

УДК 539.194

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОТЕНЦИАЛА ПЕШЛЯ — ТЕЛЛЕРА ПРИ РАСЧЕТЕ ТОРСИОННЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ С ВЫСОКИМИ БАРЬЕРАМИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Г. ф. ЛОЗЕНКО, М. Р. РАСОВСКИЙ,
И. В. РЫБАЛЬЧЕНКО, Г. В. ХОВРИН

(Кафедра физики)

Предложен модельный потенциал для внутреннего вращения, так называемый модифицированный потенциал Пешля — Теллера. Проведено его сравнение с известной осцилляторной моделью для нескольких конкретных молекул с внутренним вращением. Показано, что точные торсионные значения энергии заключены в промежутке между соответствующими параметрами, полученными при использовании в торсионном уравнении Шредингера двух названных выше модельных потенциалов.

Точное аналитическое решение прямой торсионной задачи возможно лишь в случае симметричной молекулы, когда потенциал внутреннего вращения имеет чисто косинусоидальный вид [1, 2]. При этом соответствующее уравнение Шредингера сводится к уравнению Матье с табулированными собственными

значениями, которые (с точностью до постоянного множителя) отражают торсионные уровни энергии рассматриваемой молекулы. В более общих случаях применяются другие подходы, в частности вариационный метод [6], а также те или иные модельные потенциалы. Например, для молекул с высоким торсионным

Т а б л и ц а 1

Высота торсионных барьеров и торсионные вращательные постоянные для ряда молекул с симметрией C_{3v} (см⁻¹)

Параметр	CF_3-CF_3	CCl_3-CCl_3	CH_3-CCL_3	CH_3-CBr_3	CH_3-CH_3
V_0	1370,0	3774,0	1897,6	2019,9	1024,0
τ	0,38	0,114	5,299	5,297	10,705

барьером (барьер выше 1000 см^{-1} можно почти всегда считать высоким) справедлива модель гармонического осциллятора — «осцилляторное приближение». В этой модели для нахождения торсионных уровней энергии используется соотношение

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

где $\omega = \sqrt{\frac{2C}{J}}$ — гармоническая торсионная частота, см^{-1} ; J — приведенный момент инерции молекулы;

$$B = \frac{3}{2} V_0 \cdot \sin 3\varphi_0,$$

$$C = \frac{9}{4} V_0 \cos 3\varphi_0;$$

V_0 — высота торсионного барьера, см^{-1} ; φ_0 — период торсионной потенциальной функции $V(\varphi)$, зависящей от торсионной координаты φ (двугранного угла) и определяемой порядком симметрии молекулы.

Представляет интерес выяснить, насколько достоверно осцилляторное приближение воспроизводит истинные торсионные уровни молекулы. Поскольку уровни, найденные из осцилляторной модели, завышены, возникает необходимость использовать наряду с осцилляторной какую-либо другую модель торсионного потенциала, дающую меньшие значения уровней. Расчет показывает, что в данном случае может быть применен так называемый модифицированный потенциал Пешля — Теллера [5]

$$V(\varphi) = -\frac{\hbar^2}{2J} \cdot \frac{\alpha^2 l(l-1)}{c\hbar^2 \alpha \varphi}, \quad (2)$$

где α — параметр, определяющий ширину потенциальной ямы; $l > 1$. Нетрудно показать, что глубина ямы

$$V_0 = -\frac{\hbar^2}{2J} \alpha^2 l(l-1). \quad (3)$$

Уровни энергии в рассматриваемой

Таблица 2
Нижние торсионные уровни энергии для ряда молекул с симметрией C_{2v} (см^{-1})

Уровень	CCl_3-CCl_3		CH_3-CCl_3		CH_3-CBr_3		CF_3-CF_3		CH_3-CH_3		
	модель Пешля — Теллера	осцилляторная модель	модель Пешля — Теллера	осцилляторная модель	модель Пешля — Теллера	осцилляторная модель	модель Пешля — Теллера	точное решение (Матье)	осцилляторная модель		
E_0	30	31	139	143	143	154	33	34	140	151	
E_1	89	93	404	417	417	463	97	102	397	438	
E_2	148	155	647	669	669	773	159	171	610	692	
E_3	206	217	869	899	899	1082	219	239	779	931	
E_4	264	280	1069	1108	1108	1391	279	307	904	1035	
											157
											471
											785
											1099
											1414

модели находят из выражения [5]

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2J} \alpha^2 (l-n-1)^2, \quad (4)$$

при этом, разумеется, $n < l-1$.

Ниже мы будем пользоваться обозначением $\tau = \hbar / (2J)$ и при расчетах выражать вращательную постоянную τ в см^{-1} . Анализ показывает, что «границами» ямы с хорошей точностью можно считать значения $\alpha\varphi_0 = 3$, что соответствует

$$\alpha = \frac{3}{\varphi_0}.$$

Нами был рассмотрен ряд конкретных молекул с внутренним вращением на основе как осцилляторной модели, так и модели Пешля — Теллера. При возможности отыскивали точное решение торсионной задачи с помощью уравнения Матье. Анализируя данные о высотах торсионных барьеров и торсионных вращательных постоянных (табл. 1), заимствованные нами из монографий [3, 4], можно заключить, что все рассмотренные молекулы обладают симметрией 3-го порядка относительно торсионной оси, т. е. для них

$$\varphi_0 = \frac{2\pi}{3} \text{ или } \alpha = \frac{9}{2\pi} = 1,432.$$

Результаты расчета торсионных уровней энергии для перечисленных в табл. 1 молекул приведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что осцилляторная модель, как уже отмечалось, дает завышенные значения энергии, тогда как модель, основанная на потенциале Пешля — Теллера, — заниженные. Таким образом, предлагаемая нами модель торсионного потенциала не только позволяет оценивать сами торсионные уровни рассматриваемой мо-

лекулы, но и (вкуче с осцилляторной моделью) дает возможность «взять в вилку» тот или иной торсионный уровень. При этом упомянутая «вилка» для нижних уровней (а только нижние уровни важны при сопоставлении расчетных данных с соответствующими экспериментальными для внутреннего вращения) оказывается сравнительно мала (табл. 2). Следовательно, в тех случаях, когда точное решение задачи по методу Матье невозможно, с помощью двух модельных потенциалов можно указать неточность в определении того или иного торсионного уровня, причем эта неточность (по крайней мере для нижних уровней) будет вполне приемлемой.

Рассмотренные модели торсионного потенциала (осцилляторная и Пешля — Теллера) с успехом могут применяться и для расчетов уровней внутреннего вращения молекул с произвольной симметрией или вообще не обладающих симметрией по отношению к торсионной оси. Единственным условием, налагаемым при этом на форму торсионного потенциала, является сравнительно высокий барьер внутреннего вращения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Внутреннее вращение молекул / Под ред. Орвилл — Томаса В. Дж. — М.: Мир, 1977.
2. *Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И.* Колебания молекул, т. 2. — М.: ГИТТЛ, 1949.
3. Колебательная спектроскопия / Под ред. Варнс А., Орвилл — Томаса В. Дж. — М.: Мир, 1981.
4. *Финч А.* Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. — М.: Мир, 1973.
5. *Флюгге З.* Задачи по квантовой механике, т. 1. — М.: Мир, 1974.
6. *Gribov L. A., Rasovsky M. R.* — J. Mol. Struct., 1985, vol. 122, p. 15—34.

Статья поступила 13 марта 1991 г.

SUMMARY

A new model potential for internal rotation based upon the modified Pöschl-Teller potential function is suggested. The respective torsional eigenvalues, together with the ones found from the oscillatory potential model, allow to appreciate deviations of torsional energy levels as compared with their precise values.