

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФГБОУ ВПО «ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

(физико-технический факультет, кафедра общей физики)

Шуклов А.Д., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д.

ЗАДАЧА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Дисциплина по выбору «Молекулярное моделирование»

Методическое пособие для преподавателей

Электронное издание

Тверь

2013

Шуклов А.Д., Туровцев В. В., Орлов Ю. Д., *Задача внутреннего вращения. Учебно-методическое пособие для преподавателей ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет».* Тверь. 2013. Электронная версия.

Приведено: 50 формул и 38 литературных источников.

В пособии рассмотрена постановка задачи внутреннего вращения в молекулах в рамках квантовой физики. Показаны пути решения одномерного торсионного уравнения Шредингера. Проанализированы способы определения структурной постоянной. Описаны методики экспериментального определения параметров внутреннего вращения.

Рецензент: доцент кафедры общей физики ТвГУ, к. ф.-м. н. Новоселов А. Р.

Введение

Задача внутреннего вращения возникает в различных областях физики и химии, в которых в том или ином виде рассматриваются внутримолекулярное движение. Литература, связанная с изучением этого движения, обширна и содержит несколько хороших обзоров и книг [1-3]. Изучение внутреннего вращения важно для нахождения наиболее устойчивых конформаций молекул. При этом, сами конформации могут существенно отличаться в газовой и жидкой фазах, особенно это касается полярных растворителей, которые могут «стабилизировать» структуру энергетически менее выгодную в газовой фазе. Изучение конформации молекул и влияние на них внутренних вращений осуществляются физическими методами. Среди структурных методов можно выделить следующие:

Дифракционные методы

дифракция электронов. Этим методом можно не только определять точные значения энергетических параметров, но и получать некоторую информацию о форме кривой потенциальной энергии внутреннего вращения. Дифракция электронов является эффективным методом исследований веществ в газовой фазе. Однако этим методом можно изучать лишь сравнительно простые молекулы.

Дифракция нейтронов. Энергетический анализ рассеянных нейтронов даёт информацию о торсионных частотах и потенциальных барьерах.

Спектроскопические методы

Микроволновая спектроскопия. Изучение частот и сравнение их с прогнозом для различных молекулярных моделей позволяет с высокой точностью оценить параметры молекулярной структуры малых молекул и потенциального барьера.

Инфракрасная и рамановская спектроскопия. Измерение частот торсионных мод колебаний позволяют оценить величины потенциальных

барьеров. Измерение относительной интенсивности полос поглощения даёт значение разности энергии ротамеров. Форма линий поглощения даёт информацию о молекулярной конфигурации в газовой фазе и барьерах вращения в жидкости и твердом теле. Изучение тонкой вращательной структуры позволяет детализировать структуру не очень сложных молекул в газовой фазе.

Электронная спектроскопия. Анализ колебательной структуры электронных переходов даёт ценную информацию о потенциальных барьерах и ротационных изомерах.

Электронный парамагнитный резонанс. Анализ формы линий даёт величины потенциальных барьеров свободных радикалов.

Ядерный магнитный резонанс. Форма линий, релаксационные измерения, анализ констант спин-спинового взаимодействия являются важным источником информации о структуре молекулы и барьерах вращения.

Термодинамические методы. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений энтропии и теплоёмкости даёт величины потенциальных барьеров.

За последние 20 лет в связи с широким использованием вычислительной техники в эксперименте резко возросла чувствительность и разрешающая способность практически всех перечисленных выше экспериментальных методов. Следует иметь в виду, что адекватная интерпретация тех или иных экспериментальных данных возможна только в рамках той или иной теоретической модели. Первое квантовое описание заторможенного вращения было сделано вскоре после создания квантовой механики [4]. Однако это описание с вычислительной точки зрения оказалось очень трудным для применения к конкретным системам [5, 6]. В настоящее время, как правило, используется молекулярная модель, которая предполагает наличие некоторого остова, соединенного одинарной химической связью с вращающейся группой, имеющей одну вращательную

степень свободы. Таким образом, допускается, что крутильные колебания отделяются от других колебаний молекул.

Потенциальная функция заторможенного внутреннего вращения относительно одинарных связей является периодической функцией угла вращения α . В общем виде такой потенциал может быть представлен рядом Фурье:

$$V(\alpha) = \sum_i (a_{iN} \cos(iN\alpha) + b_{iN} \sin(iN\alpha)), \quad (1)$$

N – число максимумов или минимумов на функции потенциальной энергии при повороте на 360° . Если барьер симметричен, то потенциальная функция является чётной функцией угла α

$$V(\alpha) = \sum_i a_{iN} \cos(iN\alpha). \quad (2)$$

Или в развернутом виде:

$$V(\alpha) = a_N \cos(N\alpha) + a_{2N} \cos(2N\alpha) + a_{3N} \cos(3N\alpha) + \dots (3)$$

Значительная часть экспериментально изученных молекул имеет трехкратные барьеры внутреннего вращения ($N = 3$), кроме того, в хорошем приближении, потенциал может быть представлен только первым членом разложения. Если считать, что $V(0) = 0$, то потенциал может быть записан как

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos(3\alpha)). \quad (4)$$

При рассмотрении кинетической энергии возникают некоторые осложнения. Полный гамильтониан для модели с четырьмя степенями свободы (3- глобальных и одна внутреннего вращения) можно записать как

$$H = H_R + H_{RT} + H_T. \quad (5)$$

Где H_R – кинетическая энергия глобального вращения, H_T – торсионная кинетическая и потенциальная энергия ($V(\alpha)$), H_{RT} – перекрестный член, описывающий связь внутреннего вращения и вращение молекулы в целом. Наиболее распространённой является модель с жёстким остовом, в общем случае ассиметричным, к которому присоединена симметричная вращающаяся группа. Более сложные случаи с ассиметричной группой или несколькими волчками рассмотрены ниже.

Для решения задачи о внутреннем вращении используются два метода: метод главных осей и метод внутренних осей, главное отличие которых, заключается, как видно из названия, в выборе осей для описания молекулярной системы.

Метод главных осей (МГО) был развит Вильсоном, Кроффордом и Хершбахом [7, 8].

Метод внутренних осей (МВО) первоначально, был сформулирован Нильсоном, а позднее развит Вудсом [9, 10]. Применительно к большинству задач оба метода дают примерно одинаковые результаты. При этом МГО, вероятно, более прост и требует меньше времени. МВО даёт решение в численном виде и предпочтительнее в тех случаях, когда остов можно считать лёгким по сравнению с вращаемой группой, кроме того на базе МВО легче строить теорию возмущений.

В МГО система координат выбирается так, чтобы координатные оси были бы одновременно главными осями инерции молекулы, а ось вращения совпадала с осью симметрии вращающейся группы (в общем случае эта ось не является главной осью молекулы). Для молекул типа ассиметричного волчка с симметричной вращающейся группой кинетическая энергия выражается суммой трех слагаемых

$$2T = \sum I_i \omega_i^2 + I_\alpha \dot{\alpha}^2 + 2I_\alpha \dot{\alpha} \sum \lambda_i \omega_i. \quad (6)$$

Первый член суммы – кинетическая энергия глобального вращения, второй член – энергия вращения волчка, третий член описывает взаимодействие между внутренним и общим (глобальным) вращением. В соотношении (6) приняты следующие обозначения: $i = 1, 2, 3$, I_i – главные моменты инерции молекулы, I_α – момент инерции симметричной вращающейся группы относительно своей оси симметрии, λ_i – косинус угла, образуемого волчком и i -ой главной осью, ω_i – проекция угловой скорости глобального вращения на i -ую ось, $\dot{\alpha}$ – угловая скорость волчка относительно молекулярного остова.

Если кинетическую энергию выразить в угловых моментах, то гамильтониан запишется в компактном виде

$$H = H_\tau + F(p - \mathfrak{J})^2 + V(\alpha), \quad (7)$$

где $V_\alpha = \frac{V_N}{2}(1 - \cos(N\alpha))$, $F = \frac{\hbar^2}{2\tau I(\alpha)}$, p - полный угловой момент волчка относительно своей оси, $H_\tau = \sum_i \frac{p_i^2}{I_i}$ - гамильтониан жесткого ротатора, $\mathfrak{J} = \sum_{i=1} p_i \lambda_i \frac{I_\alpha}{I_i}$ и $\tau = \sum_i \lambda_i^2 \frac{I_\alpha}{I_i}$. Разность $p - \mathfrak{J}$ представляет собой относительный угловой момент волчка и остова.

Удобна так же следующая форма записи полного гамильтониана

$$H = H_R + H_I + H_{IR}. \quad (8)$$

Где H_R - вклад общего вращения, H_I - вклад внутреннего вращения, а H_{IR} - взаимодействие между общим и внутренним вращениями. В обозначениях (7) имеем:

$$H_R = H_\tau + F\mathfrak{J}^2, \quad (9)$$

$$H_I = Fp^2 + V(\alpha), \quad (10)$$

$$H_{IR} = -2Fp\mathfrak{J}. \quad (11)$$

Член $F\mathfrak{J}^2$ можно ввести в гамильтониан жёсткого ротатора несколько изменив вращательные постоянные. Соотношение $Fp^2 + V(\alpha)$ целиком совпадает с гамильтонианом одномерного уравнения Шредингера для вращения вокруг одинарной связи. Если бы не было члена $-2Fp\mathfrak{J}$ отражающего взаимодействие, то внутреннее и общее вращение были бы совершенно независимыми.

Основные различия и сходные стороны МГО и МВО подробно рассмотрены в обзоре Лина и Сволена [11] а так же в некоторых других работах [12,13].

Эффективный гамильтониан типа асимметричного волчка обычно более сложен, чем его выражение в МГО, поскольку одна из координатных осей выбрана так, чтобы она совпала с осью внутреннего вращения, поэтому три координатные оси вообще не являются главными осями. Однако Вудс [9, 10,

14] показал, что гамильтониан любой молекулы, включая даже молекулы с асимметричным остовом, можно выразить в достаточно простой форме:

$$H = H_\tau + \frac{1}{2\tau I_\alpha} (p - \rho p)^2 + V(\alpha), \quad (12)$$

где H_τ – обычный гамильтониан жёсткого ротатора и

$$\tau = 1 - \sum_i \lambda_i^2 \frac{I_\alpha}{I_i}, \quad p = I_\alpha \dot{\alpha} + I_\alpha \sum_i \lambda_i \omega_i, \quad (13)$$

$\dot{\alpha}$ и ω угловые скорости волчка относительно остова и общего вращения соответственно, p – полный угловой момент и $\rho = \sum_i \rho_i^2$, здесь $\rho_i = \lambda_i I_\alpha / I_i$.

Благодаря выбору осей члены, учитывающие взаимодействие между внутренним вращением и общим вращением молекулы, заметно меньше по величине в МВО, чем в МГО. Однако нахождение торсионной волновой функции в МВО затруднено более сложными граничными условиями в торсионном волновом уравнении. Общий гамильтониан, будучи выражен в системе внутренних осей, состоит из двух частей, соответствующих жёсткому остову молекулы и вращающейся группе. Перекрёстные члены очень не велики. Основное преимущество МВО над МГО состоит в том, что первый метод одинаково применим как к молекулам с тяжелой вращающейся группой, так и к молекулам с тяжелым остовом и относительно лёгким волчком.

Рассмотренные выше подходы применяются в основном при анализе данных полученных методом микроволновой спектроскопии. При использовании данных ИК-спектроскопии возможен другой подход, разработанный Питцером и сотр. [15, 16] и сочетающий наиболее привлекательные стороны обоих рассмотренных методов.

Этот подход основан на приближенном разделении внутреннего вращения и вращательно движения молекулы в целом (аналогичном проводимому при обычном рассмотрении колебаний и вращений молекул), и в нем используется система осей лучше всего определяемая, как система главных внутренних осей. Первоначально выбираемые оси являются

главными, но к ним применяется преобразование Нильсена, определяющее набор таких главных осей, которые при внутреннем вращении двигаются относительно как волчка, так и остова и сводят на нет связь моментов количества движения при внутреннем вращении и вращении молекулы в целом. Т.е. член H_{IR} аналогичен случаю метода внутренних осей. Эта связь проявляется снова в граничных условиях торсионного гамильтониана. Однако система внутренних осей выбирается таким образом, что эти граничные условия определить невозможно и, отсюда, полное решение получить рассмотренным методом нельзя. Тем не менее, этот метод имеет определенную ценность, так как в большинстве исследований, проводимы методом колебательной спектроскопии, энергия взаимодействий вращения в целом и внутреннего вращения пренебрежимо мала по сравнению с энергией крутильных колебаний. Поскольку это взаимодействие учитывается граничными условиями уравнения внутреннего вращения, то пренебрежение им равнозначно замене неперiodических граничных условий на периодическое. Питцер [6] показал, что в случае неперiodических граничных условий полученные величины энергий лежат между значениями, установленными для периодических условий.

Питцер и Гвин исследовали случай молекулы, которая может рассматриваться как жёсткий остов с присоединённым симметричным волчком. Для кинетической энергии они используют ранее приводимое соотношение (5). Далее вводится преобразование Нильсена

$$\omega'_i = \omega_i + \lambda_i \frac{I_\alpha}{I_i} \dot{\alpha}. \quad (14)$$

Откуда

$$2T = \sum I_i (\omega'_i)^2 + I_\alpha \dot{\alpha}^2 - I_\alpha \sum_i \frac{\lambda_i^2}{I_i} \dot{\alpha}^2 = \sum I_i (\omega'_i)^2 + I_\alpha (1 - \sum_i \frac{I_\alpha \lambda_i^2}{I_i}) \dot{\alpha}^2. \quad (15)$$

Величина τI_α представленная формулой (16) называется приведённым моментом инерции внутреннего вращения

$$\tau I_\alpha = (1 - \sum_i \frac{I_\alpha}{I_i} \lambda_i^2) I_\alpha. \quad (16)$$

Если ввести определение сопряженных моментов

$$\tilde{p}_i = \frac{\partial T}{\partial \omega'_i}, \tilde{p} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}}, \quad (17)$$

То выражение для кинетической энергии принимает вид

$$2T = \sum_i \frac{\tilde{p}_i^2}{I_i} + \frac{\tilde{p}^2}{\tau I_\alpha} \quad (18)$$

Интересно сравнить этот подход с методом главных осей, предложенным Хершбахом [17]. В нем используется то же выражение для кинетической энергии (6), но не делается преобразование Нильсена, что приводит к иным выражениям для сопряженных моментов. Так уравнения Питцера и Гвина выглядят:

$$\tilde{p}_i = \frac{\partial T}{\partial \omega'_i} = I_i \omega'_i = I_i (\omega'_i + \lambda_i \frac{I_\alpha}{I_i} \dot{\alpha}), \quad (19)$$

$$\tilde{p} = \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}} \right) = \tau I_\alpha \dot{\alpha}. \quad (20)$$

Тогда, как по Хершбаху

$$p_i = \left(\frac{\partial T}{\partial \omega} \right) = I_i (\omega_i + \lambda_i \frac{I_\alpha}{I_i} \dot{\alpha}) \quad (21)$$

и

$$p = \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}} \right) = I_\alpha \dot{\alpha} + I_\alpha \sum \lambda_i \omega_i \quad (22)$$

Таким образом, хотя $p_i = \tilde{p}_i$, но $p = \tilde{p}$ в том случае, если p – полный момент количества движения волчка, включая составляющую вращения молекулы в целом, тогда \tilde{p} – угловой момент вращения волчка относительно остова. Так как в методе Питцера и Гвина достигается формальное разделение внутреннего вращения и вращения в целом, приведенное выше соотношение между p и \tilde{p} означает, что \tilde{p} всё-таки зависит от вращения в целом и эта связь заложена в граничных условиях внутреннего вращения.

Таким образом, в методе Питцера и Гвина кинетическая энергия приближенно разделяется на вклады, которые соответствуют вращению жёсткой молекулы в целом и $\frac{\tilde{p}^2}{\tau I_\alpha}$. Полный гамильтониан внутреннего вращения записываются как

$$H_T = \frac{\tilde{p}^2}{2\tau I_\alpha} + V(\alpha). \quad (23)$$

Подстановкой

$$\tilde{p} \Rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha} \quad (24)$$

получают соответствующий гамильтониан квантовой механики.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\tau I} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + V(\alpha). \quad (25)$$

Если ввести обозначение $F = \frac{\hbar^2}{2\tau I}$, тогда гамильтониан принимает вид

$$H = -F \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + V(\alpha). \quad (26)$$

Выше были рассмотрены молекулы, у которых ось симметрии порядка N , так, что период потенциала $\frac{2\pi}{N}$ и преобладает один коэффициент Фурье. Однако у многих молекул, представляющих интерес, как волчок, так и остов асимметричны. Классическим примером таких молекул является 1,2-дизамещенные этана. Исходя из соображений симметрии, можно предположить, что одной из равновесных конформаций является *транс*-изомер. Внутренний поворот на угол $\frac{2\pi}{3}$ от этой конформации не приводит к эквивалентному изомеру. Таким образом, молекула может существовать в виде *транс*-изомера с плоскостью симметрии и двух *гаш*-изомеров - зеркальных антиподов, полученных из *транс* изомера поворотом приблизительно (только - приблизительно) на $\frac{2\pi}{3}$ и $-\frac{2\pi}{3}$. Сами изомеры имеют разность энергий ΔE . Яма *транс* изомера симметрична относительно равновесной точки, тогда как яма *гаш*-изомера обычно асимметрична.

Потенциальная функция обычно описывается уравнением (1) или (2) с $N = 1$, и поскольку ограничения по симметрии отсутствуют, то возможно появление всех членов ряда Фурье. В наиболее общем случае, когда ни волчок, ни остов не имеют плоскости симметрии, необходимо учитывать так же синусоидальные члены, но это ничего не вносит нового в анализ. Помимо того, что такая потенциальная функция рассматриваемых молекул более сложна, инерционные параметры в этом случае зависят еще и от торсионного угла α . Тем не менее, уравнения Питцера [6] применимы для мгновенного

состояния системы, а кинетическая энергия кручения может быть выражена в обычном виде

$$2T = \frac{\tilde{p}^2}{2I_\tau(\alpha)}. \quad (27)$$

$I_\tau(\alpha)$ - приведённый момент инерции внутреннего вращения – зависит от α , что сильно усложняет квантово-механическое выражение для кинетической энергии T . Если T имеет размерность см^{-1} , то это выражение записывается следующим образом [18]

$$T = g^{-\frac{1}{4}} \tilde{p} g^{\frac{1}{2}} F \tilde{p} g^{-\frac{1}{4}} \quad (28)$$

Где

$$F(\alpha) = \frac{h}{8\pi^2 c I_\tau(\alpha)}, \quad (29)$$

$$\tilde{p} = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha}, \quad (30)$$

$$g(\alpha) = (I_x, I_y, I_z, I_\tau). \quad (31)$$

Обычно зависимость T от α находят, рассчитывая F и g для дискретных значений α по уравнениям, приведенным в [6]. Из-за скудности экспериментальных данных, в ряду Фурье разложения $V(\alpha)$ ограничиваются тремя первыми членами, тогда гамильтониан принимает вид

$$H = T + \sum_{k=1}^3 \frac{V_k}{2} (1 - \cos(k\alpha)). \quad (32)$$

Хант и сотр. [19] нашли, что такой потенциал позволяет удовлетворительно интерпретировать очень сложные длинноволновые ИК спектры.

Возможны несколько подходов к проблеме асимметричных молекул, выбор подхода в каждой ситуации зависит от количества экспериментальных данных и степени их сложности. В простейшем случае, когда наблюдается только один изомер, т.е. измеренена лишь одна крутильная частота, барьер определяется единственным коэффициентом Фурье (например, для трехкратного барьера замещенного этана это коэффициент V_3). Этим путем получили приближённые величины барьеров, которые могут быть, однако, полезны для сравнения ряда молекул.

Для большого числа систем уровни энергии крутильного колебания в рамках модели, представляющих молекулу как волчок и остов, можно рассчитать с точностью близкой к данным измерений в ИК спектре. Если выбранная модель удовлетворительна, то наибольшим источником ошибок является расчет инерционного параметра F . Однако в ряде случаев к большим ошибкам приводит выбор упрощенной модели, а именно, пренебрежение другими колебаниями. При существенном смещении колебаний потенциальная функция уже не будет иметь простую косинусоидальную форму, как предполагается в указанных расчетах. Можно сказать, что колебание является по форме чисто крутильным если:

а) из всех основных колебаний только крутильные относятся к соответствующему типу симметрии

или

б) ближайшая частота другого основного колебания того же типа симметрии сильно отличается от частоты крутильного колебания. Это наблюдается например в случае этил хлорида, у которого крутильная частота равна 250 см^{-1} , а ближайшая частота колебания того же типа симметрии составляет 969 см^{-1} .

Дейтерирование молекулы, позволяет проверить наличие смещения колебаний экспериментально. Дейтерирование должно существенно менять крутильную частоту, тогда как ближайшие частоты, очевидно, скелетных колебаний, не должны меняться. Таким образом, смещение колебаний должно сильно уменьшиться, а если оно имеет место, то для лёгких и дейтерированных молекул должны получаться различные значения V_N . Если же для таких молекул получено то же значение V_N , то смещение крутильного и других колебаний пренебрежимо мало. Этот вывод проверен на ряде примеров [20, 21]. Получены практически идентичные коэффициенты V_3 для этилхлорида и трёх его дейтероаналогов. По-видимому, у молекул с волчком CH_3 смещение крутильного и других колебаний мало. В то же время, по данным работы [22] у 2-хлорпропилена V_3 равно $\sim 935 \text{ см}^{-1}$ для молекулы с

группой CD_3 , что указывает на значительное смешение крутильных и деформационных колебаний.

Смещение крутильных и других колебаний более существенно для тяжёлых молекул низкой симметрии, имеющих низкие частоты скелетных колебаний того же типа симметрии, что и крутильное. Значительное смешение указанных колебаний найдено Миядзивой [23] при анализе нормальных координат *gash*-изомера 1,2 дихлорэтана. Вообще у таких молекул при малой разности крутильных и низких деформационных частот, очевидно, не следует использовать модель с одной внутренней степенью свободы и рассматривать крутильное колебание полностью изолированным от других колебаний. Для таких случаев ценность очень сложной теории с использованием полужёской модели сомнительна. Возможно, разумнее использовать приближение гармонического осциллятора для крутильных колебаний с учетом их смешения с другими колебаниями, а не учитывать ангармоничность крутильного колебания, пренебрегая при этом смешением. Вообще, чем легче волчок и ниже барьер, т.е. чем больше вращательный характер движения, тем, по-видимому, точнее получаются параметры барьера и при использовании достаточно строгой обработки.

Таким образом, более простая модель предполагающая разделение глобального вращения и внутренних деформаций молекулы, включая торсионные колебания, переходящие при больших амплитудах в свободное вращение является наиболее часто используемой. Как показано в статье [24], такая аппроксимация позволяет успешно рассчитывать спектроскопические свойства многих стабильных молекул. Однако, достаточно случаев, когда молекула имеет несколько низкочастотных мод, которые нельзя рассматривать как гармонические колебания. Когда имеются внутренние движения большой амплитуды, гамильтониан движения ядер не может быть разделен на кинетическую и потенциальную энергию, иными словами приближение Борна-Опенгеймера начинает плохо работать. Кроме того оптимизированные длины связей и углы начинают зависеть от координаты,

изменяющейся с большой амплитудой. Это вызывает ряд проблем: как строго определить нормальные координаты и отделить их от высокоамплитудной координаты, а так же от общего вращения молекулы.

Одним их центральных вопросов, в этой связи, является вопрос о адекватном вычислении приведенного момента инерции вокруг рассматриваемой связи. Как было отмечено выше, этот момент в ряде случаев может изменяться при повороте волчка. Для нахождения соответствующей величины предложен ряд аналитических формул [17]. Эти формулы базируются на модели Питцера и Гвина. Несмотря на отмеченные выше недостатки указанной модели, до сих пор появляются работы [26-30], которые основываются на формализме Питцера.

Новый подход к аккуратному подсчету приведенного момента инерции волчка, совершающего колебания с большой амплитудой предложен в работе [24]. В ней на изменение внутренних координат при вращении фрагмента вокруг связи налагаются условия Экарта, выражающие, по сути, закон сохранения момента импульса с точностью до членов первого порядка малости. Подход, развитый в [24], не приводит к аналитической формуле для расчета приведенного момента инерции и может быть осуществлен только численно. В [24] на примере ряда молекулярных систем показано существенное отличие полученных авторами данных о приведенном моменте инерции и оценками этой величины в рамках модели Питцера. И что более существенно, например, для 1,2 дихлорэтана торсионная энергия при больших торсионных числах, оцененная в цитируемой работе, на десять и более процентов отличается от оценки по Питцеру. Есть все основания считать, что именно подход [24] а не метод Питцера следует применять при рассмотрении молекул с асимметричными волчками.

Одномерное уравнение Шредингера соответствующее гамильтониану (32) для симметричного волчка имеет вид:

$$F \frac{d^2 \psi(\alpha)}{d\alpha^2} + \left[E - \frac{V_N}{2} (1 - \cos(N\alpha)) \right] \psi(\alpha) = 0, \quad (33)$$

где $F = \frac{\hbar^2}{2I_{np}}$ и I_{np} – приведенный момент инерции относительного вращения групп. Для симметричного волчка он равен $I_{np} = I_\alpha(1 - \sum_i \lambda_i^2 I_\alpha / I_i)$, где I_α – момент инерции волчка относительно оси симметрии, λ_i – направляющие косинусы, характеризующие ориентацию группы относительно главных центральных осей инерции, I_i – главные моменты инерции.

Уравнение (12) по форме аналогично уравнению Матье

$$\frac{d^2\psi(\alpha)}{d\alpha^2} + [a + 2q \cos(N\alpha)]\psi = 0, \quad (34)$$

где q приведенная высота барьера

$$q = \frac{V_N}{4B}, \quad (35)$$

a – собственное значение для уравнения (34). Здесь $B = \frac{\hbar^2}{2I_{np}}$ – эффективная вращательная постоянная, I_{np} – приведенный момент инерции двух групп атомов в молекуле. Периодическое решение (13) обычно ищут в виде ряда Фурье:

$$\psi(\alpha) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_{Nk+\sigma} e^{i(Nk+\sigma)\alpha} \quad (36)$$

Для молекул с N – эквивалентными внутренними конфигурациями подходящее периодическое решение может быть получено путем выбора n величин σ , таких, что $-\frac{N}{2} \leq \sigma \leq \frac{N}{2}$. Подстановка (36) в (35) приводит к:

$$[(Nk + \sigma)^2 - a]C_{Nk+\sigma} - q[C_{N(k+1)+\sigma} + C_{N(k-1)+\sigma}] = 0. \quad (36)$$

Это бесконечная система однородных линейных уравнений имеет нетривиальное решение, если её определитель равен нулю. Обычно, вводится следующая тридиагональная матрица:

$$A_{ij} = (Nk + \sigma)\delta_{ij} - q(\delta_{ij+1} + \delta_{i+1j}), \quad -\infty < i, j < \infty. \quad (37)$$

Из соотношений (36)-(37) следует, что собственные значения матрицы (37) должны быть собственными значениями уравнения (34). Сравнение с таблицами численно найденных 200-т низших энергетических уровней показало, что, по крайней мере, первая сотня полученных значений получилась точной.

Соответствующее решение торсионного волнового уравнения дает ряд торсионных уравнений n , каждый из которых расщепляется на несколько подуровней, которым приписываются квантовые числа n и σ :

$$E_{n\sigma} = \frac{V_N}{2} + B a_{n\sigma}. \quad (38)$$

Например, для $N = 6$ мы имеем $\sigma = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Уровни энергии с $\pm\sigma$ дважды вырождены, что соответствует двум разным направлениям вращения вокруг оси. Исключения составляют уровни с $\sigma = 0$ и $\sigma = N/2$ (для нечетных N). Для молекул с трехкратным барьером, уровень $\sigma = 0$ не вырожден и соответствует симметрии **A**, уровни $\sigma = \pm 1$ вырождены и имеют симметрию **E**. Число различных уровней для каждого n равно $\frac{N+2}{2}$ для нечетного и $\frac{N+1}{2}$ для четного N .

Во многих работах [27, 33-35] рассмотрение торсионных движений ведется в рамках уравнения (33) - (34). Однако в случае асимметричных волчков следует учитывать зависимость приведенного момента инерции от угла поворота и более сложную зависимость потенциальной функции $V(\varphi)$. В данном случае под углом φ мы понимаем двухгранный угол, который образует связь, вокруг которой происходит вращение. Отметим, что этот угол в симметричном случае аналогичен рассматриваемому ранее углу α . В таком случае в приближении отделения внутреннего вращения от других движений уравнение Шредингера для торсионного движения примет вид:

$$\left[-\frac{\partial}{\partial\varphi} F(\varphi) \frac{\partial}{\partial\varphi} + V(\varphi) \right] \psi(\varphi) = E\psi(\varphi). \quad (38)$$

Первое слагаемое гамильтониана $-\frac{\partial}{\partial\varphi} F(\varphi) \frac{\partial}{\partial\varphi}$ – оператор кинетической энергии, второе $V(\varphi)$ – оператор потенциальной энергии, E - полная энергия торсионного движения. Потенциальная функция $V(\varphi)$ есть профиль (сечение) поверхности потенциальной энергии вдоль двугранного φ . $V(\varphi)$ можно представить рядом Фурье

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} (V'_m \cos(m\varphi) + V''_m \sin(m\varphi)). \quad (39)$$

Теория внутреннего вращения существенно усложняется, если приходится рассматривать молекулы с двумя или более волчками. Выражение кинетической энергии для общего случая нескольких волчков дано Питцером и сотр. [6, 8,16]. Сволен и Костейн [36] дали упрощенное уравнение молекул с двумя волчками, обладающих симметрией C_{2v} и C_s . Аналогичные уравнения для молекул с тремя волчками - CX_3 и симметрией C_{3v} приведены Мёллером и Андерсоном [37] а так же Миллером [38].

Следуя изложению Питцера и Гвина кинетическую энергию для N симметричных волчков можно записать в виде:

$$2T = \sum_{i=1}^3 I_i \omega_i^2 + 2 \sum_{i=1}^3 \sum_{m=1}^N I_m \lambda_{mi} \dot{\alpha}_m \omega_i + \sum_{m=1}^N I_{\alpha m} \dot{\alpha}_m^2 \quad (40)$$

Обозначения те же, что и в (6). Применяя преобразование

$$\tilde{\omega}_i = \omega_i + \sum_{m=1}^N \frac{I_m \lambda_{mi} \dot{\alpha}_m}{I_i}, \quad (41)$$

получают выражение для кинетической энергии

$$2T = \sum_i I_i (\tilde{\omega})^2 + \sum_m I_{\alpha m} \dot{\alpha}_m^2 - \sum_m \sum_{m'} \Lambda_{mm'} \dot{\alpha}_m \dot{\alpha}_{m'}. \quad (42)$$

Или в другой форме

$$2T = \tilde{\omega} + I \tilde{\omega}, \quad (43)$$

где

$$\tilde{\omega} = (\tilde{\omega}_x, \tilde{\omega}_y, \tilde{\omega}_z, \dot{\alpha}_1, \dot{\alpha}_2 \dots) \quad (44)$$

и

$$I = \begin{pmatrix} I_x & & & \\ & I_y & & \\ & & I_z & \\ & & & I_m \delta_{mm'} - \Lambda_{mm'} \end{pmatrix}. \quad (45)$$

Причем

$$\Lambda_{mm'} = I_m I_{m'} \sum_{i=1}^3 \frac{\lambda_{mi} \lambda_{m'i}}{I_i}. \quad (46)$$

Вводя моменты

$$\tilde{p}_i = \frac{\partial T}{\partial \tilde{\omega}_i}; \quad \tilde{p}_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{\alpha}_m}, \quad (47)$$

получаем кинетическую энергию в виде

$$2T = \sum \frac{\tilde{p}_i^2}{I_i} + \tilde{p}^+ \beta p. \quad (48)$$

Где $\tilde{p}^+ (p_1, p_2, \dots)$, а β – матрица обратная $(I_m \delta_{mm'} - \Lambda_{mm'})$

Квантово-механическое выражение кинетической энергии, записывается как

$$T = \tilde{p}^+ F \tilde{p}. \quad (49)$$

$$\text{Где } \tilde{p}^+ = \left(\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha_1}, \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha_2}, \dots, \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \alpha_{m'}} \right) \text{ и } F_{ij} = \frac{h}{8\pi^2 c} \beta_{ij} (\text{см}^{-1}) \quad (50)$$

Литература

1. E.B. Wilson, Conformational studies on small molecules // *Chemical Soc. Reviews*, 1972. V. 1. P. 293-318.
2. Внутреннее вращение молекул / под. ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 510 с. [*Internal Rotation In Molecules* / Ed. W.Y. Orville-Thomas, London; New York; Sydney; Toronto, 1974.]
3. D.D. Lister, J.M. Macdonald, N.L. Owen, Internal rotation and Inversion. An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules. London: Academic Press. 1978. 258 p.
4. H.H. Nielsen, The Torsion Oscillator-Rotator in the Quantum Mechanics. // *Phys. Rev.* 1932. V. 40. P. 445–456.
5. J.S. Koehler, D.M. Dennison, Hindered Rotation in Methyl Alcohol // *Phys. Rev.* 1940. V. 57. P. 1006–1021
6. K.S. Pitzer, W.D. Gwin. Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation I. Rigid Frame with Attached Tops // *J. Chem. Phys.* 1942. V. 10. P. 428-440.
7. E.B. Wilson, Jr., C.C. Lin, D.R. Lide, Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Over-All Rotation. I. CH_3BF_2 Type Molecules // *J. Chem. Phys.*, 1955. V. 23. P. 136-143.
8. D.R. Herschbach., Tables of Mathieu Integrals for the Internal Rotation Problem // *J. Chem. Phys.*, 1957. V. 27. P. 975-976
9. R.C. Woods., A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy // *J. Mol. Spectr.* 1966. V. 21, P. 4-24.
10. R.C. Woods., A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy: Part II. The n-top problem // *J. Mol. Spectr.* 1967. V. 22. P. 49-59.
11. C. C. Lin, D. D. Swalen, Internal Rotation and Microwave Spectroscopy // *Rev. Mod. Phys.*, 1959, V. 31, P. 841–892

12. J.E. Wollrab, *Rotational Spectra and Molecular Structure*, New York: Ucad. Press, 1967. 468 p.
13. W. Cordy, R.L. Cook., *Microwave Molecular Spectra*, New York: Wiley. 1984. 929 p.
14. E.B. Wilson, Jr, *Microwave Spectroscopy in Chemistry*, // *Science*. 1968. V. 162, P. 59-66.
15. K.S. Pitzer., *Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation: II. Unsymmetrical Tops Attached to a Rigid Frame* // *J. Chem. Phys*, 1946. V. 14, P. 239-244.
16. J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer. *Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. III. Compound Rotation* // *J. Chem. Phys*, 1949. V. 17. P. 1064-1076.
17. D.R. Herschbach, *Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Overall Rotation. III* // *J. Chem. Phys*, 1959. V. 31. P. 91-109.
18. A.U. Cunliffe, *The analysis of infrared torsional data* // *J. Mol. Struct*, 1970. V. 6. P. 9-22.
19. R. Hunt, R.A. Leacock, *Far-Infrared Spectrum and Hindering Potential of Deuterium Peroxide* // *J. Chem. Phys.*, 1967. V. 45, P. 3141-3148.
20. K.D. Moller, A.R. de Meo. *Far-Infrared Torsional Vibration Spectra of One-, Two-, and Three-(CX₃) Top Molecules* // *J. Chem. Phys*. 1967. V. 47. P. 2609-2617.
21. F.A. Miller, *Molecular Spectroscopy*, // Ed. Hepler, London, Institute of Petroleum, 1968
22. H. Hunziker, H.H. Gunthard, *Vibrational spectra of eight isotopic species, valence force constants and rotational barrier of 2-chloropropene* // *Spectrochim. Acta*. 1965. V. 21. P. 51-76.
23. T. Miyazawa, K.J. Fukushima, *Normal coordinate treatments of internal-rotation vibrations* // *J. Mol. Spectr*. 1965. V. 15. P. 308-318.

24. B.M. Wong, R.L. Thom, R.W. Field. Accurate Inertias for Large-Amplitude Motions: Improvements on Prevailing Approximations // *J. Phys. Chem. A*, 2006. V. 110. P. 7406-7413
25. <http://webbook.nist.gov/chemistry> (accessed December. 2005)
26. R.B. McClury, R.C. Flagan, William A. Goddard III, The hindered rotor density-of-states interpolation function // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 6675-6681.
27. P.Y. Ayala, H.B. Schlegel. Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis // *J. Chem. Phys.*, 1998. V. 108. P. 2314-2326.
28. D.G. Truhlar, A simple approximation for the vibrational partition function of a hindered internal rotation // *J. Comput. Chem.*, 1991. V. 12. P. 266-270.
29. A.L. East, L.J. Radom. Ab initio statistical thermodynamical models for the computation of third-law entropies // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106, P. 6655-6675.
30. Y. Chuang, D.J. Truhlar. Statistical thermodynamics of bond torsional modes. // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112, p. 1221-1229.
31. M.L. Strelakov, Partition function of the hindered rotor: Analytical solutions // *Chem. Phys.* 2009. V. 355. P. 62-66.
32. M. Abramowitz. I.A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, New-York: Dover, 1965. 1046 p.
33. S. Schmatz, Approximate calculation of anharmonic densities of vibrational states for very large molecules // *Chem. Phys.* 2008. V. 346. P. 198-211.
34. W. Witschel, C. Hartwigsen, Partition function and the level density of the hindered rotor // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 273. P. 304-310.
35. K.B. McClurg, R.C. Flagan, W.A. Goddard III. The hindered rotor density-of-states interpolation function // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106, P. 6675-6681.
36. J.D. Swalen, C.C. Costain. Internal Rotation in Molecules with Two Internal Rotors: Microwave Spectrum of Acetone // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. P. 1562-1575.

- 37.K.D. Moller. H.G. Andersen. On the Theory of Torsional Vibrations of $(\text{CH}_3)_3\text{—X}$ Type Molecules // J. Chem. Phys. 1969. V. 39. P. 17-23.
- 38.W.G. Fatel, F.A. Miller. Torsional frequencies in the far infrared—II: Molecules with two or three methyl rotors // Spectrochim. Acta. 1962. V. 18. P. 977-993