

О ВЫЧИСЛЕНИИ ПОСТОЯННЫХ КОРИОЛИСОВА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ $XH(Hal)_3$ ($X=C, Si$)

В. С. Тимошинин,
Ю. А. Алешонкова и
И. Н. Годнев

Метод прогрессирующей жесткости оказался хорошо применимым для расчета колебаний молекул XU_n достаточно высокой симметрии [1-4], в частности, для вычисления кориолисовых постоянных [6, 7]. В случае молекул средней симметрии, например XU_3Z , как показано в [8, 9], более точные результаты дает метод, основанный на обобщении метода Ларноди [6]. Ниже сообщается о применении этого метода к расчету кориолисовых постоянных молекул $XH(Hal)_3$ ($X=C$ и Si) и предсказании этих постоянных для CHJ_3 и $SiHJ_3$.

Метод [8, 9], как и уточненный метод Ларноди [5], использует представление формы колебаний в виде

$$L = L_0 C, \quad (1)$$

где L_0 — нижняя треугольная матрица и C — ортогональная матрица, но в отличие от [5] порядок соответствия нулей и частот в L обосновывается физическими закономерностями.

В первую очередь для молекул XU_3Z представляет интерес вычисление кориолисовых постоянных ξ_{zs}^z , соответствующих оси z , совпадающей с осью C_3 , и обусловленных взаимодействием вырожденных колебаний (симметрии E).

Как показано в [9], для блока E молекул $XH(Hal)_3$ реализуется случай (ν, δ, δ) и форма колебаний будет

$$L = L_0 \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Элементы матрицы L_0 определяются из соотношения $L_0 L_0^{-1} = A$, где A — матрица кинематических коэффициентов. Параметр α находится по одному из диагональных силовых коэффициентов [9].

Результаты расчета ξ_{zs}^z рассматриваемых молекул на основании формулы [17]

$$\xi_{zs}^z = L^{-1} C^z \tilde{L}^{-1} \quad (3)$$

приведены в таблице, в которой проведено сравнение с имеющимися данными. Элементы матрицы C^z вычислялись, как обычно, по s -векторам [17]. Численные значения параметра α взяты из [9].

Кориолисовы постоянные ξ_{zs}^z молекул $CH(Hal)_3$ и $SiH(Hal)_3$

Молекула	ξ_{44}		ξ_{55}		ξ_{66}		ξ_{15}		ξ_{16}		ξ_{58}	
	эксперимент	расчет по силовым постоянным	эксперимент	расчет по силовым постоянным	расчет по силовым постоянным	наш расчет	расчет по силовым постоянным	наш расчет	расчет по силовым постоянным	наш расчет	расчет по силовым постоянным	наш расчет
CHF_3	0.79 [15]	0.78 [14] 0.68 [16]	-0.83 [15] -0.82 [16]	-0.84 [14] -0.76 [16]	0.97 [14] 0.99 [16]	0.97	0.95 [15] 0.95 [16]	0.76	—	—	—	0.30
$CHCl_3$	—	0.87 [14]	—	-0.89 [14]	0.99 [14]	1.00	—	0.55	—	—	—	0.18
$CHBr_3$	—	0.93 [14]	—	-0.94 [14]	1.00 [14]	1.00	—	0.38	—	—	—	0.14
CHI_3	—	—	—	—	—	1.00	—	0.30	—	—	—	0.12
$SiHF_3$	0.62 [12]	0.46 [13]	-0.60 [12]	-0.56 [13]	0.98 [13]	0.92	—	0.79	-0.03 [13]	—	-0.04 [13]	0.25
$SiHCl_3$	0.78 [11]	0.62 [13]	—	-0.68 [13]	1.00 [13]	0.98	0.95 [11]	0.72	-0.01 [13]	-0.09	-0.02 [13]	0.14
$SiHBr_3$	—	0.78 [13]	—	-0.82 [13]	1.00 [13]	1.00	—	0.57 [13]	0.00 [13]	-0.06	-0.02 [13]	0.13
$SiHI_3$	—	0.89	—	—	—	1.00	—	0.48	—	-0.03	—	0.10

Из таблицы видна хорошая применимость метода. Отметим близкое совпадение с экспериментом полученных значений ξ_{66}^z молекул CHF_3 , CHCl_3 , SiHF_3 и SiHCl_3 [10-12, 15, 16], а также сближение расчетных значений ξ_{24}^z и ξ_{55}^z с опытными при переходах $\text{C} \rightarrow \text{Si}$ и $\text{F} \rightarrow \text{Cl}$.¹ Последнее означает, что указанные переходы сопровождаются усилением характеристичности формы колебаний молекул.

В таблице (стр. 4 и 8) приведены также предсказанные значения коэффициентов ξ_{88}^z для CHJ_3 и SiHJ_3 .

Литература

- [1] И. Н. Годнев, А. М. Александровская. Ж. прикл. спектр., 4, 358, 1966.
- [2] D. E. Freeman. J. Mol. Spectr., 27, 27, 1968.
- [3] И. Н. Годнев, В. Н. Виноградова, А. М. Александровская. Опт. и спектр., 26, 1057, 1969.
- [4] А. Б. Ковриков, Фан Динь Кьен. Ж. прикл. спектр., 14, 1088, 1971.
- [5] M. Lagnaudie. J. Phys. et rad., 15, 365, 1954.
- [6] В. С. Тимошинин, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., 28, 832, 1970.
- [7] В. С. Тимошинин, И. Н. Годнев. Опт. и спектр., 31, 4027, 1971.
- [8] Ю. А. Алешонкова, И. Н. Годнев. Ж. прикл. спектр., 11, 864, 1969.
- [9] Ю. А. Алешонкова. Автореф. канд. дисс., Днепропетровск, ДГУ, 1971.
- [10] A. Ruoff, H. Bürger. Spectrochim. Acta, 26A, 989, 1970.
- [11] H. Bürger, A. Ruoff. Spectrochim. Acta, 26A, 1449, 1970.
- [12] H. Bürger, S. Biederutann, A. Ruoff. Spectrochim. Acta, A27, 1687, 1971.
- [13] K. Venkateswarlu, V. Malatty. Proc. Ind. Acad. Sci., A67, 71, 1968.
- [14] V. Galasso, G. DeAlti, G. Costa. Spectrochim. Acta, 21, 669, 1965.
- [15] R. A. Ashby. J. Molec. Spectr., 28, 265, 1968.
- [16] L. C. Hoshins. J. Chem. Phys., 53, 4216, 1970.
- [17] J. H. Meal, S. R. Polo. J. Chem. Phys., 24, 1126, 1956.

Поступило в Редакцию 14 июня 1972 г.