如: $K_{\text{CC}} = 7.90 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 而不是 $7.02 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ (后一数值为^[8]的结果, 下同); ii) CH_3CN 的力场应更接近甲烷。因为在零级近似中, $\text{C}\equiv\text{N}$ 基团可当作一个质点, 它与 CH_3 基团之间的相互作用, 显然不同于两个 CH_3 基团之间的相互作用。因此 $K_{\text{CH}} = 8.34 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 而不是乙烷的 $8.08 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$; iii) 属于 CN 基团的 $\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$ 力常数, 应当符合于气态数值。因此, $K_\delta = 0.405 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$, 而不是 $0.454 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$; iv) 从一个分子到另一个相类似的分子, 相应的力场应有不大的改变。计算中考虑了尽可能多的相互作用项, 并且引进了 CD_3CN 的实验频率, 以作比较。

参 考 文 献

- [1] Herzberg, G., "Infrared and Raman Spectra" (1945), pp. 332—334.
- [2] Кольрауш, К., "Спектры комбинационного рассеяния" (俄译本) (1952) pp. 141—143.
- [3] Venkateswarlu, P., *J. Chem. Phys.*, **19** (1951), 293.
- [4] Thompson, H. W. and Williams, R. L., *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952), 502.
- [5] Williams, R. L., *J. Chem. Phys.*, **25** (1956), 656.
- [6] Evans, J. C. and Berstein, J. C., *Canad. J. Chem.*, **33** (1955), 1746.
- [7] Linnett, J. W., *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 91.
- [8] Crawford, B. L. and Brinkley, S. R. Jr., *J. Chem. Phys.*, **9** (1941), 69.
- [9] Wilson, E. B. Jr., Decius, J. C. and Cross, P. C.: "Molecular vibration" (1955).
- [10] Волькенштейн, М. В., Ельяшевич, М. А., Степанов, Б. И. "Колебания молекул", том 1, (1949).
- [11] Kessler, W., Ring, H., Trambarulo, R. and Gordy, W., *Phys. Rev.*, **79** (1950) 54.