

# РАСЧЕТ МИКРОВОЛНОВОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛ С ВНУТРЕННИМ ВРАЩЕНИЕМ АТОМНОЙ ГРУППЫ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Г. А. Натанзон

Предлагается алгоритм для расчета энергетических уровней молекул с внутренним вращением атомной группы  $C_{3v}$ -симметрии. Алгоритм основывается на разложении волновой функции в ряд по тригонометрическим функциям и функциям симметрического ротатора. Главное преимущество развиваемого метода расчета заключается в том, что порядок рассматриваемых матриц целиком определяется вращательным квантовым числом и не зависит от того, на каком члене обрывается ряд при численном решении задачи. Проведенные с помощью ЭВМ расчеты позволили оценить точность некоторых приближенных методов вычисления переходов в микроволновой области спектра.

Спектральные переходы в микроволновой области для молекул с внутренним вращением обычно удается успешно интерпретировать на основе следующего модельного гамильтониана:

$$\hat{h} = \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^4 N_k \mu_{kl}^0 \hat{N}_l + V(\alpha), \quad (1)$$

здесь  $\hat{N}_1, \hat{N}_2, \hat{N}_3$  — операторы проекций вращательного момента,  $\hat{N}_4 = i(d/d\alpha)$ ,  $\alpha$  — угол внутреннего вращения. Этот модельный гамильтониан может быть получен из полного гамильтониана (описывающего движение ядер в поле адиабатического потенциала) приближенным отделением колебаний с помощью условий Эккарта—Сэвитца [1]. Если хотя бы одна из вращающихся частей молекулы представляет собой симметричный волчок, то величины  $\mu_{kl}^0$  не зависят от угла  $\alpha$ . Для расчета частот микроволновых переходов в молекулах такого типа обычно применяются различные варианты теории возмущений, наиболее распространенным из которых является метод главных осей (МГО) [2-4]. К сожалению, отсутствие малого параметра, по которому можно было бы вести разложение, не позволяет хотя бы приближенно оценить границы применимости и точность названного метода. Ряды теории возмущений неожиданно медленно сходятся для молекулы уксусной кислоты [5, 6], поэтому вычисление энергетических уровней этой молекулы по МГО оказывается довольно трудоемким даже при сравнительно низкой точности расчета.

Из других вариантов теории возмущений следует отметить метод внутренних осей (см., например, [7]) и приближение почти свободного внутреннего вращения [2]. Математически корректная формулировка метода внутренних осей, обычно применяемого для слегка асимметричных молекул, была дана в работах Вудса [8, 9]. С помощью составленной Вудсом программы, предназначенной, однако, лишь для соединений с высоким барьером внутреннего вращения, были рассчитаны и интерпретированы спектры молекул  $CF_3CHO$  [10] и  $CF_3PH_2$  [11]. Расчет моле-

кулы  $\text{CH}_3\text{SeH}$  с низким барьером был выполнен в [12] по специально разработанной для этого случая программе.

Предлагаемый в настоящей работе алгоритм и составленная на его основе программа позволяют вычислять по заданным вращательным постоянным и барьеру внутреннего вращения (в предположении косинусоидального потенциала) частоты микроволновых переходов в любых молекулах с одним симметричным волчком, вращающимся вокруг остова, обладающего плоскостью симметрии. Для решения этой задачи целесообразно, используя базис, построенный из произведений тригонометрических гармоник  $\exp(3in\alpha)$  на вещественные волновые функции жесткого симметричного волчка, представить уравнение Шредингера с гамма-матрицей (1) в матричной форме<sup>1</sup>

$$\sum_{k=1}^{2J+1} \{ \delta_{lk} [F(3n+m)^2 - E] + t_{lk} - i(3n+m) \sigma_{lk} \} c_{n,k} + \frac{1}{4} V_0 (c_{n+1,l} + c_{n-1,l}) = 0, \quad (2)$$

здесь  $F$  — вращательная постоянная,  $E$  — энергия,  $V_0$  — высота барьера внутреннего вращения. Квантовое число  $m$  принимает значения: 0 для невырожденных и  $\pm 1$  для дважды вырожденных уровней. Индекс  $k$  нумерует сначала  $J+1$  четных волновых функций, а затем  $J$  нечетных. Явные выражения для элементов  $t_{lk}$  и  $\sigma_{lk}$  симметричной и антисимметричной матриц  $t$  и  $\sigma$  могут быть получены, если воспользоваться известным матричным представлением для операторов проекций вращательного момента [13]. Существенно, что вещественные части  $c_{n,k}^R$  коэффициентов  $c_{n,k}$  при  $k \leq J+1$  ( $k > J+1$ ) оказываются связанными только друг с другом и с мнимыми частями  $c_{n,l}^{\text{Im}}$  коэффициентов  $c_{n,l}$ , где  $l > J+1$  ( $l \leq J+1$ ). Поэтому после выделения вещественных и мнимых частей коэффициентов  $c_{n,k}$  система уравнений (2) расщепляется на две эквивалентные подсистемы. Если остов не обладает плоскостью симметрии, то для нахождения частот  $E$ -переходов приходится решать систему уравнений ( $m=1$  или  $m=-1$ ), каждое собственное значение которой дважды вырождено. Соответствующие собственные векторы преобразуются один в другой при умножении волновой функции на мнимую единицу. Второе линейно независимое решение уравнения Шредингера может быть получено заменой в (2)  $m$  на  $-m$ .

Для решения системы уравнений (2) рядом авторов [14, 15] были составлены программы, основанные на вариационной процедуре. Однако необходимость в привлечении при больших  $J$  очень широкого базиса делает такой подход малоэффективным. Так, например, авторам работы [15] удалось получить переходы лишь для  $J \leq 3$ . Что касается молекулы  $\text{CF}_3\text{NO}_2$  [14], то за счет имеющейся у нее дополнительной симметрии порядок векового уравнения значительно понижается.

Преимущество описанного ниже алгоритма состоит в том, что порядок матриц, с которыми приходится оперировать, не зависит от размера базиса.

Вводя обозначения

$$C_n^{(+)} = (c_{n,1}^R, \dots, c_{n,J+1}^R, c_{n,J+2}^{\text{Im}}, \dots, c_{n,2J+1}^{\text{Im}})$$

и

$$D_n = (C_{n+1}^{(+)}, C_n^{(+)}),$$

представим два первых члена последовательности векторов  $D_n$  в виде  $D_{-1} = B_{-1}D_0$ ,  $D_0 = B_0D_0$ , где

$$B_{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1_{2J+1} \\ 1_{2J+1} & 0 \end{pmatrix}$$

и  $B_0 = 1$  — квадратные матрицы порядка  $4J+2$ . В соответствии с (2) отсюда следует, что и любой вектор  $D_n$  может быть представлен в виде

$$D_n = B_n D_0, \quad (3)$$

<sup>1</sup> Здесь и ниже для простоты изложения предполагается, что остов молекулы не обладает осью симметрии второго порядка.

здесь матрицы  $B_n$  связаны рекуррентными соотношениями

$$\frac{1}{4} V_0 (B_n + B_{n-2}) + \begin{pmatrix} S_{n-1} & 0 \\ 0 & S_{2-n} \end{pmatrix} B_{n-1} = 0, \quad (4)$$

где

$$S_n = 1 [(3n + m)^2 F - E] + t - i\sigma (3n + m). \quad (5)$$

Соотношение (4) позволяет выразить каждую последующую матрицу  $B_n$  через предыдущие. Обозначая  $\lim_{n \rightarrow \infty} B_n$  через  $B$ , находим

$$BD_0 = 0 \quad (6)$$

и, следовательно,

$$\det B = 0. \quad (7)$$

Таким образом, систему бесконечного числа уравнений (2) удалось свести к системе  $2 \times (2J+1)$  уравнений, при этом элементы матрицы  $B$  являются сложными функциями энергии  $E$ . Энергетический спектр задачи определяется из условия (7). При решении уравнения (6) целесообразно учесть то обстоятельство, что ранг матрицы  $B$  (при отсутствии случайного вырождения) на единицу меньше ее порядка, и, следовательно, собственный вектор, отвечающий нулевому собственному значению, может быть построен из алгебраических дополнений к элементам некоторой строки матрицы  $B$ .

Рассмотренный алгоритм пригоден как для  $A$ -, так и для  $E$ -уровней, однако при отсутствии вырождения можно, воспользовавшись вещественностью волновой функции  $\phi$ , уменьшить порядок матриц  $B_n$  до  $2J+1$ . Для этого прежде всего введем наряду с векторами  $C_n^{(+)}$ , где  $n=0, 1, \dots$ , векторы

$$C_n^{(-)} = (c_{n,1}^{Im}, \dots, c_{n,J+1}^{Im}, c_{n,J+2}^R, \dots, c_{n,2J+1}^R)$$

и выразим их соответственно через векторы

$$C^{(+)} = (c_{0,1}^R, \dots, c_{0,J+1}^R, c_{1,J+2}^{Im}, \dots, c_{1,2J+1}^{Im})$$

и

$$C^{(-)} = (c_{0,1}^{Im}, \dots, c_{0,J+1}^{Im}, c_{1,J+2}^R, \dots, c_{1,2J+1}^R)$$

посредством равенств

$$C_n^{(\pm)} = B_n^{(\pm)} C^{(\pm)}, \quad (8)$$

где матрицы  $B_n^{(\pm)}$  связаны между собой соотношениями, аналогичными (4),

$$\frac{1}{4} V_0 (B_n^{(\pm)} + B_{n-2}^{(\pm)}) + S_{n-1} B_{n-1}^{(\pm)} = 0. \quad (9)$$

Матрицы  $B_0^{(\pm)}$  определяются непосредственно из вида векторов  $C^{(\pm)}$  и равны соответственно

$$B_0^{(+)} = \begin{pmatrix} 1_{J+1} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B_0^{(-)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1_J \end{pmatrix}.$$

Матрицы

$$B_1^{(+)} = \begin{pmatrix} \frac{2}{V_0} S_0^{(1)} & 0 \\ 0 & 1_J \end{pmatrix} \quad (10a)$$

$$B_1^{(-)} = \begin{pmatrix} 1_{J+1} & 0 \\ 0 & \frac{2}{V_0} S_0^{(2)} \end{pmatrix} \quad (10b)$$

находим, учитывая, что вследствие вещественности функции  $\phi$  коэффициенты  $c_{n,k}$  и  $c_{-n,k}$  комплексно сопряжены, и, следовательно,  $c_{1,k}^R = c_{-1,k}^R$ ,  $c_{1,k}^{Im} = -c_{-1,k}^{Im}$ . Через  $S_0^{(1)}$  в (10a) обозначена субматрица матрицы  $S_0$ ,

образованная пересечением первых  $J+1$  строк и столбцов; аналогично через  $S_i^{(\pm)}$  в (106) обозначена субматрица, образованная пересечением последних строк и столбцов. Переходя к пределу при  $n \rightarrow \infty$ , получаем для векторов  $C^{(+)}$  и  $C^{(-)}$  уравнения, аналогичные (6).

Описанная процедура расчета невырожденных уровней может быть обобщена и на случай молекул с остовом произвольной симметрии. Матрицы  $V_n$  будут при этом иметь порядок  $4J+2$ , а

$$C = (c_{0,1}^R, \dots, c_{0,2J+1}^R, c_{1,1}^{Im}, \dots, c_{1,2J+1}^{Im}).$$

При конкретных расчетах последовательность матриц  $V_n$  или  $V_n^{(\pm)}$  образуется на некотором конечном  $n$ , после чего ищутся нули детерминанта матрицы  $V_n$  для  $E$ -уровней, и матрицы  $V_n^{(\pm)}$  — для  $A$ -уровней. Индекс  $n$  выбирается так, чтобы дальнейшее увеличение  $n$  не приводило с заданной точностью 0.01 Мгц к изменению вычисляемого спектра энергий. Такой расчет энергетического спектра для модельного гамильтониана  $\hat{h}$  производился по составленной нами программе при значениях вращательных постоянных и барьеров внутреннего вращения, рекомендованных в работах [6, 10, 16–18]. В этих работах даны также экспериментально наблюдаемые и вычисленные по теории возмущений частоты микроволновых переходов. Поэтому всегда можно восстановить абсолютные значения частот по приведенным в табл. 1–4 погрешностям  $\Delta\nu_A$  и  $\Delta\nu_E$ , где через  $\Delta\nu$  обозначена выраженная в мегагерцах разность между вычисленным нами значением частоты  $\nu$  и рассчитанным по теории возмущений.

Таблица 1

Оценка точности МГО на примере молекул монометилфураза и триметилтиофена

| Монометилфуразан      |               |               | Триметилтиофен        |               |               |
|-----------------------|---------------|---------------|-----------------------|---------------|---------------|
| переходы              | $\Delta\nu_A$ | $\Delta\nu_E$ | переходы              | $\Delta\nu_A$ | $\Delta\nu_E$ |
| $1_{01}^+ - 2_{02}^+$ | 0.08          | 0.08          | $2_{02}^+ - 3_{03}^+$ | 0.05          | 0.05          |
| $2_{02}^+ - 3_{03}^+$ | 0.30          | 0.31          | $2_{11}^- - 3_{12}^-$ | -0.21         | -0.22         |
| $2_{12}^+ - 3_{13}^+$ | 0.58          | 0.62          | $2_{12}^- - 3_{13}^-$ | 0.16          | 0.16          |
| $2_{11}^- - 3_{12}^-$ | -0.49         | -0.49         | $3_{03}^+ - 4_{04}^+$ | 0.16          | 0.16          |
| $3_{03}^+ - 4_{04}^+$ | 0.69          | 0.73          | $3_{12}^- - 4_{13}^-$ | -0.25         | -0.25         |
| $3_{12}^- - 4_{13}^-$ | -0.55         | -0.59         | $3_{13}^+ - 4_{14}^+$ | 0.23          | 0.25          |
| $3_{13}^+ - 4_{14}^+$ | 0.85          | 0.91          | $4_{04}^+ - 5_{05}^+$ | 0.30          | 0.31          |
| $3_{13}^- - 4_{14}^-$ | -0.09         | -0.03         | $4_{13}^- - 5_{14}^-$ | -0.25         | -0.26         |
| $3_{03}^- - 4_{14}^-$ | 1.62          | 1.67          | $4_{14}^+ - 5_{15}^+$ | 0.32          | 0.32          |

Таблица 2

Погрешности расчета микроволнового спектра молекулы пропилена в основном и возбужденных торсионных состояниях

| Переходы              | $v=0$         |               | $v=1$         |               | $v=2$         |               |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
|                       | $\Delta\nu_A$ | $\Delta\nu_E$ | $\Delta\nu_A$ | $\Delta\nu_E$ | $\Delta\nu_A$ | $\Delta\nu_E$ |
| $0_{00}^+ - 1_{01}^+$ | 0.97          | 0.97          | 2.73          | 3.22          | 4.85          | 8.55          |
| $1_{01}^+ - 2_{02}^+$ | 1.98          | 2.02          | 6.47          | 6.24          | 9.15          | 17.85         |
| $1_{11}^+ - 2_{12}^+$ | 8.41          | 8.44          | 26.98         | 26.58         | 43.94         | 6.00          |
| $1_{10}^- - 2_{11}^-$ | -5.17         | -5.15         | -16.40        | -16.07        | -27.46        | 12.51         |

Таблица 3

Погрешности расчета спектра  
молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  по МГО  
с учетом «поправки к знаменателю»

| Переходы        | $\Delta\nu_A$ | $\Delta\nu_E$ |
|-----------------|---------------|---------------|
| $0_{00}-1_{11}$ | -0.13         | 1.08          |
| $1_{11}-2_{02}$ | 0.12          | -0.98         |
| $1_{01}-2_{12}$ | -0.15         | 0.35          |
| $2_{02}-2_{11}$ | -0.09         | -0.42         |
| $2_{11}-2_{20}$ | -0.30         | -3.03         |
| $2_{12}-2_{21}$ | -0.40         | 3.25          |

Таблица 4

Оценка точности метода Вудса  
на примере молекулы  $\text{CF}_3\text{CHO}$  ( $v=0$ )

| Переходы        | $\Delta\nu_A$ | Переходы        | $\Delta\nu_A$ |
|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| $1_{11}-0_{00}$ | 1.1           | $3_{03}-2_{12}$ | 5.7           |
| $2_{20}-1_{11}$ | -9.5          | $3_{21}-2_{12}$ | -12.3         |
| $2_{21}-1_{10}$ | -4.4          | $3_{31}-2_{20}$ | -12.5         |
| $2_{12}-1_{01}$ | 8.7           | $3_{30}-2_{21}$ | -12.6         |

Табл. 1 иллюстрирует точность расчета по МГО микроволнового спектра молекул монометилфураза-на [16] и триметилтиофена [17] в ос-

новном торзионном состоянии. Как видно из табл. 1, погрешности расчета по МГО переходов, происходящих без изменения четности, сравнительно невелики, а расщепления  $\nu_A-\nu_E$  вычисляются практически точно. Если же переход происходит между уровнями различной четности, причем нечетный уровень расположен выше четного, то расчеты по МГО частот  $\nu_A$  и  $\nu_E$  при больших  $J$  значительно грубее. Для  $R$ -ветви переходам между четными уровнями отвечают, как правило, положительные погрешности  $\Delta\nu$ , а переходам между нечетными уровнями — отрицательные (во всяком случае, в основном торзионном состоянии). Поэтому с увеличением  $J$  энергии четных уровней оказываются все более заниженными, а энергии нечетных уровней — завышенными, т. е. при больших  $J$  рассчитываемые по МГО расстояния между четными уровнями и лежащими над ними нечетными уровнями в значительной степени завышены. Так, например, для частот  $A$ -переходов  $3_{13}^+-3_{22}^-$ ,  $4_{14}^+-4_{23}^-$  и  $5_{15}^+-5_{24}^-$  в молекуле монометилфураза-на точный расчет, использующий рекомендованные в [16] параметры, дал следующие значения: 21906.92, 23868.24 и 26341.15 Мгц, в то время как частоты, рассчитанные по теории возмущений, равны соответственно 21907.97, 23870.08 и 26344.00 Мгц [16] (экспериментально наблюдаемые значения 21907.02, 23868.80 и 26342.76 Мгц). Для погрешностей  $\Delta\nu_A$  находим —1.05, —1.84 и —2.85 Мгц.

Как и следовало ожидать, точность расчета по теории возмущений падает с увеличением торзионного квантового числа (табл. 2). Для того чтобы можно было сопоставлять результаты точных вычислений с полученными в [18] по МГО, для каждого торзионного состояния молекулы пропилена в соответствии с [18] выбирался свой набор вращательных постоянных и своя высота барьера, хотя уже по определению очевидно, что такие величины, как  $F$  и  $V_0$ , не могут в принципе зависеть от торзионного квантового числа.

В случае сравнительно медленной сходимости рядов теории возмущений учет так называемой «поправки к знаменателю» [19], как показали проведенные для молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [6] расчеты, не приводят к достаточно эффективным результатам (табл. 3) из-за больших погрешностей при вычислении  $E$ -переходов.

Как видно из табл. 4, точность проделанного Вудсом расчета оказалась слишком низкой и, что особенно плохо, падает с увеличением  $J$ . Важность проведенного нами исследования связана с тем обстоятельством, что в последнее время метод Вудса, обобщенный им на случай молекул с произвольным числом волчков [9], начал применяться при расчетах микроволновых спектров молекул с заторможенным вращением двух метильных групп [20–22].

Как следует из проведенного анализа, предлагаемый в настоящей работе универсальный метод расчета микроволновых спектров молекул может быть с успехом применен вместо различных вариантов теории

возмущений в случаях, когда требуется, чтобы точность расчета была порядка точности эксперимента, в частности при учете колебательно-вращательного взаимодействия.

Автор выражает глубокую признательность М. Н. Адамову за ряд ценных критических замечаний.

### Литература

- [1] A. Sayvetz. J. Chem. Phys., 7, 383, 1939.
- [2] E. B. Wilson, Jr., C. C. Lin, L. R. Lide, Jr. J. Chem. Phys., 23, 136, 1955.
- [3] R. W. Kilb, C. C. Lin, E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Phys., 26, 1695, 1957.
- [4] D. R. Herschbach. J. Chem. Phys., 31, 91, 1959.
- [5] W. J. Tabor. J. Chem. Phys., 27, 974, 1957.
- [6] L. C. Krisher, E. Saegebath. J. Chem. Phys., 54, 4553, 1971.
- [7] Y. Y. Kwan, D. M. Dennison. J. Mol. Spectr., 43, 291, 1972.
- [8] R. C. Woods. J. Mol. Spectr., 21, 4, 1966.
- [9] R. C. Woods. J. Mol. Spectr., 22, 49, 1967.
- [10] R. C. Woods. J. Chem. Phys., 46, 4789, 1967.
- [11] I. Y. M. Wang, C. O. Britt, A. H. Cowley, J. E. Boggs. J. Chem. Phys., 48, 812, 1968.
- [12] C. H. Thomas. J. Chem. Phys., 59, 70, 1973.
- [13] Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. Квантовая механика. Физматгиз, М., 1963.
- [14] W. M. Tolles, E. Tannenbaum, W. D. Gwinn. J. Chem. Phys., 43, 3019, 1965.
- [15] R. J. Anderson, W. D. Gwinn. J. Chem. Phys., 49, 3988, 1968.
- [16] E. Saegebath. J. Chem. Phys., 52, 1476, 1970.
- [17] T. Ogata, K. Kozima. J. Mol. Spectr., 42, 38, 1972.
- [18] E. Hirota. J. Chem. Phys., 45, 1984, 1966.
- [19] D. Stelman. J. Chem. Phys., 41, 2111, 1964.
- [20] J. Meier, A. Bauder, Hs. H. Günthard. J. Chem. Phys., 57, 1219, 1972.
- [21] K. P. R. Nair, H. D. Rudolph, H. Dreizler. J. Mol. Spectr., 48, 571, 1973.
- [22] A. R. Mochel, A. Bjørseth, C. O. Britt, J. E. Boggs. J. Mol. Spectr., 48, 107, 1973.

Поступило в Редакцию 3 января 1974 г.