

УДК 539.196:535.33

## РАСЧЕТ ТОРСИОННЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ РЯДА МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ХИЛЛА — МАТЬЕ

М. Р. РАСОВСКИЙ, Г. В. ХОВРИН, Н. П. ХОМИЧ

(Кафедра физики)

В работе предпринята попытка использовать методику расчета торсионных энергетических уровней, основанную на формализме Хилла — Матье или частном случае формализма (осциллятором приближении), для определения уровней энергии внутреннего вращения применительно к многоатомным молекулам. Исследуемые молекулы обладают определенной симметрией «волчка» или «остова» либо имеют достаточно глубокий минимум у торсионной потенциальной функции. Найденные основные торсионные частоты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Внутреннее вращение — довольно распространенный вид движения, которое происходит в многоатомных молекулах. Однако из-за больших амплитуд движения его детальное исследование затрудне-

но. В работах [1, 4] предложен общий подход к анализу внутренних вращений, основанный на использовании вариационного метода при расчете торсионных энергетических уровней. Этот подход

предусматривает прямую численную диагонализацию соответствующего торсионного гамильтониана.

Наряду с общим расчетным методом, каким является вариационный, определенный интерес представляют аналитические методы решения торсионной задачи для многоатомной молекулы. В некоторых частных (хотя и довольно распространенных) случаях, как будет показано ниже, аналитическое решение торсионной задачи, основанное на непосредственном решении соответствующего уравнения Шредингера, позволяет сравнительно быстро и легко находить торсионные энергетические уровни.

В данной работе мы попытались рассчитать, несколько нижних торсионных уровней для ряда молекул аналитическим методом с использованием формализма Хилла—Матье. Рассмотрена также проблема применения осцилляторного приближения при расчете крутильных колебаний в молекулах. Поскольку, как показано в работе [4], взаимодействием между внутренним вращением и колебаниями, а также между самими внутренними вращениями в молекуле можно пренебречь, в дальнейшем будем рассматривать задачу чистого внутреннего вращения одного молекулярного фрагмента («волчка») относительно другого («костова»). Математически эту задачу можно выразить уравнением Шредингера

$$\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2} [E - V(\varphi)]\psi = 0, \quad (1)$$

где  $\varphi$  — торсионная координата (двугранный угол);  $V(\varphi)$  — тормозящий потенциал внутреннего вращения;  $I$  — приведенный момент инерции молекулы, выражающийся соотношением  $I = I_1 I_2 / I_1 + I_2$ , в кото-

ром  $I_1$  и  $I_2$  обозначают моменты инерции соответственно «волчка» и «костова» по отношению к торсионной оси.

В наиболее общем случае торсионный потенциал  $V(\varphi)$  можно представить рядом Фурье

$$V(\varphi) = \sum_k \frac{V_k}{2} (1 - \cos k\varphi). \quad (2)$$

Стандартная замена переменных

$$x = \frac{\varphi}{2}; \quad a = \frac{32\pi^2 I}{h^2} \left( E - \frac{V_1}{2} - \frac{V_2}{2} - \dots \right);$$

$$\Theta_1 = \frac{8\pi^2 I V_1}{h^2}; \quad \Theta_2 = \frac{8\pi^2 I V_2}{h^2}; \quad \dots$$

приводит к так называемому уравнению Хилла

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + [a + 2(\Theta_1 \cos 2x + \Theta_2 \cos 4x + \dots + \Theta_n \cos 2nx + \dots)]\psi = 0. \quad (3)$$

К сожалению, строгого аналитического решения уравнения Хилла получить не удастся, а численное его решение чрезвычайно громоздко и практически нецелесообразно. Однако в том случае, когда по крайней мере один из вращающихся фрагментов молекулы обладает симметрией относительно торсионной оси, потенциальная функция  $V(\varphi)$  является чисто косинусоидальной и уравнение (3) переходит в уравнение Матье

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (a + 2\Theta \cos 2x)\psi = 0, \quad (4)$$

допускающее аналитическое решение в виде рядов [2]. Затабулированные собственные значения параметра Матье  $a$  (в зависимости от значения  $\Theta$ ) дают совокупность нижних торсионных уровней энергии для соответствующей моле-

кулы. Как показано в работе [5], для довольно большого числа молекул с внутренним вращением тор- мозающий потенциал, найденный неэмпирическими квантово-механи- ческими методами, в разложении Фурье содержит только один не- нулевой член (как правило, 3-го порядка), что говорит о соответст- вующей симметрии вращающейся части молекулы.

Мы произвели численный расчет нескольких нижних торсионных уровней энергии с использованием собственных значений уравнения Матье [2] для следующих мо- лекул:  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ . Торсионные потенциалы всех перечисленных молекул в разложе- нии Фурье имеют по одному не- нулевому члену 3-го порядка [5]. Результаты расчета представлены в табл. 1.

Из полученной для каждой мо- лекулы системы уровней можно определить частоты основных тор- сионных переходов (табл. 2). Вы- численные нами уровни внутрен- него вращения хорошо согласуются с соответствующими эксперимен- тальными спектроскопическими данными.

Рассмотрим один из важных частных случаев уравнения Хилла— Матье. Имеется в виду ситуация,

Таблица 1  
Нижние торсионные уровни энергии для некоторых многоатомных молекул ( $\text{см}^{-1}$ )

Уровень*	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
$E_0$	156,8	127,0	148,2	114,7	124,3
$E_1^-$	459,2	410,0	426,5	334,8	363,5
$E_1^+$	730,4	474,0	627,6	539,4	588,9
$E_2^-$	979,1	1121,0	927,2	726,8	798,4
$E_2^+$	1113,3	1121,0	950,2	883,8	987,5
$E_3^-$	1465,6		1578,3	1055,1	1165,1
$E_3^+$	1471,5		1578,5	1074,1	

\* Обозначения торсионных уровней энергии те же, что и в [2].

когда в Фурье-разложении тор- сионного потенциала  $V(\phi)$  сохра- няются несколько ненулевых чле- нов, но соответствующая потен- циальная кривая имеет достаточно глубокий минимум вблизи какой- либо точки  $\phi$  (этот случай отве- чает наличию у рассматриваемой молекулы двух или нескольких, в зависимости от числа потенциа- льных «ям», ярко выраженных кон- формеров, хорошо различимых хи- мическими методами [2]).

Не теряя общности, предполо- жим, что Фурье-разложение тор-

Таблица 2  
Частоты основных торсионных переходов для некоторых многоатомных молекул ( $\text{см}^{-1}$ )

Частота	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
Теоретическая	302	283	278	220	239
Эксперимен- тальная*	303	270	265	242	223

\* Ссылки на соответствующие экспериментальные работы даны в [2].

сионной потенциальной функции содержит 3 ненулевых члена:

$$V(\varphi) = \frac{V_1}{2}(1 - \cos \varphi) + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\varphi). \quad (5)$$

Далее воспользуемся тем обстоятельством, что вблизи точки  $\varphi = \varphi_0$  имеется глубокая потенциальная «яма» (количественный критерий глубины «ямы» будет указан ниже). Разложим функцию (5) в ряд по степеням  $(\varphi - \varphi_0)$  и ограничимся только линейными и квадратичными членами. Получим

$$V(\varphi) \approx A + B(\varphi - \varphi_0) + C(\varphi - \varphi_0)^2, \quad (6)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} A &= \frac{V_1}{2}(1 - \cos \varphi_0) + \frac{V_2}{2}(1 - \cos 2\varphi_0) + \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\varphi_0), \\ B &= \frac{V_1}{2} \sin \varphi_0 + V_2 \sin 2\varphi_0 + \frac{3V_3}{2} \sin 3\varphi_0, \\ C &= \frac{V_1}{4} \cos \varphi_0 + V_2 \cos 2\varphi_0 + \frac{9V_3}{4} \cos 3\varphi_0. \end{aligned} \quad (7)$$

Мы приходим к решению задачи о линейном гармоническом осцилляторе, на который действует дополнительная постоянная сила. Известно [3], что это приводит к смещению всех уровней энергии осциллятора на одну и ту же величину. В итоге получаем выражение для торсионных энергетических уровней молекулы в осцилляторном приближении.

$$E_n = h(\omega) \left(n + \frac{1}{2}\right) + A - B^2/4C, \quad (8)$$

где  $\omega = \sqrt{2C/I}$ .

В качестве примера мы произвели численный расчет нескольких первых торсионных уровней для двух молекул с глубокими потенциальными «ямами»: FNH—NH<sub>2</sub> и FCH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub>. Потенциальные кривые, найденные неэмпирическим путем, по-прежнему брали из работы [5]. Согласно данным [5], молекула FNH—NH<sub>2</sub> имеет ярко выраженный минимум торсионного потенциала глубиной  $\sim 11$  ккал/моль (около  $5000 \text{ см}^{-1}$ ) вблизи точки  $\varphi_0 \approx 280^\circ$ , молекула FCH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> обладает минимумом глубиной  $\sim 7$  ккал/моль (около  $2400 \text{ см}^{-1}$ ) вблизи  $\varphi_0 \approx 180^\circ$ . Результаты расчета нескольких первых крутильных уровней для этих молекул в осцилляторном приближении приведены в табл. 3.

У обеих рассматриваемых молекул внутри потенциальной «ямы» помещается от 5 до 10 энергетических уровней (табл. 3), что указывает на достаточную глубину «ямы». Очевидно, торсионную потенциальную «яму» можно считать

Таблица 3  
Нижние крутильные уровни энергии для молекул FNH—NH<sub>2</sub> и FCH<sub>2</sub>—NH<sub>2</sub> в осцилляторном приближении ( $\text{см}^{-1}$ )

Уровень энергии крутильных колебаний	FNH—NH <sub>2</sub>	FCH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>
E <sub>0</sub>	1569,2	184,7
E <sub>1</sub>	1943,2	554,1
E <sub>2</sub>	2317,2	923,5
E <sub>3</sub>	2691,2	1292,9
E <sub>4</sub>	3065,2	1662,3
E <sub>5</sub>	3439,2	2031,7
E <sub>6</sub>	3813,2	

«достаточно глубокой» (и следовательно, осцилляторное приближение применимым) лишь в том случае, когда внутри «ямы» попадает не менее 5 круглых энергетических уровней.

Как показывают результаты расчета, частоты основного торсионного перехода  $0 \rightarrow 1$  для молекул  $\text{FNH}-\text{NH}_2$  и  $\text{FCH}_2-\text{NH}_2$  составляют соответственно 374 и  $369 \text{ см}^{-1}$ .

### Заключение

Торсионные уровни энергии можно относительно легко вычислить при использовании формализма Хилла — Матье в тех случаях, когда «волчок» или «остов» молекулы с внутренним вращением обладает определенной симметрией относительно торсионной оси или когда имеется ярко выраженная потенциальная «яма». Применение формализма Матье или осцилляторного приближения (в тех слу-

чаях, когда это возможно) позволяет проверить правильность решения торсионной задачи каким-либо общим методом, например вариационным. Последний метод, несомненно, является универсальным для решения торсионной задачи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А., Расовский М. Р. Расчет уровней энергии для симметричных молекул.— Оптика и спектроскопия, 1981, т. 51, № 4, с. 627—632.—
2. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул, т. 2. М.: ГИТТЛ, 1949.—
3. Ферми Э. Квантовая механика.— М.: Мир, 1968.—
4. Gribov L. A., Rasovsky M. R.— J. Mol. Struct., 1985, vol. 122, N 1—2, p. 15—34.
5. Radow L., Hehre W. J., Pople J. A.— J. Amer. Chem. Soc., 1972, vol. 94, N 7, p. 2371—2381.

Статья поступила 28 января 1988 г.

### SUMMARY

The variational method (published before) of solving the internal rotation problem for polyatomic molecules is most general and suitable for any torsional potential function. But for some molecules it is convenient to use analytical method of calculating energy levels. This method is based upon Mathieu — Hill formalism or upon oscillator approximation. In the paper an attempt is made to apply such formalism to determination of low energy levels for some polyatomic molecules which have certain torsional symmetry or rather deep minimum in torsional potential function. The calculated fundamental torsional frequencies are in good agreement with the experimental data. A conclusion is made that the method is quite simple and hence it can be applied for fast obtaining the control results in calculations of torsional spectra.