

ния $d/P=0,25$ зависят как от состава матрицы, так и от природы и концентрации хиральной добавки.

Исследование динамических характеристик твист-индикаторных ячеек показало, что время релаксации возрастает монотонно, а время реакции — более резко с увеличением отношения d/P .

Таким образом, полученные результаты позволяют наметить пути целенаправленного влияния на пороговые и динамические характеристики твист-индикаторных ячеек не только подбором нематической матрицы и хиральной добавки, но и изменением концентрации оптически активной добавки (шага спиральной структуры) и толщины жидкокристаллического слоя.

Список литературы

1. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., 1978. С. 384.
2. Raynes E. P. // *Electronic Lett.* 1974. V. 10. P. 141.
3. Береснев Г. А., Блинов Л. М., Гребенкин М. Ф., Цветков В. А. // *Кристаллография.* 1983. Т. 28. С. 129.
4. Акопян Р. С., Зельдович Б. Я. // *ЖЭТФ.* 1982. Т. 82. С. 2137.
5. Morimoto K., Ohtsuka T., Murakami Y. et. al. // *Nat. Tech. Rep.* 1976. V. 62. P. 213.
6. Takahachi Y., Uchida T., Wada M. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1981. V. 22. P. 171.

Поступила в редакцию 04.11.86.

УДК 535.338.42

Г. А. ПИЦЕВИЧ, В. И. ГОГОЛИНСКИЙ, Д. И. САГАЙДАК,
В. Л. АНТОНОВСКИЙ, И. П. ЗЯТЬКОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПЕРОКСИБЕНЗОАТА

В настоящее время весьма актуальна задача спектральной идентификации органических пероксидов в реакционных средах, а также определение корреляций между спектральными и химико-технологическими характеристиками. Такие данные для пероксиэфиров практически отсутствуют. Пероксиды этого класса широко применяются в качестве инициаторов высокотемпературной реакции полимеризации. В нашей работе получены колебательные спектры пероксибензоата $(\text{CH}_3)_3\text{COOCPh}$ (I)



и предложена их интерпретация (см. таблицу).

ИК спектры поглощения соединения I регистрировались на приборе Spesord-75IR при спектральной ширине щели 3 см^{-1} . Образец представлял собой чистое вещество в тонком слое между окошками KBr. Спектры КР регистрировались на приборе Spex-Ramalog при спектральной ширине щели 2 см^{-1} в режиме постоянного тока. Возбуждение проводилось аргоновым лазером на частоте 19435 см^{-1} при мощности 0,1 Вт. Значения частот и точность поляризационных измерений контролировались по CCl_4 .

Молекула пероксибензоата несимметрична, но содержит фрагменты, обладающие локальной симметрией, -трет-бутильную группу и бензольное кольцо с карбонильной группой. Симметрия фрагмента $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ принадлежит точечной группе C_{3v} , однако второй атом кислорода, расположенный вне оси третьего порядка, приводит к ее искажению. Согласно [1], угол $\text{O}-\text{C}-\text{C}$, образованный $\text{C}-\text{CH}_3$ связью, находящейся в транс-положении по отношению к пероксидной связи, оказывается значительно меньше двух других $\text{O}-\text{C}-\text{C}$ углов, поэтому симметрия трет-бутильного фрагмента понижается до C_s .

Симметрию C_s можно также приписать фрагменту $\text{Ph}-\text{C}-\text{O}-\text{O}$,



Интерпретация колебательных спектров пероксибензоата

Номер колебания по Вильсону	Симметрия C_{2v}	Симметрия C_s	Отнесение	СКР			ИКС	
				$\nu, \text{см}^{-1}$	I	ρ	$\nu, \text{см}^{-1}$	I
—	—	A'	τ_{CH_3}	151	4	—	—	—
16б	B_2	A''	Ph	178	6	—	—	—
—	—	A'	δ_{COO}	252	15	0,3	—	—
15	B_1	A'	Ph	308	3	0,5	—	—
—	—	A'	δ_{OCC}	360	1	0,5	—	—
—	—	A'	δ_{OCC}	377	2	0,4	—	—
16а	A_2	A''	Ph	424	5	0,1	—	—
6а	A_1	A'	Ph	479	3	0,1	476	6
—	—	A'	δ_{CCC}	561	7	0,2	—	—
6б	B_1	A'	Ph	619	14	0,69	619	2
—	—	—	Ph	679	14	0,02	669	5
4	B_2	A''	Ph	—	—	—	705	60
—	—	A'	ν_{CC}	753	14	0,03	751	8
1	A_1	A'	Ph	797	2	0,75	796	8
—	—	—	δ_{OCO}	835	20	0,2	831	10
—	—	A'	ν_{OO}	864	37	0,35	863	6
—	—	A'	δ_{CCH}	886	16	0,1	—	—
—	—	A''	δ_{CCH}	920	пл	p	924	пл
—	—	A'	δ_{CCH}	924	пл	p	—	—
5	B_2	A''	Ph	994	5	0,1	—	—
12	A_1	A'	Ph	1004	120	0,07	1003	1
18а	A_1	A'	Ph	1025	35	0,01	1024	70
—	—	A'	δ_{CCH}	1057	1	p	1054	60
18б	B_1	A'	Ph	1079	2	p	1079	30
9б	B_1	A'	Ph	1162	7	0,75	1163	3
9а	A_1	A'	Ph	1178	10	p	1178	30
—	—	A''	δ_{CCH}	1192	пл	0,75	1191	35
2	—	A'	ν_{CO}	1236	25	0,2	1235	80
3	B_1	A'	Ph	1265	7	0,4	1262	30
14	B_1	A'	Ph	1317	2	0,3	1316	15
—	—	A'	δ_{HCH}	1367	1	p	1365	50
—	—	A'	δ_{HCH}	—	—	—	1389	5
—	—	A''	δ_{HCH}	1442	пл	—	—	—
19б	B_1	A'	Ph	1450	10	0,6	1451	60
19а	A_1	A'	Ph	1492	2	p	1492	p
8б	B_1	A'	Ph	1590	пл	—	1585	4
8а	A_1	A'	Ph	1602	60	0,5	1600	8
—	—	—	$\nu_{\text{C=O}}$	1758	54	0,2	1758	90
—	—	A'	ν_{CH}	2853	3	p	—	—
—	—	A'	ν_{CH}	2883	10	p	2877	4
—	—	A'	ν_{CH}	2910	17	p	2910	4
—	—	A'	ν_{CH}	2935	60	p	2940	10
—	—	A'	ν_{CH}	2954	20	p	—	—
—	—	A''	ν_{CH}	2990	22	0,76	2987	40
—	A_1	A'	Ph	3078	60	p	3074	4

однако колебания монозамещенного бензольного кольца определяются симметрией C_{2v} , которой обладала бы молекула в случае одноатомного заместителя [2, 3].

При отнесении полос в колебательных спектрах пероксибензоата воспользуемся интерпретацией колебательных спектров гидропероксида трет-бутила $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_3$ (II) и пероксибензойной кислоты HOOCPh (III),



выполненной нами ранее [4]. Эти молекулы хорошо моделируют описанные фрагменты в соединении I.

Наибольший интерес представляет идентификация линии, обусловленной колебанием —O—O— связи. Необходимо оценить частотный интервал возможного проявления этого колебания, а также соотношение интенсивностей полос в ИК и КР спектрах. Поскольку валентное колебание —O—O— связи для соединений II и III проявляется на частотах 840 и 880 см^{-1} , в спектрах соединения I интервал его проявления можно уверенно ограничить областью частот 800—900 см^{-1} . Соотношение интенсивностей валентного колебания —O—O— связи в ИК и КР спектрах определяется локальной симметрией ее ближайшего окружения в молекуле. Для перкислот и гидропероксидов локальная симметрия отсутствует, что обуславливает большую относительную интенсивность проявления валентного колебания —O—O— связи в ИК спектрах.

Для алкильных (R—COOC—R') и диацильных (R—COOC—R') пе-



роксидов локальная симметрия пероксидной цепочки может быть отнесена к точечной группе C_2 или C_{2h} . Валентное колебание —O—O— связи для этих соединений практически не проявляется в ИК спектрах поглощения, а в спектрах КР оно очень интенсивно [5—7]. Тогда для соединения I, которое по строению занимает промежуточное положение между гидропероксидами и диацильными пероксидами, можно ожидать и одинаковой относительной интенсивности в ИК и КР спектрах полос, обусловленных валентным колебанием —O—O— связи.

В интервале 800—900 см^{-1} спектра КР соединения I присутствуют три поляризованные линии средней интенсивности: 835, 864, 885 см^{-1} . В спектре КР соединения II на частоте 881 см^{-1} с большой интенсивностью проявляется симметричное валентное колебание C—C связей. Эта линия имеет слабый аналог в ИК спектре поглощения. Очевидно, одну из трех рассматриваемых линий следует связать с таким же колебанием в молекуле I, другую — с валентным колебанием пероксидной связи. Колебания группировки $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ с более низкими частотами невозможно привлечь для интерпретации третьей линии в интервале 800—900 см^{-1} пероксибензоата. Наиболее высокочастотное из них (747 см^{-1}) в соединении II связано с валентными колебаниями C—C связей, и трудно ожидать, что это колебание увеличивает свою частоту на 100 см^{-1} в соединении I. Колебания монозамещенного бензольного кольца в спектре КР в интервале 800—900 см^{-1} не проявляются со сколько-нибудь заметной интенсивностью [2, 8, 9]. Однако в спектре КР пероксибензойной кислоты наблюдается линия 794 см^{-1} , обусловленная деформационным колебанием карбонильной группы, которое в большей мере подвержено влиянию изменения окружения в молекулах I и III, чем колебание бензольного кольца. Очевидно, за линию 835 см^{-1} ответственно деформационное колебание карбонильной группы. Усредненное значение $\nu_{\text{C=O}}$ для пероксибензойной кислоты и гидропероксида II равно 860 см^{-1} . Учитывая этот факт, а также и то, что линия 864 см^{-1} имеет аналог в ИК спектре поглощения, ее следует отнести к валентному колебанию —O—O— связи в молекуле пероксибензоата. Линию 886 см^{-1} , у которой практически нет аналога в ИК спектре поглощения, следует связать с симме-

тричными валентными колебаниями С—С связей в трет-бутильной группе.

Колебания бензольного кольца в молекуле I могут быть интерпретированы исходя из симметрии C_{2v} или C_s . В первом случае классификация их по типам симметрии имеет вид: $\Gamma_{C_{2v}} = 11A_1 + 10B_1 + 3A_2 + 6B_2$.

Если симметрия кольца принадлежит к точечной группе C_s , классификация колебаний будет: $\Gamma_{C_s} = 21A' + 9A''$.

Идентификацию линий, обусловленных колебаниями бензольного кольца, удобно проводить, пользуясь данными работы [3]. Авторы при интерпретации спектров монозамещенных бензолов исходят из симметрии C_{2v} кольца и указывают, какие колебания характеристичны по частоте и форме. Для нехарактеристичных колебаний приведен интервал их возможного проявления. После идентификации десяти колебаний кольца типа B_1 по значению степени деполаризации можно судить о том, какой симметрией оно обладает.

Одннадцать полносимметричных колебаний типа A_1 включают три валентных С—Н колебания, остальные обусловлены паритетным вкладом изменений углеродных связей кольца и деформациями углов С—С—Н и С—С—С. При этом пять из них характеристичны по форме и частоте [3]. Обозначение этих колебаний по Вильсону: 8а, 19а, 9а, 18а, 12. К ним в ИК и КР спектрах следует отнести линии 1602, 1492, 1179, 1025, 1004 см^{-1} соответственно. Три колебания (2, 1 и 6а) нехарактеристичны, первое из них оказывается чувствительным к заместителю. Линия 1236 см^{-1} , очевидно, обусловлена этим колебанием, а 797 и 479 см^{-1} — колебаниями 1 и 6а. Колебания типа B_1 включают два валентных С—Н колебания. Из восьми оставшихся семь (14, 9а, 6в, 8в, 19в, 3, 18в) характеристичны по частоте и одно (15) нехарактеристично. К характеристичным колебаниям типа B_1 отнесены полосы 1317, 1162, 619, 1590, 1450, 1265, 1079 см^{-1} ; линия 308 см^{-1} отнесена к колебанию 15. Не все колебания типа B_1 деполаризованы (см. таблицу), как это должно быть при точном выполнении симметрии C_{2v} для бензольного кольца, следовательно, для молекулы I колебание кольца лучше описывается симметрией C_s . Это приводит к тому, что колебания A_1 и B_1 дают 21 колебание типа A' , т. е. плоские, а A_2 и B_2 — 9 неплоских колебаний типа A'' . Согласно [3], три колебания типа A_2 : 17а, 10а, 16а — характеристичны по частоте. Первое колебание, очевидно, не проявляется в спектрах, второе — маскируется интенсивной линией 835 см^{-1} ; к третьему колебанию отнесена линия 424 см^{-1} . Четыре колебания типа B_2 (5, 17, 4, 10) также характеристичны по частоте. В спектрах проявляются колебания 5 и 4 (994 и 705 см^{-1}). Два колебания типа B_2 (11 и 16) нехарактеристичны. В спектрах проявляется лишь колебание 16 на частоте 178 см^{-1} .

К колебаниям трет-бутильного фрагмента, помимо линии 886 см^{-1} , следует отнести линию 753 см^{-1} , обусловленную валентными колебаниями С—С связей. Линии 920, 924, 1192 см^{-1} связаны с симметричными и антисимметричными маятниковыми колебаниями С—Н связей. Линии 1367, 1389, 1442, 1450 см^{-1} обусловлены симметричными и антисимметричными деформационными колебаниями этих же связей. Валентное колебание одиночной С—О связи проявляется на частоте 1235 см^{-1} , двойной — 1758 см^{-1} .

Таким образом, колебания трет-бутильного фрагмента и бензольного кольца могут быть описаны исходя из симметрии C_s . Валентное колебание —О—О— связи проявляется на частоте 865 см^{-1} со средней интенсивностью в ИК и КР спектрах. Вклад этого колебания возможен также и на частотах 835 и 880 см^{-1} .

Список литературы

1. Slovakhotov Y. L., Timofeeva T. V. // Journ. Mol. Struct. 1984. V. 112. P. 127.

2. Chattopadhyay S. // Indian Journ. Phys. 1968. V. 42. № 6. P. 336.
3. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайков Е. П. // Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1971. С. 361.
4. Зятыков И. П., Пицевич Г. А., Гоголинский В. И., Сагайдак Д. И. // Тез. докл. 8-й Всесоюз. конференц. по химии органич. пероксидов. Л., 1985. С. 78.
5. Christie K. O. // Spectrochim. Acta. 1970. V. 27 A. P. 463.
6. Durig J. R., Wertz D. W. // Journ. Mol. Spectrosc. 1968. V. 25. P. 467.
7. Зятыков И. П., Сагайдак Д. И., Пицевич Г. А., Гоголинский В. И., Ксенофонтова Н. М. // ЖПС. 1983. Т. 38. Вып. 1. С. 110.
8. Green J. H. S. // Spectrochim. Acta. 1977. V. 33 A. P. 575.
9. Green J. H. S., Harrison D. J. Idem. P. 583.

Поступила в редакцию 12.01.87.

УДК 539.184.3:546.791

С. Н. ШАШКОВ

ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ УРАНА

Изучение кристаллов уранилов потребовало расчета электронной структуры соединений. При решении этой задачи мы столкнулись с трудностью выбора вводимых в расчет параметров — потенциалов ионизации атома урана, так как установившихся методик практического решения этой задачи не существует. Однако тем или иным способом приходится определять численные значения потенциалов ионизации урана, чему и посвящается предлагаемая работа.

Воспользуемся следующим фактом: для атомов и ионов урана с конфигурацией валентных оболочек $6p^6 5f^{\alpha} 6d^{\beta} 7s^{\gamma}$ (для нейтрального атома в основном состоянии — $6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$) и зарядом $z=6-(\alpha+\beta+\gamma)$ величину энергии связи электрона i -й атомной орбитали (АО) можно, пренебрегая обменными взаимодействиями, представить в виде $E_i = E_i^0 - (3-\alpha)\langle ii|5f5f\rangle - (1-\beta)\langle ii|6d6d\rangle - (2-\gamma)\langle ii|7s7s\rangle$, где E_i^0 — i -я энергия связи для нейтрального атома в основном состоянии, а $\langle ii|jj\rangle$ — интегралы кулоновского межэлектронного отталкивания [1].

Кулоновские интегралы можно приблизительно заменить на величины $F_0(ij)$ — параметры Слейтера—Кондона для нейтрального атома урана в $6p^6 5f^3 6d^1 7s^2$ конфигурации. Получаем упрощенное выражение для потенциалов ионизации:

$$E_i = E_i^0 - (3-\alpha)F_0(i5f) - (1-\beta)F_0(i6d) - (2-\gamma)F_0(i7s). \quad (1)$$

Величины $F_0(ij)$ можно вычислить из экспериментальных данных [2, 3], представленных ниже в виде равенств (все энергии выражены в $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж):

$$\begin{aligned} E_{6d}(f^2 d^2 s^2) &= E_{7s}^0 + 0,775, \quad E_{5f}(f^4 s^2) = E_{6d}^0 + 0,870, \\ E_{6d}(f^2 d^2 s^2) &= E_{5f}^0 + 1,426, \quad E_{5f}(f^4 s^1) = E_{7s}(f^3 s^2) + 0,578, \\ E_{6d}(f^3 d^2) &= E_{7s}(f^3 d^1 s^1) + 0,533, \quad E_{7s}(f^2 d^2 s^1) = E_{5f}(f^3 d^2) + 1,140, \quad (2) \\ E_{5f}(f^4 d^1) &= E_{6d}(f^3 d^2) + 0,983, \quad E_{6d}(f^2 d^4 s^1) = E_{7s}(f^3 s^2) + 0,036, \\ E_{6d}(f^2 d^1 s^2) &= E_{5f}(f^3 s^2) + 1,944, \quad E_{6d}^0 = -6,060. \end{aligned}$$

Подставляя вместо E_i в каждом из равенств (2) выражение (1) и проводя несложные математические упрощения, получаем систему уравнений с неизвестными величинами $F_0(ij)$, E_{5f}^0 , E_{7s}^0 вида

$$AX=W, \quad (3)$$

где A — матрица системы; W — массив свободных членов системы; X — массив неизвестных. Задача (3) является некорректно поставленной, так как число уравнений (девять) больше числа неизвестных (восемь). Для