

УДК 539.194.01

## НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ТОЧНОСТИ ПРЕДЛОЖЕННОГО ВУДСОМ ВАРИАНТА МЕТОДА ВНУТРЕННИХ ОСЕЙ

Г. А. Натанзон

С помощью разработанной ранее численной схемы анализируется точность расчетов, выполненных различными авторами по методу Вудса. Показано, что для ряда молекул упомянутый метод не обеспечивает требуемой точности в особенности при рассмотрении микроволновых переходов в возбужденном торзионном состоянии. Делается вывод о необходимости замены метода Вудса более точными численными схемами при учете поправок на колебательно-вращательное взаимодействие.

Несколько лет назад автором [1-3] был разработан простой метод численного решения уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{h}^0 = \frac{1}{2} \sum_{k,l=1}^{n-4} \hat{N}_{k\mu k l} \hat{N}_l + \frac{1}{2} V_3 \cos 3\alpha, \quad (1)$$

здесь  $\hat{N}_1, \hat{N}_2, \hat{N}_3$  — операторы проекций момента количества движения на оси координат, жестко связанные с молекулой,  $\alpha$  — угол внутреннего вращения,  $\hat{N}_4 = -i\partial/\partial\alpha$ . С использованием этого метода была произведена оценка точности двух основных вариантов теории возмущений, привлекаемых для решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (1): метода главных осей и модификации метода внутренних осей, предложенной Вудсом [4]. На примере молекулы  $CF_3CHO$  в основном торзионном состоянии было показано, что расчеты частот по методу Вудса могут обладать сравнительно низкой точностью даже при большой величине параметра  $4V_3/9F$ , где  $F = \mu_0^2/2$ . К аналогичным выводам пришли и авторы работы [5], использовавшие для расчета энергетического спектра метод [6] численной диагонализации гамильтониана на базисе, построенном из произведений волновых функций симметричного волчка на непериодические функции Матве от угла [7]. В этой связи представлялось целесообразным проверить точность расчетов, выполненных рядом авторов [8-14] по методу Вудса. По крайней мере для двух из рассмотренных молекул —  $CF_3NO$  и  $SiH_3SiH_2F$  — точность метода Вудса оказалась недостаточной для опти-

Таблица 1

Расчет частот микроволновых переходов молекулы  $CF_3NO$

J-J'	$\delta\nu_A$		J-J'	$\delta\nu_A$	
	I	II		I	II
$2_{12}-3_{13}$	-20.77	0.01	$4_{14}-5_{15}$	-35.13	-0.11
$2_{11}-3_{12}$	-4.80	0.05	$4_{13}-5_{14}$	-8.37	-0.07
$3_{13}-4_{14}$	-27.86	-0.01	$5_{15}-6_{16}$	-42.49	-0.16
$3_{12}-4_{13}$	-6.53	0.01	$5_{14}-6_{15}$	-10.31	-0.16

Таблица 2

Расчет микроволнового спектра молекулы  $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{F}$ 

$J-J'$	$\delta\nu_A$		$J-J'$	$\delta\nu_A$	
	I	II		I	II
$1_{11}-0_{00}$	-0.36	-0.41	$4_{13}-3_{12}$	1.33	0.44
$2_{02}-1_{01}$	-0.18	0.17	$4_{14}-3_{13}$	-2.11	0.21
$2_{11}-1_{10}$	0.74	0.25	$4_{23}-3_{22}$	0.06	0.73
$2_{12}-1_{11}$	-0.87	0.25	$4_{13}-4_{04}$	4.99	-0.06
$2_{12}-1_{01}$	-1.36	-0.44	$5_{05}-4_{04}$	-1.70	-0.18
$2_{11}-2_{02}$	-1.46	-0.38	$5_{15}-4_{14}$	-2.75	0.20
$3_{21}-2_{20}$	0.18	0.51	$5_{24}-4_{23}$	-0.14	0.74
$3_{03}-2_{02}$	-0.34	0.28	$5_{14}-5_{05}$	7.85	0.26
$3_{12}-2_{11}$	1.15	0.45	$6_{06}-5_{15}$	2.07	-0.15
$3_{13}-2_{12}$	-1.42	0.29	$6_{15}-6_{06}$	11.31	0.41
$3_{22}-2_{21}$	0.26	0.74	$7_{16}-7_{07}$	15.34	0.25
$3_{13}-2_{02}$	-2.59	-0.33	$7_{25}-7_{16}$	-5.64	-1.14
$3_{12}-3_{03}$	2.92	-0.24	$8_{17}-8_{08}$	20.08	-0.13
$4_{22}-3_{21}$	0.25	0.55	$8_{26}-8_{17}$	-4.91	-0.32
$4_{04}-3_{03}$	-0.87	0.12	$9_{18}-9_{09}$	25.40	-0.97
$4_{31}-3_{30}$	-0.38	0.18	$10_{19}-9_{28}$	7.32	-8.04

Таблица 3

Расчет частот микроволновых переходов молекулы  $\text{CD}_3\text{NO}$ 

$J-J'$	$\delta\nu_A$	$J-J'$	$\delta\nu_A$
$0_{00}-1_{01}$	-0.01	$1_{10}-2_{11}$	-0.43
$1_{01}-1_{10}$	-0.24	$2_{02}-2_{11}$	0.19
$1_{01}-2_{02}$	-0.28	$2_{12}-3_{03}$	0.22
$1_{11}-2_{12}$	-0.58	$3_{03}-3_{12}$	0.72

мального выбора параметров гамильтониана (1). Как видно из столбца 1 табл. 1 и 2,<sup>1</sup> использование для этих параметров значений, рекомендованных в [8, 9], сопряжено с заметными расхождениями  $\delta\nu_A$  между наблюдаемыми и рассчитанными частотами (результат сравнительно низкой точности расчета по методу Вудса). Заметно лучшего согласия теории с экспериментом (столбец 2) удалось добиться при значениях вращательных постоянных  $A=5560.61$  МГц,  $B=3201.38$  МГц,  $C=3171.6$  МГц для молекулы  $\text{CF}_3\text{NO}$  и  $A=16025$  МГц,  $B=3338.6$  МГц,  $C=2948.1$  МГц для  $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{F}$  (по сравнению с [9] значения параметров  $\lambda_a$  и  $I_a$  для молекулы  $\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{F}$  были округлены соответственно до 0.95 и 6 Å а. е. м.).<sup>2</sup>

Рекомендованные в работе [10] параметры молекул  $\text{CH}_3\text{NO}$  и  $\text{CD}_3\text{NO}$  обеспечивают удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом, включая переходы, наблюдавшиеся в [15]. В качестве примера в табл. 3 приведены величины  $\delta\nu_A$  для молекулы  $\text{CD}_3\text{NO}$ . Вполне удовлетворительной оказалась и точность выполненного в [11] расчета частот микроволновых переходов молекулы  $\text{SiH}_3\text{PH}_2$ .

В связи с тем что разработанный Вудсом метод основывается на приближении бесконечно большого барьера, погрешность метода должна неизбежно возрастать при рассмотрении возбужденных торсионных состояний. Это обстоятельство наглядно иллюстрируется табл. 4.<sup>3</sup> Значения

<sup>1</sup> Все величины в табл. 1-5 даны в мегагерцах.

<sup>2</sup> Вращательная постоянная  $C$  молекулы  $\text{CF}_3\text{NO}$  определялась из условия равенства нулю дефекта инерции  $\Delta$  при фиксированном значении момента инерции  $I_a=89.43$  Å а. е. м. [8].

<sup>3</sup> Через  $\Delta\nu_A$  в табл. 4 и 5 обозначена разность между точным значением частоты и вычисленным по методу Вудса.

параметров гамильтониана (1) и отвечающих им в рамках метода Вудса частот были взяты из [12] ( $\text{CF}_3\text{CHO}$ ) и [13] ( $\text{CF}_3\text{PH}_2$ ). Аналогичная тенденция (правда, с некоторыми исключениями) наблюдается и для молекулы  $\text{CH}_3\text{CHSe}$  (см. табл. 5, полученную сопоставлением наших расчетов с результатами работы [14]).

Заметим, что интерпретацию спектров в возбужденных торзионных состояниях обычно проводят, выбирая для каждого нового состояния свой набор параметров, хотя очевидно, что по своему физическому смыслу гамильтониан (1) должен иметь одни и те же значения параметров во всех торзионных состояниях. Поэтому наблюдающееся расхождение между теорией и экспериментом целесообразно попытаться устранить с помощью моделей, в которых внутренние вращения волчков сопрягаются деформацией связей. Модели такого типа были рассмотрены в [16], однако авторы этой работы, к сожалению, ограничились интерпретацией переходов только в основном торзионном состоянии.

Как видно из табл. 5, поправка на центробежное растяжение  $W_{JK}$  для многих переходов молекулы  $\text{CH}_3\text{CHSe}$  оказывается заметно меньше, чем ошибка  $\Delta\nu_A$  расчета, выполненного в [14] по методу Вудса. Таким образом, найденные там значения констант центробежного растяжения лишены, с нашей точки зрения, физического смысла и для корректного учета колебательно-вращательных взаимодействий необходимо привлекать более точные численные схемы [2, 6, 16].

В заключение следует подчеркнуть, что на протяжении ряда лет разработанный автором алгоритм [2] тщательно проверялся на машинах типа М-222 и БЭСМ-6. Для проверки, в частности, расчет производился при двух различных ориентациях модели, детально рассмотренных в [16]. Преимущество упомянутого теста заключается в том, что энергетический спектр в обоих случаях должен получаться одним и тем же, хотя сами

Таблица 4  
Уменьшение точности метода Вудса при возбуждении крутильного колебания

$J-J'$	$\Delta\nu_A$	
	$v=0$	$v=1$
$\text{CF}_3\text{CHO}$		
$4_{11}-0_{00}$	+1.04	-1.79
$3_{22}-2_{11}$	+3.26	-5.33
$3_{21}-2_{12}$	-12.26	-17.54
$3_{30}-2_{21}$	-12.58	-21.01
$3_{31}-2_{20}$	-12.45	-20.61
$\text{CF}_3\text{PH}_2$		
$4_{01}-2_{02}$	0.00	+0.12
$2_{02}-3_{03}$	0.00	+0.19
$2_{12}-3_{13}$	+0.08	+2.47
$2_{21}-3_{22}$	-0.07	+0.32
$2_{20}-3_{21}$	+0.06	+0.60
$2_{11}-3_{12}$	-0.07	-2.07
$3_{13}-4_{14}$	+0.09	+3.30
$3_{03}-4_{04}$	0.00	+0.30
$3_{12}-4_{13}$	-0.10	-2.75
$3_{21}-4_{22}$	+0.06	+0.19
$3_{31}-4_{32}$	+0.01	+0.16
$3_{30}-4_{31}$	0.00	+0.18
$3_{22}-4_{23}$	-0.07	-0.57

Таблица 5  
Расчет микроволнового спектра молекулы  $\text{CH}_3\text{CHSe}$

$J-J'$	$\text{CH}_3\text{CH}^{80}\text{Se}$				$\text{CH}_3\text{CH}^{78}\text{Se}$	
	$\Delta\nu_A$		$W_{JK}$		$\Delta\nu_A$	
	$v=0$	$v=1$	$v=0$	$v=1$	$v=0$	$v=1$
$3_{03}-4_{04}$	-1.65	3.55	-0.32	0	-1.59	3.21
$3_{13}-4_{14}$	-3.98	-9.32	-0.16	0.93	-4.01	-9.80
$3_{12}-4_{13}$	1.06	15.46	-0.16	0.93	1.11	15.33
$3_{22}-4_{23}$	-1.28	0.81	0.34	3.71	-1.15	0.44
$3_{21}-4_{22}$	-0.97	1.27	0.34	3.71	-1.10	0.86
$3_{31}-4_{32}$	-0.90	-2.37	1.16	8.37	-0.85	-2.78
$3_{30}-4_{31}$	-0.91	-2.32	1.16	8.37	-0.85	-2.77
$4_{04}-5_{05}$	-2.16	4.20	-0.62	0	-1.41	3.65
$4_{23}-5_{24}$	1.62	1.11	0.20	4.64	1.44	0.45

диагонализуемые матрицы и различаются между собой. Проведенные испытания программы свидетельствуют о надежности полученных здесь результатов.

Автор выражает признательность проф. Дж. Боггсу за любезно предоставленную информацию об исследованиях, выполненных в Техасском университете.

#### Литература

- [1] Г. А. Натанзон. Тез. II Всес. симп. по молек. спектр. высокого и сверх-высокого разрешения, 28. Новосибирск, 1974.
- [2] Г. А. Натанзон. Опт. и спектр., 38, 663, 1975.
- [3] Г. А. Натанзон. Тез. III Всес. симп. по молек. спектр. высокого и сверх-высокого разрешения, 105. Новосибирск, 1976.
- [4] R. C. Woods. J. Mol. Spectr., 21, 4, 1966.
- [5] A. B. Tipton, D. Coffey, Jr., J. E. Boggs. Hindered internal rotor IAM and free rotor calculations. Univ. Texas, Austin, Texas, U. S. A., 1967.
- [6] D. Coffey, Jr. Ph. D. Dissertation. Univ. Texas, Austin, Texas, U. S. A., 1967.
- [7] J. S. Koehler, D. M. Dennison. Phys. Rev., 57, 1006, 1940.
- [8] P. H. Turner, A. P. Cox. Chem. Phys. Lett., 39, 585, 1976.
- [9] A. P. Cox, R. Varma. J. Chem. Phys., 44, 2619, 1966.
- [10] D. Coffey, Jr., C. O. Britt, J. E. Boggs. J. Chem. Phys., 49, 591, 1968.
- [11] R. Varma, K. R. Ramaprasad, J. F. Nelson. J. Chem. Phys., 63, 915, 1975.
- [12] R. C. Woods. J. Chem. Phys., 46, 4789, 1967.
- [13] I. Y. Wang, C. O. Britt, A. H. Cowley, J. E. Boggs. J. Chem. Phys., 48, 812, 1968.
- [14] M. Hutchinson, H. W. Kroto. J. Mol. Spectr., 70, 347, 1978.
- [15] P. H. Turner, A. P. Cox. J. Chem. Soc. Farad. Trans., p. 2, 74, 533, 1978.
- [16] A. Bauder, H. H. Günthard. J. Mol. Spectr., 60, 290, 1976.

Поступило в Редакцию 22 июня 1979 г.