

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

ANNA MARIA MIRRI, ANTONIO GUARNIERI

## Determinazione delle costanti di distorsione centrifuga e del campo di forza generalizzato per la molecola NSF

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.4, p. 641–645.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_40\\_4\\_641\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_4_641_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Spettroscopia molecolare.** — *Determinazione delle costanti di distorsione centrifuga e del campo di forza generalizzato per la molecola NSF.* Nota di ANNA MARIA MIRRI e ANTONIO GUARNIERI, presentata (\*) dal Socio G. SEMERANO.

SUMMARY. — The four first-order centrifugal distortion constants of NSF have been determined from the centrifugal distortion analysis of the microwave spectrum. Their values in MHz are:

$$\begin{aligned} \tau_{bbbb} &= -0,0565 \pm 0,0012 & , & \tau_{aaaa} = -8,778 \pm 0,035, \\ \tau_{aabb} &= 0,4436 \pm 0,0091 & , & \tau_{abab} = -0,0877 \pm 0,0025. \end{aligned}$$

Using these data and the normal vibration frequencies all the quadratic force constants of the general force field have been evaluated.

In un precedente lavoro su NOCl e NOBr [1], l'uso delle costanti di distorsione centrifuga determinate dall'analisi dello spettro rotazionale millimetrico, si è rivelato utilissimo per la determinazione del campo di forza generalizzato (CFG) che è risultato molto diverso da quello ottenuto da Devlin e Hisatsune [2] da sole frequenze vibrazionali.

Abbiamo preso in considerazione, seguendo tale linea di ricerca, la molecola NSF che è analogamente piegata ed è un rotatore asimmetrico. Per molecole di questo tipo, le costanti di distorsione centrifuga indipendenti sono quattro e quindi, con le tre frequenze normali di vibrazione, esse costituiscono un insieme di sette dati sperimentali che, a seconda della loro accuratezza, permettono una più o meno precisa determinazione di tutte e sei le costanti di forza del CFG.

Kirkoff e Wilson [3] hanno misurato la frequenza delle transizioni rotazionali dell'NSF, determinandone la struttura e stabilendo con sicurezza che l'atomo di fluoro è legato all'atomo di zolfo e non all'azoto come era stato precedentemente ipotizzato da Richert e Glemser [4] in base allo spettro infrarosso.

Noi abbiamo utilizzato i dati sperimentali di Kirkoff e Wilson [3] per determinare le quattro costanti indipendenti di distorsione centrifuga.

L'espressione della frequenza delle righe di un rotatore semirigido asimmetrico è stata data da Kivelson e Wilson [5] ed è corretta solo in primo ordine di approssimazione, ma è sufficientemente accurata per il trattamento dei contributi centrifughi che si riscontrano in molecole come NSF, NOCl ecc. Tale espressione, nel caso specifico di una molecola piana e che sia un rotatore

(\*) Nella seduta del 16 aprile.

prolato è la seguente [6]

$$E = E_0 - \frac{1}{16} \tilde{Q} K T$$

dove  $E_0$  è l'energia del rotatore rigido di costanti rotazioni  $A, B, C$  e  $Q, K, T$  sono matrici che hanno le seguenti espressioni:

$$Q = \begin{bmatrix} J^2 (J+1)^2 \\ J(J+1)w - J(J+1)bw' \\ \langle P_z^4 \rangle \\ b^{-1} [w^2 - \langle P_z^4 \rangle - bww'] \\ b^{-2} [w^2 - \langle P_z^4 \rangle - 2bww'] \\ -J(J+1)w' \end{bmatrix}$$

$$K = \begin{bmatrix} -(1+\beta^2) & -\alpha^2 & -2\alpha(1+\beta) & 0 \\ 2(1+\beta^2) & 2\alpha(\alpha-2) & 4(1+\beta)(\alpha-1) & -8 \\ -(1+\beta)^2 & -(\alpha-2)^2 & -2(1+\beta)(\alpha-2) & 8 \\ 2(1+\beta)(\beta-1) & 2\alpha(\alpha-2) & -4(\beta-1) + 4\alpha\beta & 8 \\ (\beta-1)^2 & \alpha^2 & 2\alpha(\beta-1) & 0 \\ 2(1+\beta)(\beta-1) & 2\alpha^2 & 4\alpha\beta & 0 \end{bmatrix}$$

$$T = \begin{bmatrix} \tau_{bbbb} \\ \tau_{aaaa} \\ \tau_{aabb} \\ \tau_{abab} \end{bmatrix}$$

dove  $\alpha = (C/A)^2$ ,  $\beta = (C/B)^2$ ,  $w$  è l'energia ridotta di Wang [7],  $w'$  è la sua derivata parziale rispetto al parametro di asimmetria  $b$  [7],  $\langle P_z^4 \rangle$  è il valore medio dell'operatore  $P_z^4$  (con  $z$  corrispondente all'asse rispetto al quale si calcola il minore dei tre momenti principali d'inerzia) nella rappresentazione del rotatore asimmetrico.

Gli elementi della matrice  $T$  sono le quattro costanti di distorsione centrifuga; esse sono legate agli elementi  $F_{ij}^{-1}$  della matrice inversa a quella delle costanti di forza secondo l'espressione [8]

$$(1) \quad \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = - \frac{3,3865 \times 10^2}{I_{\alpha\beta}^2 \cdot I_{\gamma\delta}^2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial r_i} \right)_0 \left( \frac{\partial I_{\gamma\delta}}{\partial r_j} \right)_0 (F_{ij}^{-1})$$

dove i simboli  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ , corrono sui tre possibili indici  $a, b, c$ ;  $I_{\alpha\alpha}$ , ecc. sono momenti principali d'inerzia di equilibrio;  $\left( \frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial r_i} \right)_0$ , ecc. sono le variazioni che

tali quantità e i prodotti d'inerzia subiscono per variazione delle coordinate interne. Le  $(F_{ij}^{-1})$  sono elementi della matrice inversa a quella delle costanti di forza. Si sono usati per il calcolo i momenti effettivi d'inerzia invece che quelli di equilibrio e le espressioni date da Kivelson e Wilson [8] per ottenere le  $\left(\frac{\partial I_{\alpha\beta}}{\partial r_i}\right)$  ecc.

L'uso dei momenti d'inerzia effettivi porta ad un errore che è certamente inferiore a quello con cui sono state determinate le costanti di distorsione centrifuga dai dati sperimentali.

Per la determinazione delle costanti di distorsione centrifuga è stato necessario mettere a punto un programma automatico di calcolo per il calcolatore IBM 7094. Esso consiste nella risoluzione di un sistema lineare non omogeneo a sette incognite ed  $m$  ( $\sim 30$ ) equazioni col metodo dei minimi quadrati.

Le equazioni sono del tipo:

$$\nu - \nu_0 = -\frac{1}{16} [\tilde{Q}(J', \tau') - \tilde{Q}(J, \tau)] KT + \frac{\partial [E'_0 - E_0]}{\partial A} \cdot \Delta A + \\ + \frac{\partial [E'_0 - E_0]}{\partial B} \cdot \Delta B + \frac{\partial [E'_0 - E_0]}{\partial C} \cdot \Delta C$$

in cui  $\nu$  è la frequenza sperimentale,  $\nu_0$  quella rigida e  $J', \tau'$  e  $J, \tau$  sono gli indici dei livelli fra cui avviene la transizione di frequenza  $\nu$ .

Nel primo ciclo di calcolo si sono usati i valori di  $A, B, C$  dati da Kirchoff e Wilson [3]. In cicli successivi  $A, B$  e  $C$  venivano corretti secondo i valori di  $\Delta A, \Delta B, \Delta C$  ottenuti dalla risoluzione del sistema via via modificato. Dopo un certo numero di cicli di calcolo si arrivava alla convergenza dei risultati stabilita dall'errore sperimentale nelle misure di frequenza.

I coefficienti delle sette incognite e i valori venivano calcolati all' $n$ -esimo ciclo con i valori di  $A, B, C$  ottenuti dall' $(n-1)$ -esimo. Le espressioni dei coefficienti di  $\Delta A, \Delta B$  e  $\Delta C$  sono le seguenti [9]:

$$\frac{\partial E_0}{\partial A} = \langle P_z^2 \rangle$$

$$\frac{\partial E_0}{\partial B} = \frac{1}{1+k} [J(J+1) + E_k - 2 \langle P_z^2 \rangle]$$

$$\frac{\partial E_0}{\partial C} = J(J+1) - \langle P_z^2 \rangle - \frac{\partial E_0}{\partial B}$$

dove  $E_k = \frac{(3-k)}{2} \omega + \frac{(k-1)}{2} (J+1)J$  e  $k = \frac{1+3b}{b-1}$ .

Per il calcolo di  $\omega, \langle P_z^2 \rangle$  e  $\langle P_z^4 \rangle$  si sono usati i metodi standard della letteratura [9].

Utilizzando tutte le transizioni elencate da Kirchoff e Wilson [3] si è inizialmente trovato che la deviazione quadratica media  $\Delta \epsilon$  fra frequenze sperimentali e calcolate era di 2,3 MHz, più di 20 volte maggiore dell'errore sperimentale medio, il che faceva supporre che la misura o l'identificazione di qualche riga fosse sbagliata. Tentativi successivi hanno permesso di indivi-

duare due transizioni la cui eliminazione dal calcolo ha portato ad una deviazione quadratica media in ottimo accordo con l'errore sperimentale. In Tabella I sono elencati i valori delle costanti di distorsione centrifuga, delle costanti rotazionali e della deviazione quadratica media fra frequenze osservate e calcolate.

TABELLA I.

*Costanti di distorsione centrifuga, costanti rotazionali e  $\Delta\epsilon$  in MHz.*

$\tau_{aaaa}$ . . . . .	$-8,778 \pm 0,035$
$\tau_{bbbb}$ . . . . .	$-0,0565 \pm 0,0012$
$\tau_{aabb}$ . . . . .	$0,4436 \pm 0,0091$
$\tau_{abab}$ . . . . .	$-0,0877 \pm 0,0025$
A . . . . .	49719,30
B . . . . .	8712,30
C . . . . .	7393,10
$\Delta\epsilon$ . . . . .	0,34

Si è quindi messo a punto un altro programma automatico che consiste nel calcolo delle quattro costanti di distorsione centrifuga e delle tre frequenze normali di vibrazione utilizzando l'espressione (1) per le prime e il metodo di diagonalizzazione di Jacobi della matrice  $|FG|$  per le seconde. Ad ognuna delle sei costanti di forza si è fatta subire una variazione in intervalli piuttosto ampi secondo un incremento  $\Delta F$  prefissato. Tale incremento era scelto in base al valore degli elementi del Jacobiano delle frequenze vibrazionali e delle costanti di distorsione centrifuga. Venivano stampati solo quegli insiemi di costanti di forza che corrispondevano a valori calcolati delle frequenze vibrazionali e delle costanti di distorsione centrifuga compresi entro certi intervalli. Per le frequenze vibrazionali tali intervalli sono stati scelti apportando una correzione standard di  $+2\%$  a tutte e tre le frequenze in mancanza di dati riguardanti l'anarmonicità delle stesse, e quindi ammettendo una incertezza del  $\pm 1\%$  intorno a tale valore corretto.

Le correzioni standard apportate sono dell'ordine di grandezza di quelle note per NOCl [2].

Poiché in base ai suddetti criteri il CFG rimaneva relativamente indeterminato, specie per quel che riguarda le costanti di forza non diagonali, si è scelto fra tutti i possibili insiemi quello che corrisponde ad una delle minime deviazioni quadratiche medie fra frequenze rotazionali osservate e calcolate e ai minimi scarti fra frequenze vibrazionali sperimentali e calcolate. Naturalmente tale deviazione dipende fra l'altro dall'entità degli incrementi  $\Delta F$  usati nel calcolo; nell'impossibilità pratica di fare subire variazioni pressoché continue alle costanti di forza le deviazioni minime sono di circa 0,5 MHz.

TABELLA II.

Costanti di forza di deformazione di legame in mdine/A; di deformazione angolare in mdine  $\times$  A; di interazione legame-angolo in mdine; di distorsione centrifuga in MHz; frequenze vibrazionali in  $\text{cm}^{-1}$ .

	QUESTO LAVORO	RICHERT e GLEMSER
F <sub>11</sub> . . . . .	2,86	2,77
F <sub>22</sub> . . . . .	10,9	10,6
F <sub>33</sub> . . . . .	0,99	0,98
F <sub>12</sub> . . . . .	0,50	
F <sub>13</sub> . . . . .	— 0,002	
F <sub>23</sub> . . . . .	0,03	
$\tau_{bbbb}$ . . . . .	— 0,0566	
$\tau_{aaaa}$ . . . . .	— 8,824	
$\tau_{aabb}$ . . . . .	0,4494	
$\tau_{abab}$ . . . . .	— 0,0882	
$\nu_1$ . . . . .	643,7	640
$\nu_2$ . . . . .	1375	1372
$\nu_3$ . . . . .	367,7	366
$\Delta\epsilon$ . . . . .	0,45	

L'indice 1 si riferisce al legame S-F, l'indice 2 al legame N-S e l'indice 3 all'angolo.

In Tabella II sono elencate le costanti di forza ottenute in base a questo criterio e per confronto quelle date da Richert e Glemuser [4], le costanti di distorsione centrifuga le frequenze vibrazionali calcolate e osservate oltre alla  $\Delta\epsilon$  minima calcolata.

Gli elementi della matrice G sono stati calcolati usando i dati strutturali determinati da Kirchoff e Wilson [3]:  $r_{\text{NS}} = 1,446 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{SF}} = 1,646 \text{ \AA}$ ,  $\text{NSF} = 117^\circ$ .

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] A. M. MIRRI e E. MAZZARIOL, « Spectroch. Acta » (in corso di stampa).
- [2] J. P. DEVLIN e I. C. HISATSUNE, « Spectroch. Acta », 17, 206 (1961).
- [3] W. H. KIRCHOFF e E. B. WILSON, « J. Am. Chem. Soc. », 85, 1726 (1963).
- [4] G. RICHERT e O. GLEMSER, « Z. anorg. allgem. Chem. », 307, 328 (1961).
- [5] D. KIVELSON e E. B. WILSON, « J. Chem. Phys. », 20, 1575 (1952).
- [6] R. A. HILL e T. H. EDWARDS, « J. Mol. Spectroscopy », 9, 494 (1962).
- [7] G. W. KING, R. M. HAINER e P. C. CROPS, « J. Chem. Phys. », 11, 27 (1943).
- [8] D. KIVELSON e E. B. WILSON, « J. Chem. Phys. », 21, 1229 (1953).
- [9] M. W. STRANDBERG, *Microwave spectroscopy*, Methuen & Co. London, p. 16.