

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПРИВЕДЕННЫХ МОМЕНТОВ ИНЕРЦИИ ДЛЯ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В СИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛАХ

Л. Н. Марголин, Ю. А. Пентин и В. И. Тюлин

Из общего выражения для вычисления приведенного момента инерции в случае внутреннего заторможенного вращения в молекулах произвольной формы, выведенного ранее Питчером, путем учета элементов симметрии выводятся формулы для расчета приведенного момента инерции для симметричных молекул. Вычисление приведенного момента для рассмотренных типов симметричных молекул тем самым упрощается без уменьшения точности расчета, поскольку ряд промежуточных этапов расчета оказывается возможным провести в общем виде.

Традиционным способом расчета приведенного момента инерции $I_{пр.}$, который служит кинематической характеристикой внутреннего вращения в молекуле, является метод, разработанный Питчером [1, 2]. Эту характеристику внутреннего вращения можно получить и другим, более общим путем, а именно, из матрицы коэффициентов кинематического взаимодействия T_p , которая используется при расчете нормальных колебаний. В первом приближении приведенный момент инерции, вычисляемый по этому методу, равен диагональному элементу $\tau_{\chi\chi}$ матрицы $T_q = T_p^{-1}$, относящемуся к крутильной координате χ . В более высоком приближении следует учесть взаимодействие внутреннего вращения с другими колебательными степенями свободы и диагонализировать матрицу T_q . Согласно Поло [3], элементы матрицы T_q можно получить непосредственно из параметров молекулы, не вычисляя предварительно матрицу T_p . Этот способ часто используют для расчета $I_{пр.}$ в последнее время [4, 5].

Эти два универсальных метода позволяют вычислить $I_{пр.}$ для внутреннего вращения любой сложности, но являются одновременно и весьма трудоемкими. Только в простейших случаях внутреннего вращения $I_{пр.}$ можно вычислить по относительно несложным формулам. Так, в случае, когда молекулу можно представить в виде двух коаксиальных симметричных волчков на общей оси, $I_{пр.}$ дается выражением

$$I_{пр.} = \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (1)$$

где I_1 и I_2 — моменты инерции каждого из волчков относительно оси внутреннего вращения [6]. Для случая, когда молекулу можно представить в виде одного или нескольких симметричных волчков, присоединенных к жесткому остову, справедлива формула, полученная Кроуфордом [7]. Формула Кроуфорда, как и выражение (1), могут быть легко выведены из общей формулы Питчера, если учесть симметрию взаимно вращающихся частей молекулы.

Из литературы [8, 9] известны попытки применения простой формулы типа (1) для вычисления $I_{пр.}$ даже в тех случаях, когда волчки не являются симметричными, поскольку при практических расчетах часто не требуется высокая точность $I_{пр.}$ (кинетика, термодинамика). Однако прямое использование формулы (1) дает слишком грубые результаты [10]. Опре-

деленное улучшение такого приближенного расчета достигается подстановкой в выражение (1) моментов инерции каждого из двух асимметричных волчков относительно осей, параллельных оси внутреннего вращения и проходящих через центры тяжести этих волчков [8-11]. Но и при этом в отдельных случаях расхождение с истинными значениями может достигать десятков процентов [10]. Между тем упрощение процедуры вычисления $I_{пр.}$ можно достичь и без уменьшения точности результата, если молекула обладает какими-либо элементами симметрии.

В настоящей работе предлагаются формулы для расчета приведенного момента инерции для симметричных молекул, которые выводятся из общего выражения Питцера [1] путем учета элементов симметрии молекулы. Необходимо заметить, что получаемые таким образом значения $I_{пр.}$ являются обычным первым приближением; при этом остаются неучтенными кинематические взаимодействия внутренних волчков между собой и с колебаниями молекулы.

Существенным для упрощения является выбор первоначальной декартовой системы координат, который производится так, чтобы одна из осей этой системы совпадала по направлению с одной из главных осей инерции. Это легко сделать, если молекула обладает хотя бы одним элементом симметрии (кроме i). В таком случае один из главных моментов инерции всегда отделяется, а два других могут быть легко вычислены. Для определенности ось Z всегда направляется по оси внутреннего вращения, которая должна либо совпадать по направлению с одной из главных осей, либо быть ей перпендикулярна. Начало системы координат выбирается на оси вращения, так что переход в систему координат волчка осуществляется последовательным переносом начала по оси z и поворотом осей x и y вокруг этой оси. При таком выборе системы координат возможно провести в общем виде расчет величин, требуемых для вычисления $I_{пр.}$ по общей формуле [1]. Важно отметить, что хотя координаты начала системы волчка используются в промежуточных расчетах, они не входят в выражения для элементов взаимодействия вращение—вращение β_i и фактора разбаланса U . Более того, квадраты этих величин могут быть выражены через элементы тензора инерции и аналогичные суммы по атомам только одной из двух вращающихся групп.¹ Подстановка квадратов указанных величин, а также собственного момента инерции волчка A_m в общее выражение Питцера приводит к формулам, которые приведены в табл. 1. Разобранные случаи исчерпывают наиболее часто встречающиеся типы внутреннего вращения в симметричных молекулах. Для этих случаев вычисление $I_{пр.}$ сводится к ряду простых последовательных операций с координатами и массами атомов и не требует определения направлений главных осей инерции молекулы, ее главных моментов инерции, нахождения начала координат волчка и матрицы направляющих косинусов осей волчка в системе главных центральных осей инерции молекулы. Тем самым процедура вычисления $I_{пр.}$ упрощена без уменьшения точности расчета.

В связи с полученными результатами представляет интерес оценить правомерность применения формулы типа (1), когда обе вращающиеся группы являются асимметричными волчками [8]. Путем непосредственной проверки нетрудно убедиться, что величина I'

$$I' = \frac{I'_1 I'_2}{I'_1 + I'_2}, \quad (2)$$

где I'_1 и I'_2 — моменты инерции вращающихся групп относительно осей, параллельных оси внутреннего вращения и проходящих через центр тяжести соответствующей группы, совпадают с величиной приведенного момента инерции $I_{пр.}$, если условия внутреннего вращения удовлетворяют

¹ По смыслу величины $I_{пр.}$ безразлично, какую группу считать волчком, а какую остовом, но для расчетов целесообразнее в качестве волчка взять более легкую и простую по геометрии группу.

Таблица 1

№ п. п.	Взаимное положение элемента симметрии и оси внутреннего вращения	Выбор системы координат	$I_{пр.}$
1	Плоскость симметрии σ , ось внутреннего вращения лежит в плоскости симметрии	Начало координат на оси внутреннего вращения, ось z совпадает с этой осью, ось x лежит в плоскости σ , ось y перпендикулярна σ	$C_j - \frac{U^2}{M} - \frac{A\rho^2 - 2E\rho\eta + C\eta^2}{AC - E^2}$
2	Плоскость симметрии σ , ось внутреннего вращения перпендикулярна плоскости симметрии. Плоскость σ делит связь, вокруг которой происходит вращение, пополам	Начало координат на середине связи, вокруг которой происходит вращение, ось z совпадает с осью вращения, оси x и y лежат в плоскости σ	$\frac{C_j}{2} - \frac{AF_j^2 + 2DF_jE_j + BE_j^2}{AB - D^2}$
3	Ось второго порядка C_2 , проходящая через середину связи, вокруг которой происходит вращение. Ось симметрии C_2 перпендикулярна оси вращения	Начало координат на середине связи, вокруг которой происходит вращение, ось z совпадает с осью вращения, а ось y совпадает с осью C_2 , ось x перпендикулярна плоскости yz	$\frac{C_j}{2} - \frac{U^2}{M} - \frac{F_j^2}{B}$
4	Две взаимно перпендикулярные плоскости, ось C_2 по линии их пересечения (симметрия C_{2v}), ось вращения лежит в одной из плоскостей перпендикулярно оси C_2	Начало координат на середине связи, вокруг которой происходит вращение, ось z совпадает с осью вращения, ось x совпадает с осью C_2 , ось y перпендикулярна плоскости xz	$\frac{C_j}{2} - \frac{E_j^2}{A}$
5	Ось второго порядка C_2 , перпендикулярная ей плоскость σ , центр инверсии i (симметрия C_{2h}). Ось вращения лежит в плоскости σ	Начало координат в центре инверсии, ось z совпадает с осью вращения, ось x лежит в плоскости σ , а ось y совпадает с осью C_2	$\frac{C_j}{2} - \frac{U^2}{M}$
6	Ось C_n ($n \geq 2$) проходит через ось внутреннего вращения	Начало координат на оси вращения, ось z совпадает с осью вращения. Оси x и y произвольно ориентированы в плоскости, перпендикулярной оси C_n	$C_j \left(1 - \frac{C_j}{C}\right)$
7	Плоскость симметрии σ , ось внутреннего вращения лежит в плоскости симметрии; один из двух волчков сбалансирован [локальная ось симметрии волчка C_n ($n \geq 2$)]	Начало координат на оси вращения, ось z совпадает с осью вращения, ось x — в плоскости симметрии, ось y перпендикулярна плоскости xz	$C_j \left(1 - \frac{AC_j}{AC - E^2}\right)$

Примечание.

$$A = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} \left[\left(\sum_i m_i y_i \right)^2 + \left(\sum_i m_i z_i \right)^2 \right]; \quad B = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} \left[\left(\sum_i m_i x_i \right)^2 + \left(\sum_i m_i z_i \right)^2 \right];$$

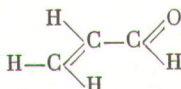
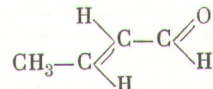
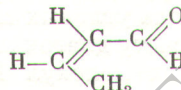
$$C = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{M} \left[\left(\sum_i m_i x_i \right)^2 + \left(\sum_i m_i y_i \right)^2 \right]; \quad D = \sum_i m_i x_i y_i - \frac{1}{M} \left(\sum_i m_i x_i \right) \left(\sum_i m_i y_i \right);$$

$$E = \sum_i m_i x_i z_i - \frac{1}{M} \left(\sum_i m_i x_i \right) \left(\sum_i m_i z_i \right); \quad x_0 = \frac{1}{M} \sum_i m_i x_i; \quad z_0 = \frac{1}{M} \sum_i m_i z_i; \quad C_j = \sum_j m_j (x_j^2 + y_j^2); \quad U = \sum m_j x_j; \quad E_j = \sum_j m_j x_j z_j; \quad F_j = \sum_j m_j y_j z_j;$$

$\rho = C_j - x_0 U$; $\eta = E_j - z_0 U$. Индекс i относится ко всем атомам молекулы, а индекс j — только к атомам волчка, не лежащим на оси вращения.

условиям пункта 5 в табл. 1. Эти условия выполняются прежде всего для внутреннего вращения вокруг центральной связи в молекулах симметрии C_{2h} , таких как транс-бутадиен, глиоксаль и т. д. Если молекула, как волчок, имеет приближенную симметрию C_{2h} (например, транс-акролеин), то подобный расчет, как видно из табл. 2, дает хорошее приближение, но в общем случае он, вероятно, может привести к значительным ошибкам, которые трудно заранее оценить.

Таблица 2

Молекула	Приведенный момент инерции в единицах 10^{-40} г · см ²		δ , %
	по формуле Питцера [1]	по формуле (2)	
Акролеин 	9.13	9.09	+0.4
Транс-кетоновый альдегид 	10.96	10.85	+1.1
Цис-кетоновый альдегид 	11.80	13.40	-13.5

Литература

- [1] K. S. Pitzer. J. Chem. Phys., 14, 239, 1946.
- [2] K. S. Pitzer, W. Gwinn. J. Chem. Phys., 17, 1064, 1949.
- [3] S. R. Polo. J. Chem. Phys., 24, 1133, 1956.
- [4] E. Saegbarth, E. B. Wilson. J. Chem. Phys., 46, 3088, 1967.
- [5] O. L. Stiefvater, E. B. Wilson. J. Chem. Phys., 50, 5385, 1970.
- [6] H. Nielson. Phys. Rev., 40, 445, 1932.
- [7] B. Crawford. J. Chem. Phys., 8, 273, 1940.
- [8] М. М. Сущинский. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, стр. 277. Изд. «Наука», М., 1969.
- [9] Е. Н. Еремин. Основы химической кинетики в газах и растворах, стр. 211. Изд. МГУ, 1971.
- [10] D. R. Herschbach, H. S. Jonston, K. S. Pitzer, R. E. Powell. J. Chem. Phys., 25, 736, 1956.
- [11] У. А. Зирнит, М. М. Сущинский. Опт. и спектр., 16, 902, 1964.

Поступило в Редакцию 5 апреля 1972 г.