

## К ВЫЧИСЛЕНИЮ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕНЗОРА ИНЕРЦИИ И ПОСТОЯННЫХ ЦЕНТРОБЕЖНОГО РАСТЯЖЕНИЯ

В. С. Тимошинин и И. Н. Годнев

Метод прогрессирующей жесткости применен к расчету производных тензора инерции по нормальным координатам  $a_s^{\alpha\beta}$  и  $A_{ss}^{\alpha\beta}$ , ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ) и постоянных центробежного растяжения  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  молекул  $XU_n$  с вековыми уравнениями не выше второй степени в координатах симметрии. Предложенный метод иллюстрируется явными формулами для молекул  $XU_2$  симметрии  $C_{2v}$ , проверка которых проведена вычислением  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  и сравнением с экспериментом.

В настоящее время при изучении и интерпретации колебательно-вращательных спектров молекул находят широкое применение [1-3] производные тензора инерции по нормальным координатам

$$a_s^{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial I^{\alpha\beta}}{\partial Q_s} \right)_0, \quad A_{ss}^{\alpha\beta} = \left( \frac{\partial^2 I^{\alpha\beta}}{\partial Q_s \partial Q_s} \right)_0, \quad (1)$$

где  $s$  — номер колебания,  $\alpha, \beta = x, y, z$ .

В настоящем сообщении показывается, что для вычисления указанных производных, а также постоянных центробежного растяжения  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  молекул  $XU_n$  может быть использован метод прогрессирующей жесткости [4, 5]. Условия применимости этого метода и его интерпретация сформулированы ранее [6-8].

Недавно [3] Свердловым были получены удобные формулы, позволяющие рассчитывать производные  $a_s^{\alpha\beta}$  и  $A_{ss}^{\alpha\beta}$ , при помощи матриц

$$r_\alpha^0 = \varepsilon B_\alpha T L \quad (\alpha = x, y, z), \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — диагональная матрица порядка  $N$  ( $N$  — число атомов в молекуле) с элементами  $\varepsilon_i = 1/m_i$ ,  $B$  ( $B_\alpha, B_\beta, B_\gamma$ ) — матрица векторов  $s$ ,  $T$  — матрица кинетической энергии,  $L$  — матрица формы колебания.

Эти формулы имеют вид

$$\left. \begin{aligned} a^{\alpha\alpha} &= 2(\bar{r}_\beta^0 m \beta^0 + \bar{r}_\gamma^0 m \gamma^0), \\ a^{\alpha\beta} &= -(\bar{r}_\beta^0 m \alpha^0 + \bar{r}_\alpha^0 m \beta^0), \\ A^{\alpha\alpha} &= \bar{r}_\beta^0 m r_\beta^0 + \bar{r}_\gamma^0 m r_\gamma^0, \\ A^{\alpha\beta} &= -\bar{r}_\alpha^0 m r_\beta^0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь  $m$  — диагональная матрица порядка  $N$  с элементами  $m_i$ ,  $\alpha^0, \beta^0, \gamma^0$  — декартовы координаты равновесных положений атомов.

Метод прогрессирующей жесткости позволяет находить элементы матрицы формы  $L$  по кинематическим коэффициентам [9]. Поэтому целесообразно преобразовать формулы (3) к формулам, содержащим матрицу  $L$ .

Подставив в (3) выражение для  $r_\alpha^0$

$$r_\alpha^0 = \varepsilon B_\alpha T L = \varepsilon B_\alpha \tilde{L}^{-1}, \quad (4)$$

Формулы для расчета производных тензора инерции  $\alpha_{\beta\beta}^{\alpha}$ ,  $A_{\beta\beta}^{\alpha}$ , по нормальным координатам молекул  $\text{XY}_2$

$\alpha^{xx} =$	$\frac{2\sqrt{2} r \cos^2 \frac{\theta}{2}}{\sqrt{B}}$	$\alpha^{yy} =$	$\frac{2\sqrt{2} r \sin^2 \frac{\theta}{2}}{\sqrt{B}}$	$\alpha^{zz} =$	$\frac{2\sqrt{2} r}{\sqrt{B}}$	$\alpha^{xy} =$	0
	$-\frac{4r \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \varepsilon_y}{\sqrt{B} \sqrt{2\varepsilon_y(\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}}$		$\frac{4r \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sqrt{\varepsilon_y + 2\varepsilon_x}}{\sqrt{2\varepsilon_y B}}$		$\frac{4r \varepsilon_x \sin \theta}{\sqrt{B} \sqrt{2\varepsilon_y(\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}}$		0
	0		0		0		$-\frac{2\sqrt{2} r \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}}{\sqrt{C}}$
$A^{yy} =$	1		0	0	0		$-\frac{\varepsilon_y \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2}}{A}$
	0		1	0	0		$-\frac{\cos^2 \frac{\theta}{2} \sqrt{\varepsilon_y(\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}}{A}$
	0		0	1	$-\frac{\cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} (\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}{A}$	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} \sqrt{\varepsilon_y(\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}}{A}$	0
$A^{xx} =$	$\frac{\cos^2 \frac{\theta}{2} (\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}{B}$	$-\frac{\cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sqrt{\varepsilon_y(\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}}{B}$	0	0	$\frac{\varepsilon_y \sin^2 \frac{\theta}{2}}{B}$	$\frac{\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sqrt{\varepsilon_y(\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}}{B}$	0
	$-\frac{\cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \sqrt{\varepsilon_y(\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}}{B}$	$\frac{\varepsilon_y \sin^2 \frac{\theta}{2}}{B}$	0	0	$\frac{\sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \sqrt{\varepsilon_y(\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}}{B}$	$\frac{\cos^2 \frac{\theta}{2} (\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}{B}$	0
	0	0	$\frac{\varepsilon_y \cos^2 \frac{\theta}{2}}{C}$	0	0	0	$\frac{\sin^2 \frac{\theta}{2} (\varepsilon_y + 2\varepsilon_x)}{C}$

Примечание.  $\theta$  — угол Y—X—Y, ось  $y$  перпендикулярна плоскости молекулы, ось  $z$  совпадает с осью симметрии молекулы;  $A = \sqrt{\varepsilon_y^2 + 2\varepsilon_x \varepsilon_y + \varepsilon_x^2 \sin^2 \theta}$ ,  $B = \varepsilon_y + 2\varepsilon_x \cos^2 \frac{\theta}{2}$ ,  $C = \varepsilon_y + 2\varepsilon_x \sin^2 \frac{\theta}{2}$ ; все элементы матриц  $\alpha^{xy}$ ,  $\alpha^{yz}$ ,  $A^{xy}$ ,  $A^{yz}$  равны нулю.

получим следующие формулы<sup>1</sup> для производных  $a_s^{\alpha\beta}$  и  $A_{ss}^{\alpha\beta}$ ,

$$\left. \begin{aligned} a^{\alpha\alpha} &= L^{-1}N^{\alpha\alpha}, \\ a^{\alpha\beta} &= L^{-1}N^{\alpha\beta}, \\ A^{\alpha\alpha} &= L^{-1}P^{\alpha\alpha}\tilde{L}^{-1}, \\ A^{\alpha\beta} &= L^{-1}P^{\alpha\beta}\tilde{L}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

в которых матрицы

$$\left. \begin{aligned} N^{\alpha\alpha} &= 2(B_\beta\beta^0 + B_\gamma\gamma^0), \\ N^{\alpha\beta} &= -(B_\alpha\beta^0 + B_\beta\alpha^0), \\ P^{\alpha\alpha} &= (B_\beta\varepsilon\tilde{B}_\beta + B_\gamma\varepsilon\tilde{B}_\gamma), \\ P^{\alpha\beta} &= -B_\alpha\varepsilon\tilde{B}_\beta \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

вычисляются по массам атомов и структурным параметрам молекулы.

Принимая во внимание, что матрица  $L$  в методе прогрессирующей жесткости вычисляется также на основании указанных данных [9], формулы (5) позволяют находить все элементы матриц  $a^{\alpha\beta}$  и  $A^{\alpha\beta}$  только по массам атомов и геометрическим параметрам молекул  $XU_n$ .

В связи с этим постоянные центробежного растяжения  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  могут быть рассчитаны по коэффициентам  $a_s^{\alpha\beta}$ ,  $A_{ss}^{\alpha\beta}$  и частотам колебаний, как это следует из формулы для  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  [10]

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \frac{1}{I_0^{\alpha\alpha} I_0^{\beta\beta} I_0^{\gamma\gamma} I_0^{\delta\delta}} \bar{a}^{\alpha\beta} \Lambda^{-1} a^{\gamma\delta}, \quad (7)$$

где  $I_0^{\alpha\alpha}$  — равновесные значения главных моментов инерции молекулы,  $\Lambda^{-1}$  — диагональная матрица обратных квадратов частот колебаний.

Проиллюстрируем применимость предложенной методики на примере молекул  $XU_2$  симметрии  $C_{2v}$ . Явные формулы, полученные на основании формул (5, 6), будут иметь вид, приведенный в табл. 1.

В табл. 2 проведено сравнение рассчитанных с помощью формул табл. 1 значений коэффициентов  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  с величинами, найденными из анализа микроволнового спектра. Из проведенного сравнения можно заключить, что метод прогрессирующей жесткости хорошо применим к расчету постоянных центробежного растяжения молекул  $XU_2$ . Следует отметить, что и для  $H_2S$  получается удовлетворительное совпадение, хотя эта молекула содержит легкие концевые атомы.

Т а б л и ц а 2

Сравнение значений постоянных центробежного растяжения, рассчитанных по методу прогрессирующей жесткости со спектроскопическими данными (в Мгц)

Постоянная центробежного растяжения	$H_2S$		$SiF_2$		$OF_2$		$SO_2$	
	по данным [1]	наш расчет	по данным [12]	наш расчет	по данным [13]	наш расчет	по данным [14]	наш расчет
$\tau_{xxxx}$	-242	-230	-1.981	-2.050	-6.615	-8.000	-9.810	-9.630
$\tau_{zzzz}$	-145	-148	-0.072	-0.069	-0.095	-0.078	-0.040	-0.037
$\tau_{xxzz}$	137	123	0.262	0.267	0.399	0.470	0.412	0.391
$\tau_{xzzz}$	-39	-30	-0.036	-0.043	-0.162	-0.149	-0.053	-0.051

#### Литература

- [1] Н. Н. Nielsen. Rev. Mod. Phys., 23, 90, 1951.  
 [2] M. Goldsmith, G. Amat, Н. Н. Nielsen. J. Chem. Phys., 24, 1178, 1956.  
 [3] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 26, 1053, 1969.

<sup>1</sup> Координаты предполагаются независимыми.

- [4] M. Larnaudie. *J. Phys. et rad.*, 15, 365, 1954.  
[5] И. В. Орлова, И. Н. Годнев. *Опт. и спектр.*, 6, 447, 1959.  
[6] И. Н. Годнев, А. М. Александровская, А. С. Свердлин.  
*ЖФХ*, 36, 2609, 1962.  
[7] А. Н. Майоров, И. Н. Годнев. *Ж. прикл. спектр.*, 8, 109, 1968.  
[8] В. С. Тимошинин, И. Н. Годнев. *Опт. и спектр.*, 28, 832, 1970.  
[9] А. Н. Майоров, И. Н. Годнев. *Ж. прикл. спектр.*, 4, 526, 1967.  
[10] М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян. *Опт. и спектр.*, 24, 461, 1968.  
[11] I. Gamo. *J. Mol. Spectr.*, 30, 216, 1969.  
[12] W. H. Khanna, R. Hauge, R. F. Curl, Jr., J. L. Margrave.  
*J. Chem. Phys.*, 47, 5031, 1967.  
[13] L. Pierce, N. DiCiani, R. H. Jackson, 38, 730, 1963.  
[14] D. Kivelson. *J. Chem. Phys.*, 22, 904, 1954.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1971 г.

---