

## ГАРМОНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФУНКЦИЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПОТЕНЦИАЛ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ

Л. Н. Марголин, Ю. А. Пентин и В. И. Тюлин

Анализируются некоторые общие свойства потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ):  $V(\varphi) = (1/2) \sum_m V_m (1 - \cos m\varphi)$ , важные для процесса построения ее по экспериментальным данным. Исследованы конкретные модельные потенциалы, которые конструировались путем аддитивного наложения элементарных взаимодействий вида  $U(r) = Ar^{-2n}$  или (и)  $U(r) = Be^{\alpha r}$ . Выведены аналитические выражения для коэффициентов Фурье  $V_m$  простейших потенциалов, что позволило выяснить влияние параметров элементарных взаимодействий ( $n$  и  $\alpha$ ), а также геометрических факторов, на скорость убывания величин  $V_m$  с ростом номера гармоники  $m$ .

Проблема предсказания барьеров внутреннего вращения в настоящее время не может считаться решенной, несмотря на некоторые успехи полуэмпирических методов для отдельных классов химических соединений [1-5]. Особенно большие трудности возникают при оценке барьеров низкой симметрии; при этом, очевидно, более важную роль, нежели в случае симметричных барьеров, играют детали характера несвязанных взаимодействий. Информацию о тонких особенностях этих взаимодействий может в принципе дать анализ детальной формы потенциальных кривых внутреннего вращения, полученных на основе экспериментальных данных для широкого круга соединений [6]. Для построения подобных кривых необходимо, во-первых, иметь весьма подробные и надежные собственно экспериментальные данные и, во-вторых, корректный метод восстановления потенциальной кривой по этим данным, поскольку потенциал внутреннего вращения не является непосредственно измеряемой величиной. Вторая часть задачи является весьма актуальной, но, к сожалению, мало освещалась в литературе. В настоящей статье рассматриваются некоторые общие свойства потенциальной функции внутреннего вращения, важные для процесса ее построения.

Вводимый с самого начала в определенном приближении<sup>1</sup> потенциал внутреннего вращения — периодическая функция двугранного угла  $\varphi$ , определяющего взаимное положение двух, в общем случае асимметричных валцов, — обычно записывается с помощью ряда Фурье в виде

$$V(\varphi) = (1/2) \sum_m V_m (1 - \cos m\varphi) + (1/2) \sum_m U_m \sin m\varphi, \quad (1)$$

авторский предполагает, что  $V(0) = 0$ . Если хотя бы один из валцов обладает плоскостью симметрии, проходящей через ось внутреннего вращения, то функция оказывается симметричной относительно некоторой точки  $\varphi = \Theta$  и тогда между  $V_m$  и  $U_m$  существует соотношение [7]:  $U_m = V_m \operatorname{tg} m\Theta$ .

<sup>1</sup> Обычно пренебрегают взаимодействием кручения с колебаниями молекулы и вращением ее как целого.



Чаще всего рассматривается случай, когда точка  $\varphi = \Theta$  совпадает с минимумом одной из потенциальных ям. Если принять этот минимум за начало отсчета ( $\varphi = \Theta = 0$ ), то потенциальная функция приобретает вид

$$V(\varphi) = (1/2) \sum_m V_m (1 - \cos m\varphi). \quad (2)$$

В дальнейшем для простоты будет рассматриваться потенциал только в виде (2).

Задача поиска детального вида функции  $V(\varphi)$  состоит в вычислении возможно большего числа коэффициентов  $V_m$ , для чего могут быть привлечены следующие соотношения между этими коэффициентами и экспериментальными величинами.

1. Если  $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2 \dots$  — углы, соответствующие устойчивым конформациям, причем  $\varphi_0 = 0$  отвечает наиболее устойчивой из них:  $V(\varphi_0) = 0$ ,  $\Delta E_i$  — разности энергии между поворотными изомерами, а  $\omega_{i0}, \omega_{i1} \dots$  — соответствующие им крутильные частоты, то

$$\left. \begin{aligned} V(\varphi_1) &= (1/2) \sum_m V_m (1 - \cos m\varphi_1) = \Delta E_1 - (1/2) (\omega_{i0}^2 - \omega_{i1}^2), \\ V(\varphi_2) &= (1/2) \sum_m V_m (1 - \cos m\varphi_2) = \Delta E_2 - (1/2) (\omega_{i0}^2 - \omega_{i1}^2) \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

2. Если известны  $\varphi_1, \varphi_2 \dots$  — геометрические положения минимумов, отвечающих устойчивым конформациям, то

$$\left. \begin{aligned} V'(\varphi_1) &= (1/2) \sum_m m V_m \sin m\varphi_1 = 0, \\ V'(\varphi_2) &= (1/2) \sum_m m V_m \sin m\varphi_2 = 0 \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

3. Если известны  $\Delta V_i^*$  — барьеры внутреннего вращения, отсчитываемые от минимума самой устойчивой конформации, то, учитывая равенство нулю производной в точках максимумов  $\varphi = \varphi_i^*$ , имеем

$$\left. \begin{aligned} V(\varphi_1^*) &= (1/2) \sum_m V_m (1 - \cos m\varphi_1^*) = \Delta V_1, \\ V'(\varphi_1^*) &= (1/2) \sum_m m V_m \sin m\varphi_1^* = 0 \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

4. Если геометрия поворотных изомеров известна и можно вычислить соответствующие приведенные моменты инерции  $I_{пр}^i$ , а также отвечающие им вращательные постоянные  $F_i$ , то, зная частоты крутильных колебаний  $\omega_{ii}$  и рассматривая их отдельно от других колебаний, получаем [8, 9]

$$\left. \begin{aligned} V''(\varphi_0) &= (1/2) \sum_m m^2 V_m = \frac{\omega_{i0}^2}{2F_0} = k_0, \\ V''(\varphi_1) &= (1/2) \sum_m m^2 V_m \cos m\varphi_1 = \frac{\omega_{i1}^2}{2F_1} = k_1 \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

5. Если известны постоянные ангармоничности крутильных колебаний  $x_{tti}$ , то

$$\left. \begin{aligned} -V^{(4)}(\varphi_0) &= (1/2) \sum_m m^4 V_m = \frac{\omega_{i0}^2}{2F_0} \frac{-8x_{t10}}{F_0}, \\ -V^{(4)}(\varphi_1) &= (1/2) \sum_m m^4 V_m \cos m\varphi_1 = \frac{\omega_{i1}^2}{2F_1} \frac{-8x_{t11}}{F_1} \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Кроме того, могут быть использованы и некоторые другие данные, например, величины среднеквадратичных амплитуд крутильных колебаний [10], более высокие постоянные ангармоничности и т. д. В микро-



волновой спектроскопии можно косвенно получить положение крутильных уровней в потенциальных ямах, а также непосредственно наблюдать расщепление уровней в результате туннельного эффекта. Эти данные также определенным образом связаны с параметрами потенциальной кривой [6].

Уравнения (3)—(7) в последнее время все чаще используются для построения потенциальных функций внутреннего вращения [8–13], однако до сих пор не получили должного обоснования некоторые принципиальные моменты такой процедуры. Так, ряд (2) всегда приходится обрывать, ограничивая его числом гармоник, не превышающим число экспериментальных данных. Фактически это равносильно введению некоторых физических предположений, касающихся природы потенциала, а именно, что эта функция гладкая и относительно простая, без резких изломов [6]. К тому же при обрыве рядов остается неясным, особенно в случае низкой симметрии, какое число гармоник и какие именно необходимо учесть, чтобы существенно не исказить функцию (2). В связи с этим, естественно, возникает и другой вопрос, как быстро сходятся указанные выше ряды, особенно (6) и (7).

На практике чаще всего прибегают к интуитивным соображениям о быстрой сходимости ряда (2) [9], которые частично имеют обоснование. Так, экспериментально установлено, что шестикратные барьеры в среднем на два порядка меньше, чем трехкратные [11], а для трехкратных отношение  $V_6/V_3$  имеет величину  $\sim 0.01$ , наблюдается также резкое уменьшение коэффициентов  $V_m$  с ростом  $m$  во многих случаях потенциальных функций низкой симметрии [8–15]. Однако в общем случае требуется проанализировать характер изменения коэффициентов  $V_m$  с ростом  $m$  для произвольной потенциальной функции внутреннего вращения.

Для решения сформулированной задачи представляется логичным исследовать некоторый модельный потенциал [16], что принципиально позволяет получить результаты количественного характера. Подобная постановка вопроса вполне допустима, поскольку для решения ряда задач важен не столько конкретный вид этого потенциала, сколько те его свойства, которые, вероятно, можно приписать и реальной потенциальной функции внутреннего вращения. Функция, моделирующая потенциал внутреннего вращения, по нашему мнению, может быть построена на основе следующих предположений.

1. Полный потенциал внутреннего вращения возникает в результате аддитивного наложения конечного числа попарных взаимодействий некоторых фиксированных в молекуле «центров».<sup>2</sup>

2. Для каждой пары «центров» допускается одновременное существование нескольких элементарных взаимодействий типа притяжения и отталкивания.

3. Потенциальная энергия каждого элементарного взаимодействия и ее производные монотонно изменяются с расстоянием между «центрами».

Обычно для конструирования модельных потенциалов внутри- и межмолекулярного взаимодействия используются функции вида

$$U_1(r) = A/r^{2n} \text{ или } U_2(r) = Be^{-\alpha r}, \quad (8)$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и  $\alpha$  — константы, причем  $n > 0$  и  $\alpha > 0$  (обычно  $n \approx 3\div 8$ ,  $\alpha \approx 4\div 6 \text{ \AA}^{-1}$ ). Обе функции  $U_1(r)$  и  $U_2(r)$  вполне удовлетворяют условию (3), они достаточно общи, если на параметры  $A$ ,  $B$ ,  $n$  и  $\alpha$  не налагать каких-либо ограничений, и поэтому нет никаких возражений против того, чтобы использовать их в качестве пробных для описания закона элементарного взаимодействия.

<sup>2</sup> Введение фиксированных «центров», которые можно выбрать и на атомах, не исключает и другого понимания природы и формы взаимодействующих объектов в молекуле. В самом деле расстояние между «центрами» можно рассматривать как некоторый параметр, описывающий изменение взаимного расположения любых пространственных объектов, так же как и свойства самой связи, вокруг которой происходит вращение.



Рассмотрим геометрическую схему, которая воспроизводит простейший элемент несвязанного взаимодействия, зависящего от угла  $\varphi$  (рис. 1). На этом рисунке  $AB$  — связь, вокруг которой происходит вращение,  $O_1$  и  $O_2$  — взаимодействующие «центры», фиксированные в молекуле векторами  $\bar{r}_1$  и  $\bar{r}_2$ .<sup>3</sup> Если за нуль отсчета угла внутреннего вращения  $\varphi$  между плоскостями  $O_1AB$  и  $O_2BA$  принять положение, когда векторы  $\bar{r}_1$  и  $\bar{r}_2$  компланарны и угол между ними острый, то из геометрических соображений можно найти следующее соотношение между  $\varphi$  и расстоянием между «центрами» —  $r$

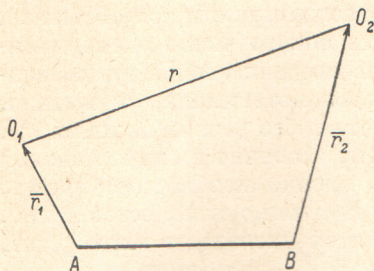


Рис. 1.

$$r^2 = M - N \cos \varphi = M(1 - K \cos \varphi), \quad (9)$$

где  $M$ ,  $N$  и  $K = N/M$  — положительные величины, зависящие от геометрии конкретной молекулы

$$\left. \begin{aligned} r_{\min}^2 &= M - N = M(1 - K) \text{ при } \varphi = 0, \\ r_{\max}^2 &= M + N = M(1 + K) \text{ при } \varphi = \pi, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

причем  $0 < K < 1$ . В практически важных случаях  $K$  лежит в пределах от 0.2 до 0.3, если  $\bar{r}_1$  и  $\bar{r}_2$  совпадают с химическими связями.

Используя соотношение (9) и функции (8), получим модельные потенциалы внутреннего вращения

$$U_1(\varphi) = \frac{A}{M^n (1 - K \cos \varphi)^n}; \quad U_2(\varphi) = B e^{-\alpha \sqrt{M} (1 - K \cos \varphi)^{0.5}}. \quad (11)$$

Разложение потенциалов (11) в тригонометрический ряд

$$U(\varphi) = a_0/2 + a_1 \cos \varphi + a_2 \cos 2\varphi + a_3 \cos 3\varphi + \dots \quad (12)$$

сводится к нахождению коэффициентов Фурье, выражаемых следующими интегралами:

$$a_m = \frac{2A}{\pi M^n} \int_0^\pi \frac{\cos m\varphi}{(1 - K \cos \varphi)^n} d\varphi, \quad (13)$$

$$a_m = \frac{2B}{\pi} \int_0^\pi e^{-\alpha \sqrt{M} (1 - K \cos \varphi)^{0.5}} \cos m\varphi d\varphi. \quad (14)$$

Заметим, что коэффициенты  $a_m$  из (12) непосредственно связаны с коэффициентами  $V_m$  потенциала в форме (2)

$$a_m = (-1/2) V_m, \quad a_0 = \sum_m V_m.$$

Интегрирование по формуле (13) позволяет представить величины  $a_m$  в виде функции от  $m$ ,  $n$  и  $K$ <sup>4</sup>

$$a_m = a_0(K, n) \frac{(m+n-1)!}{m!(n-1)!} \left(\frac{K}{2}\right)^m \left\{ 1 + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{m!}{l!(m+l)!} \left[ \prod_{s=1}^{2l} (m-n+s) \right] \left(\frac{K}{2}\right)^{2l} \right\}, \quad (15)$$

где  $l = 1, 2, 3, \dots$ ,  $a_0(K, n) = \frac{2A \sqrt{1-K^2}}{M^n (1-K^2)^n}$ . Величина, стоящая в фигур-

<sup>3</sup>  $\bar{r}_1$  и  $\bar{r}_2$  могут и не совпадать с химическими связями.

<sup>4</sup> Если  $n$  — не натуральное число, то соответствующие факториалы следует заменить факториальной функцией  $\Gamma(x)$ , выражаемой через табулированную гамма-функцию:  $\Gamma(x) = \Gamma(x+1)$ .



ных скобках, обычно близка к единице, ввиду того что  $0 < K < 1$ , и по-этому приближенно имеем

$$a_m \simeq a_0(K, n) \frac{(m+n-1)!}{m!(n-1)!} \left(\frac{K}{2}\right)^m = a_0(K, n) Q_1(m, n) K^m, \quad (16)$$

где  $Q_1(m, n) = 2^{-m} \frac{(m+n-1)!}{m!(n-1)!}$ .

Ввиду того что предэкспоненциальный множитель  $Q_1(m, n)$  является ограниченной функцией от  $m$  для любого положительного  $n$ ,  $\lim_{m \rightarrow \infty} Q(m) = 0$ , а  $n$  обычно невелико ( $n = 3 \div 8$ ), то общий характер убывания коэффициентов  $a_m$  определяет в основном величина  $K^m = \exp(m \ln K)$ . Роль множителя  $Q_1$  заключается в том, что при малых  $m$  убывание идет несколько медленнее, чем по экспоненте  $K^m$ , зато при больших  $m$  — быстрее.

Вычисление по формуле (14) удается провести лишь приближенно. В результате [7] получается следующая зависимость:

$$a_m \simeq a_0(K, \beta) \left(\frac{\beta}{4}\right)^m \frac{1}{m!} \left[1 + \frac{m(m-1)}{2\beta}\right] K^m = a_0(K, \beta) Q_2(m, \beta) K^m, \quad (17)$$

где

$$\beta = \alpha \sqrt{M}, \quad a_0(K, \beta) = \frac{2B}{\pi} \int_0^\pi e^{-\beta(1-K \cos \varphi)^{0.5}} d\varphi, \quad Q_2(m, \beta) = \left(\frac{\beta}{4}\right)^m \frac{1}{m!} \left[1 + \frac{m(m-1)}{2\beta}\right].$$

Зависимости предэкспоненциальных множителей  $Q_1$  и  $Q_2$  от величины  $m$ , как оказалось [7], очень близки друг к другу, причем при значениях параметров  $2n \approx \beta$  наблюдается почти полное совпадение графиков  $Q_1(m)$  и  $Q_2(m)$ . Поэтому неудивительно, что законы изменения (16) и (17) сходны (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика убывания коэффициентов  $a_m$  функции (12) для единичного элементарного взаимодействия вида (11)

m	K = 0.25				K = 0.33	
	2n = 6	2n = 12	$\beta = 16$	$\beta = 12$	2n = 6	$\beta = 12$
1	1000	1000	1000	1000	1000	1000
2	250	440	530	410	330	540
3	52	146	200	120	92	210
4	10	40	60	26	23	62
5	2	10	13	5	5	15
6	$3 \cdot 10^{-1}$	2	3	$7 \cdot 10^{-1}$	1	3
8	$7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
9	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
10	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
12	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$a_4 : a_2\%$	4.0	9.2	10.4	6.7	6.9	11.5
$a_6 : a_3\%$	0.6	1.6	1.4	0.6	1.3	1.5
$a_8 : a_4\%$	0.07	0.26	0.12	0.04	0.23	0.13
$a_{12} : a_6\%$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$

Обобщая приведенный выше анализ, можно следующим образом охарактеризовать связь между коэффициентами  $a_m$  функции (12) для единичного элементарного взаимодействия и величинами  $n$ ,  $\beta$  и  $K$ .

1. Коэффициенты гармоник  $a_m$  и, следовательно, величины  $V_m$  убывают, в общем, экспоненциально с ростом номера  $m$ .

2. Геометрический фактор  $K$  существенно влияет на скорость убывания коэффициентов  $a_m$  с ростом  $m$ . Она тем больше, чем меньше различаются наибольшее и наименьшее возможные расстояния между «центрами» [см. уравнение (10)].



3. Более тонкие детали закона убывания определяются конкретным видом функций, описывающих попарное взаимодействие, т. е. коэффициентами  $n$  и  $\beta$ . Чем больше  $n$  и  $\beta$ , т. е. чем резче изменяется энергия взаимодействия с расстоянием, тем медленнее убывают коэффициенты  $a_m$  (табл. 1).

Поскольку для одной пары «центров» допускается несколько элементарных взаимодействий типа притяжения и отталкивания, то на потенциальной кривой  $U(r)$  может существовать один или несколько экстремумов. Вследствие этого в функции  $V(\varphi)$  для одного попарного взаимодействия при небольших  $m$  ( $m < 5$ ) может произойти нарушение монотонного характера убывания  $a_m$ , но при больших  $m$  закон убывания коэффициентов  $a_m$  продолжает сохраняться экспоненциальным.

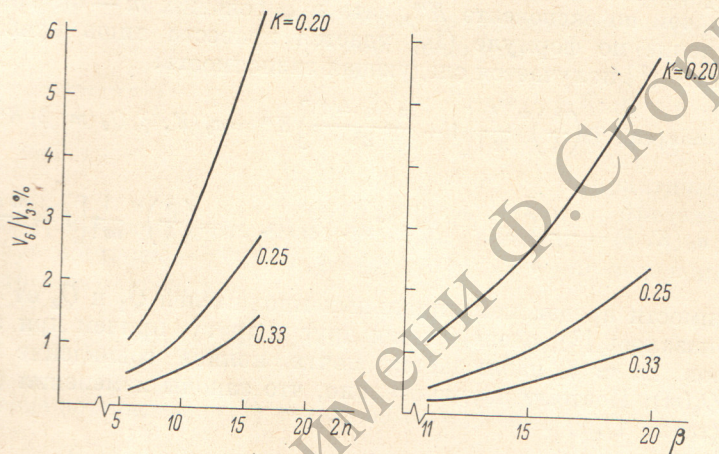


Рис. 2.

При наличии нескольких пар взаимодействующих «центров», т. е. для потенциальной функции в целом, максимальным по величине может оказаться коэффициент  $a_m$  с некоторым, как правило, небольшим номером  $m'$ , который определяется симметрией расположения «центров». Последняя обычно связана с локальной симметрией каждой из вращающихся друг относительно друга групп атомов. Если учесть, что симметрия полной потенциальной функции обычно не превосходит шестой порядок, то для нее можно ожидать, что лишь какие-либо из первых шести членов ряда (2) могут иметь произвольные значения. Более высокие гармоники этого ряда должны убывать закономерно с ростом  $m$  (в общем, по экспоненциальному закону), хотя несколько увеличенными при этом могут оказаться гармоники, кратные по номеру наибольшей.

Если в рядах (6) и (7) для полной потенциальной функции оставить максимум первые шесть гармоник и, тем самым, учесть наверняка наиболее важные из них, то допускаемая при этом относительная ошибка, как нетрудно показать из общих соображений, должна, как правило, иметь тот же порядок, что и для отдельных элементарных взаимодействий. Как показано в [7], эта ошибка не превысит 5—10%, если  $2n < 12$ .

Полученные результаты допускают косвенное сравнение с экспериментом. Действительно, используя формулы (16) и (17), нетрудно построить графики зависимости отношения  $a_6/a_3 = V_6/V_3$  от  $n$  (или  $\beta$ ) для наиболее часто встречающихся значений  $K$  (рис. 2). Опытные значения коэффициентов  $V_3$  и  $V_6$ , а также их отношения приведены в табл. 2. При сравнении данных табл. 2 и рис. 2 легко видеть, что экспериментальным значениям  $V_6/V_3$  отвечают вполне разумные значения параметров  $n$  и  $\beta$ , не выходящие за пределы тех значений, которые используются при описании межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, сравнение с доступными в настоящее время экспериментальными данными показывает, что они не противоречат сделанными выше предположениям о характере



Таблица 2

Коэффициенты  $V_3$  и  $V_6$  потенциальной функции (2) заторможенного внутреннего вращения вокруг ординарных связей в некоторых молекулах (в см<sup>-1</sup>)

Молекула	$V_3$	$V_6$	$\left  \frac{V_6}{V_3} \right , \%$	Литература
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	711	-16	2.25	[18]
$\text{CH}_2=\text{CF}-\text{CH}_3$	814	4	0.5	[18]
$\begin{array}{c} \text{HC} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \text{C}=\text{CH}_3$	1381	39	2.8	[20]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \end{array}$	900	-9	1.0	[18]
$\begin{array}{c} \text{SH}-\text{CH}_3 \\ \text{HO}-\text{CH}_3 \end{array}$	444 373	4 -0.8	1.0 0.22	[18] [19]
$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3 \\ \text{N} \end{array}$	258	-12	4.5	[20]
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{CH}_3 \\ \text{S} \end{array}$	266	-7.4	2.8	[21]
$\text{BF}_2-\text{CH}_3$	—	4.8	—	[18]
$\text{NO}_2-\text{CH}_3$	—	2.1	—	[18]
$\text{CF}_3-\text{NO}_2$	—	26	—	[18]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$	$V_2=1643$	$V_4=-88$	$\left  \frac{V_4}{V_2} \right =5.4\%$	[17]

сил, тормозящих внутреннее вращение и, следовательно, проведенный анализ правомерен.

Возвращаясь к вопросам, сформулированным в начале статьи, можно отметить следующее. Сходимость рядов (3) — (7) на практике, вероятно, должна быть достаточно быстрой, но чем выше производная, тем соответствующий ряд должен сходиться медленнее. Тем не менее замена указанных, строго говоря, бесконечных рядов тригонометрическими многочленами не только допустима, но и оправдана. Во-первых, необходимо иметь в виду, что функция  $V(\varphi)$  с самого начала вводится в приближении полужесткой модели молекулы. Во-вторых, величины, определяющие правые части уравнений (3) — (7) известны всегда с заметными ошибками. В-третьих, как уже отмечалось, обычно нет геометрических оснований считать какие-либо гармоники с  $m > 6$  существенными.

В случае строгой симметрии потенциальной функции внутреннего вращения порядка  $m$  роль коэффициента  $V_{2m}$  быстро уменьшается с ростом  $m$  (табл. 1). Поэтому, если имеется симметрия второго, третьего или четвертого порядков, то следует учитывать не более двух гармоник —  $V_m$  и  $V_{2m}$ , а в случае симметрии более высоких порядков в настоящее время достаточно ограничиться одной гармоникой  $V_m$ , имея в виду допущения и ограничения, указанные выше. В связи с этим уместно заметить, что хотя количество экспериментальных данных, которые можно привлечь для построения потенциальной функции высокой симметрии меньше, чем для низкой, но вместе с тем снижается и число гармоник, необходимых для описания этой функции.

Таким образом, все основные свойства потенциальной функции внутреннего вращения можно достаточно хорошо описать (в рамках современного эксперимента) с помощью не более шести первых косинусных гармоник,<sup>5</sup> т. е. весьма ограниченным числом параметров. Это обстоя-

<sup>5</sup> Для потенциальных функций типа (1) с асимметричной потенциальной ямой для основного изомера в общем случае дело обстоит сложнее, поскольку при этом необходимо учитывать синусные гармоники.



ительство дает основание надеяться, что в скором времени будут экспериментально найдены подробные формы потенциала заторможенного внутреннего вращения для значительного числа малых молекул.

#### Литература

- [1] E. B. Wilson. *Advan. Chem. Phys.*, *2*, 367, 1959.
- [2] Э. Илиел, Н. Аллингер, С. Энжиап, Г. Моррисон. Конформационный анализ. Изд. «Мир», М., 1969.
- [3] M. M. Kreevoy, E. A. Mason. *J. Am. Chem. Soc.*, *79*, 4851, 1957.
- [4] V. Magnasco. *Nuovo Cimento*, *24*, 425, 1962.
- [5] В. Г. Дашевский. Конформации органических молекул. Изд. «Химия», М., 1974.
- [6] E. B. Wilson. *Chem. Soc. Rev.*, *1*, 293, 1972.
- [7] Л. Н. Марголин. Автореф. канд. дисс., М., 1975.
- [8] E. Hirota. *J. Chem. Phys.*, *37*, 283, 1962.
- [9] W. G. Fateley, R. K. Harris, F. A. Miller, R. E. Witkowski. *Spectrochim. Acta*, *21*, 231, 1965.
- [10] K. Hagen, K. Hedberg. *J. Am. Chem. Soc.*, *95*, 4004, 1973.
- [11] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1959.
- [12] E. Saegerbarth, E. B. Wilson. *J. Chem. Phys.*, *46*, 3088, 1967.
- [13] I. M. Riveros, E. B. Wilson. *J. Chem. Phys.*, *46*, 4605, 1967.
- [14] O. L. Stiefvater, E. B. Wilson. *J. Chem. Phys.*, *50*, 5385, 1969.
- [15] K. R. Pachler, J. P. Tollenaar. *J. Mol. Spectr.*, *8*, 83, 1971.
- [16] R. E. Naylor, E. B. Wilson. *J. Chem. Phys.*, *26*, 1057, 1957.
- [17] R. Meyer, A. Gammeter, P. Smith, H. Kühne, P. Nösberger, Hs. Günthard. *J. Mol. Spectr.*, *46*, 397, 1973.
- [18] W. G. Fateley, F. A. Miller. *Spectrochim. Acta*, *19*, 611, 1963.
- [19] Y. Morino, E. Hirota. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, *20*, 139, 1969.
- [20] H. D. Rudolf. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, *21*, 73, 1970.
- [21] Л. Н. Гундерова. Автореф. канд. дисс., Казань, 1973.

Поступило в Редакцию 24 декабря 1974 г.