

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЕЛИЧИНЫ БАРЬЕРА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ОТ ФОРМЫ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ КРИВОЙ

Г. А. Натанзон

Предложена новая аппроксимация формы потенциальной кривой, использованная для расчета величины барьера внутреннего вращения и частот колебательных переходов.

Одним из способов определения высоты барьера внутреннего вращения является восстановление потенциальной кривой по частоте крутильных колебаний в предположении косинусоидального потенциала [1]. В основе такого подхода лежит широко распространенное мнение, что уже первый член разложения потенциальной функции $V(\alpha)$ в ряд Фурье хорошо аппроксимирует этот ряд. Однако расчеты, будто бы подтверждающие [2] такую точку зрения, проводятся, как правило, с привлечением теории возмущений, применение которой оправдано лишь, если ряд Фурье для функции $V(\alpha)$ быстро сходится.

В настоящей работе предлагается аппроксимировать отрезок потенциальной кривой, заключенный между двумя соседними максимумами, функцией

$$V(\alpha) = Fb^2 \frac{n(n+1)}{\operatorname{ch}^2(b\alpha)}, \quad (1)$$

удобной тем, что при любом целом положительном n общее решение уравнения Шредингера ¹

$$\left[-F \frac{d^2}{d\alpha^2} + V(\alpha) - E \right] \psi = 0 \quad (2)$$

может быть, как легко показать индукцией по n , записано в виде

$$\psi(\alpha) = A_1 \eta_{n+1}(z; bx) + A_2 \eta_{n+1}(z; -bx), \quad (3)$$

здесь $z = (1/b) \sqrt{-E/F}$,

$$\eta_{n+1}(z; x) = (\operatorname{ch} x)^{n+1} \left[-\frac{1}{\operatorname{ch} x} \frac{d}{dx} \right]^{n+1} \exp(-zx). \quad (4)$$

Заметим, что функция

$$\varphi_n(z; x) = P_n^{(z, -z)}(\operatorname{th} x) \exp(-zx), \quad (5)$$

где $P_n^{(z, -z)}$ — полином Якоби, также является решением уравнения (2). Из сравнения асимптотик при $x \rightarrow \infty$ функций (4) и (5) находим $\eta_{n+1} = zn! \varphi_n$.

В соответствии с теорией Флоке (см., например, [3]) при любой энергии E существует решение уравнения (2), удовлетворяющее следующему

¹ Для молекул с заторможенным вращением атомной группы типа симметричного волчка величина F не зависит от угла внутреннего вращения α .

граничному условию: $\psi(2\pi/3) = e^{i\theta} \psi(-2\pi/3)$. Величина θ как функция энергии E определяется равенством

$$\cos \theta = \frac{\psi_s \psi'_a + \psi_a \psi'_s}{\psi_s \psi'_a - \psi_a \psi'_s} \Big|_{\alpha = \frac{2\pi}{3}} \quad (6)$$

и может принимать лишь вещественные или чисто мнимые значения. В равенстве (6) через ψ_s и ψ_a обозначены соответственно симметричное ($A_1 = A_2$) и антисимметричное ($A_1 = -A_2$) решения уравнения (2). Необходимо отметить, что при целочисленных значениях x или $\text{sh}(x)$, или $\text{ch}(x)$ является полиномом степени x от $\text{sh} x$. Поэтому при любом целом $x < n$ одна из функций ψ_s и ψ_a тождественно равна нулю, и, следовательно, в правой части равенства (6) имеет место неопределенность типа 0/0. Для ее устранения целесообразно воспользоваться следующей формулой:

$$\gamma_{ln}(x_1 + x_2; x) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \gamma_{ln-k}(x_1; x) \gamma_{lk}(x_2; x), \quad (7)$$

легко получаемой из определения (4) функции γ_{ln} .

Здесь будут рассмотрены лишь молекулы с внутренним вращением атомной группы симметрии C_{3v} . Так как исследование вращательной структуры инфракрасных полос поглощения выходит за рамки настоящей работы, то ищутся только периодические (с периодом 2π) решения уравнения (2), отвечающие нулевому вращательному моменту. Величина $\cos \theta$ принимает два значения: 1 ($\theta = 0$) для невырожденных и $-1/2$ ($\theta = 2\pi/3$) для дважды вырожденных уровней. Подставляя каждое из этих значений в равенство (6) и решая относительно E получающиеся при этом трансцендентные уравнения, находим энергетический спектр.

Конкретные расчеты были проведены нами применительно к молекулам CH_3SiH_3 , CH_3SiF_3 и CH_3CHO , для которых число энергетических уровней под барьером невелико. Используемые при расчете экспериментальные данные (табл. 1)² взяты из работ [4-6]. В табл. 1 приведены также частоты перехода $0 \rightarrow 2$ и величина барьера V_3 внутреннего вращения для косинусоидального потенциала, выбранного так, чтобы отвечающая ему частота основного тона совпала с экспериментально наблюдаемой. Аналогично при каждом фиксированном n в (1) выбирается и параметр b . Далее целое число n варьируется таким образом, чтобы получить для частоты ω_{02} значение, близкое к экспериментальному. Для предварительных оценок удобно воспользоваться соотношением

$$n \sim \frac{4\omega_{01} - \omega_{02}}{4\omega_{01} - 2\omega_{02}}. \quad (8)$$

Таблица 1
Результаты расчетов с косинусоидальным потенциалом

Молекула	F	V_3	ω_{01}	ω_{02}	
				эксперимент	расчет
CH_3SiH_3	8.22	558	183	313	332
CH_3SiF_3	5.35	518	145	255	275
CH_3CHO	7.69	413	150	262	262

Заметим также, что при заданном n параметр b может быть с погрешностью не более 0.5% определен по формуле

$$b \simeq \left(\frac{\omega_{01}}{2n-1} F^{-1} \right)^{1/2}. \quad (9)$$

² Все размерные величины в табл. 1 и 2 даны в обратных сантиметрах.

Таблица 2

Результаты расчетов с потенциалом, предложенным в данной работе

Молекула	n	V_0	$-v_3$	$-v_9$	$-v_{15}$	ω_{02}
CH_3SiH_3	5	525	495.5	14.0	4.1	314
CH_3SiF_3	5	435	414.3	11.7	2.6	254
CH_3CHO {	6	447	413.7	14.2	4.9	260
	7	473	439.5	17.2	6.1	285

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Кроме частот ω_{02} и барьеров V_0 внутреннего вращения, в таблице приведены нечетные коэффициенты Фурье v_{2m+1} , взятые с обратным знаком.

Представляет интерес провести более детальное сравнение рассчитанного спектра с экспериментальным. Так, по оценке работы [4] частоты переходов $0 \rightarrow 3$ (A) и $0 \rightarrow 3$ (E) в молекуле метилсилана равны соответственно 415 и 465 см^{-1} , в то время как при решении уравнения (6) для этих частот получаются значения 425 и 476 см^{-1} вместо 449 и 494 см^{-1} , найденных в [7] в предположении косинусоидального потенциала. Для наблюдавшегося авторами работы [6] перехода $0 \rightarrow 2$ (E) с частотой 276 см^{-1} рассчитанная из (6) величина лежит в пределах от 275 см^{-1} ($n=6$) до 278 см^{-1} ($n=7$). Близкое значение для этой частоты (277 см^{-1}) дает и уравнение Матье. Таким образом, имеется два потенциала с практически идентичными спектрами, отличающиеся друг от друга как формой, так и величиной барьера. Неоднозначность, возникающая при восстановлении потенциала крутильных колебаний по заданному спектру, приводит к дополнительной ($\sim 10\%$) погрешности в определении барьера внутреннего вращения.

Литература

- [1] K. D. Möller, W. G. Rothschild. Far Infrared Spectroscopy. Wiley—Interscience, New York, 1970.
- [2] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1959.
- [3] H. D. Koenig. Phys. Rev., 44, 657, 1933.
- [4] D. R. Lide, D. K. Coles. Phys. Rev., 80, 911, 1950.
- [5] J. Sheridan, W. Gordy. J. Chem. Phys., 19, 965, 1951.
- [6] W. G. Fateley, F. A. Miller. Spectrochim. Acta, 17, 857, 1961.
- [7] D. Kivelson. J. Chem. Phys., 22, 1733, 1954.

Поступило в Редакцию 3 августа 1973 г.