

РАСЧЕТ ПОСТОЯННЫХ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ИСКАЖЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ МЕТИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ

И. Я. Землянухина и Л. М. Свердлов

Недавно из микроволновых спектров для молекулы метилового спирта и его дейтерозамещенных [1] были определены постоянные центробежного искажения. Авторы работы [1] приходят к выводу, что структура молекулы метилового спирта отвечает модели асимметричного волчка.

Ранее были известны постоянные центробежного искажения для молекулы CH_3OH [2-4]. М. Марготтин-Маклу выполнила расчет постоянных центробежного искажения для молекулы метилового спирта [5], считая молекулу CH_3OH симметричным волчком.

В связи с появлением новых экспериментальных данных по постоянным центробежного искажения для молекулы метилового спирта и его дейтерозамещенных [1] представляет интерес произвести расчет этих величин для упомянутых молекул.

Расчет τ -постоянных центробежного искажения проводился на ЭВМ «Урал-2» по методике, предложенной в работе [6], по формуле

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{2I_{\alpha\alpha}^0 I_{\beta\beta}^0 I_{\gamma\gamma}^0 I_{\delta\delta}^0} \tilde{a}^{\alpha\beta} \Lambda^{-1} a^{\alpha\beta}, \quad (1)$$

где матрица $a^{\alpha\beta}$ выражается через смещения атомов при нормальных колебаниях r

$$\left. \begin{aligned} a^{\alpha\beta} &= -(\tilde{r}_{\beta 0} m \alpha^0 + \tilde{r}_{\alpha 0} m \beta^0) \text{ при } \alpha \neq \beta, \\ a^{\alpha\alpha} &= 2(\tilde{r}_{\beta 0} m \beta^0 + \tilde{r}_{\gamma 0} m \gamma^0) \text{ при } \alpha \neq \beta \neq \gamma. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

При расчете постоянных центробежного искажений мы использовали систему силовых постоянных, полученных нами на основе использования новых геометрических параметров для молекулы CH_3OH [1] и экспериментальных данных по частотам метилового спирта и его дейтерозамещенных [7, 8].

Силовые коэффициенты в естественных колебательных координатах (в ед. 10^6см^{-2}) имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} K_Q(\text{C}-\text{O}) &= 8.15, \quad K_{q_1}(\text{C}-\text{H}_1) = K_{q_2}(\text{C}-\text{H}_2) = 7.98, \quad K_{q_3}(\text{C}-\text{H}_3) = 7.97, \quad K_{q_0}(\text{O}-\text{H}) = \\ &= 12.74, \quad K_{\alpha_{12}}(\text{H}_1\text{CH}_2) = 0.625, \quad K_{\alpha_{13}}(\text{H}_1\text{CH}_3) = K_{\alpha_{23}}(\text{H}_2\text{CH}_3) = 0.691, \quad K_{\beta_3}(\text{H}_3\text{CO}) = 1.26, \\ K_{\beta_1}(\text{H}_1\text{CO}) &= K_{\beta_2}(\text{H}_2\text{CO}) = 1.333, \quad K_{\chi}(\text{COH}) = 1.09, \quad K_{\chi} = 0.0365, \quad h_{q_1 q_2} = -0.06, \quad a_{\alpha} = \\ &= 0.35, \quad a_{\beta} = 0.35, \quad a_{\chi} = 0.50, \quad A_{\beta} = 0.71, \quad A_{\chi} = 0.40, \quad l_{\alpha} = l_{\beta} = -0.075, \quad l_{\alpha\beta} = -0.005, \\ m &= 0.01, \quad n = -0.02, \quad U_{\beta_1 \alpha_{23}} = U_{\beta_2 \alpha_{13}} = 0.01, \quad U_{13}^{\chi} = 0.0106. \end{aligned}$$

Таблица 1

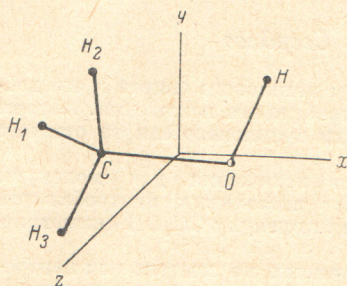
Постоянные центробежного искажения τ (в Мгц) и главные моменты инерции (в а. е. м. $\cdot \text{\AA}^2$) метилового спирта и его дейтерозамещенных

Молекула	τ_{xxxx}	τ_{yyyy}	τ_{zzzz}	τ_{xxyy}	τ_{xxzz}	τ_{yyzz}	τ_{xyyz}
CH_3OH	-7.0379	-0.2325	-0.2023	-0.1237	-0.1785	-0.2080	-0.3845
CH_3OD	-5.4752	-0.2133	-0.1632	-0.0048	-0.1127	-0.1781	-0.4101
CD_3OH	-2.1382	-0.1347	-0.1204	-0.0462	-0.0601	-0.1145	-0.2017
CD_3OD	-1.7335	-0.1254	-0.0996	-0.0118	-0.0425	-0.1005	-0.1795

Молекула	τ_{xxxx}	τ_{yyzz}	τ_{xxyz}	I_{xx}^0	I_{yy}^0	I_{zz}^0
CH_3OH	-0.3016	-0.0449	-0.0425	3.9182	20.4731	21.2098
CH_3OD	-0.1106	-0.0812	-0.0742	4.5281	21.5681	22.9148
CD_3OH	-0.1889	-0.0372	-0.0277	7.0953	25.4528	26.1897
CD_3OD	-0.1675	-0.0754	-0.0573	7.7050	26.7523	28.1019

В табл. 1 приведены результаты расчета постоянных центробежного искажения τ (в Мгц) и главных моментов инерции (в а. е. м. $\cdot \text{\AA}^2$) молекулы метилового и его дейтерозамещенных.

Для расчета постоянных центробежного искажения D_J , D_K и D_{JK} в случае асимметричного волчка были применены формулы из работы [9], которые для указанных на рисунке направлений главных осей инерции для молекулы CH_3OH имеют следующий вид:



Направления главных осей инерции молекулы метилового спирта.

$$D_J = \left(-\frac{1}{32}\right)(3\tau_{yyyy} + 3\tau_{zzzz} + 2\tau_{yyzz} + 4\tau_{yzyz}), \quad (3)$$

$$D_K = D_J - \frac{1}{4}(\tau_{xxxx} - \tau_{xxyy} - \tau_{zzxx} - 2\tau_{yxyx} - 2\tau_{zxzx}), \quad (4)$$

$$D_{JK} = -D_J - D_K - \frac{1}{4}(\tau_{xxzz}). \quad (5)$$

В табл. 2 приведены результаты расчета постоянных центробежного искажения D_J , D_K и D_{JK} (в Мгц) в сравнении с экспериментальными значениями этих величин [1]. Вычисленные, постоянные центробежного искажения D_J , D_K и D_{JK}

находятся в достаточно хорошем согласии с экспериментальными значениями этих величин (максимальная ошибка составляет 23%, средняя — 13,2%).

Расчет постоянных центробежного искажения D_J и D_{JK} правильно передает уменьшение этих величин в ряду молекул CH_3OH , CH_3OD и CD_3OH , что подтверждается экспериментом [1].

Следует заметить, что расчет постоянных центробежного искажения D_J , D_K и D_{JK} по формулам симметричного волчка дает большое расхождение с экспериментальными данными для молекулы CH_3OD (D_{JK} расчет = 0.3037 Мгц, D_{JK} эксперимент = 0.190 Мгц).

Таким образом, проведенный расчет показывает, что экспериментальные данные по постоянным центробежного искажения для молекулы метилового спирта и его дейтерозамещенных можно объяснить только на основе модели асимметричного волчка.

Таблица 2

Постоянные центробежного искажения D_J , D_K , D_{JK} (в Мгц) для метилового спирта и его дейтерозамещенных

Молекула	D_J		D_K		D_{JK}	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
CH_3OH	0.0492 ± 0.0020	0.0594	1.27 ± 0.06	1.4003	0.2864 ± 0.0058	0.2998
CH_3OD	0.0464 ± 0.0086	0.0566	—	1.1357	0.190 ± 0.022	0.1765
CD_3OH	0.02893 ± 0.00080	0.0357	—	0.3484	0.1594 ± 0.0019	0.1505
CD_3OD	—	0.0368	—	0.2833	—	0.1133

Литература

- [1] R. M. Lees, J. G. Baker. J. Chem. Phys., 48, 5299, 1968.
- [2] H. A. Gebbie, G. Topping, R. Illsley, D. M. Dennison. J. Mol. Spectr., 11, 229, 1963.
- [3] A. Mozumder. Proc. Nat. Inst. Sci. India, 28A, 57, 74, 1962.
- [4] K. H. Hughes, W. E. Good, D. K. Coles. Phys. Rev., 84, 418, 1951.
- [5] M. Margottin-Maclou. J. chim. phys. et phys.-chim., 63, 215, 1966.
- [6] Л. М. Свердлов. Опт. и спектр., 26, 1053, 1969.
- [7] M. Margottin-Maclou. J. phys. et radium, 21, 634, 1960.
- [8] M. Falk, E. Whalley. J. Chem. Phys., 34, 1154, 1961.
- [9] D. Kivelson, E. B. Wilson. J. Chem. Phys., 21, 1229, 1953.

Поступило в Редакцию 28 мая 1971 г.