

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ**

УДК 539.19

**РАСЧЕТ СТАТИСТИЧЕСКИХ СУММ
ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ**

© 2010 г. М. Л. Стрекалов

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
E-mail: strekalov@ns.kinetics.nsc.ru*

Поступила в редакцию 23.12.2008

Предложен простой численный метод расчета уровней торсионной энергии для барьеров произвольного вида. В рамках приближения Вигнера–Кирквуда выведено аналитическое выражение для статистической суммы заторможенного волчка, которое используется для интерпретации и сравнения с численно точными результатами.

1. ВВЕДЕНИЕ

Внутреннее вращение, когда одна часть молекулы вращается относительно ее остова на значительные углы, есть пример колебательной моды, для которой неприменимо гармоническое приближение. Даже для низколежащих уровней, когда внутреннее движение можно рассматривать как крутильные колебания, гармоническое приближение приводит к заметным ошибкам [1]. Квантовое описание внутреннего вращения было дано сразу после создания квантовой механики [2]. Однако, с точки зрения вычислений, точное решение задачи получилось очень громоздким даже в частном случае, когда в разложении по косинусам потенциальной энергии было оставлено только первое слагаемое [2–4]. Возникла потребность в методах, которые более удобны для приложений и остаются достаточно точными. С тех пор не прекращаются попытки развить упрощенные аналитические подходы для решения этой задачи [5–10]. Как и в [2–4], во всех приближениях для барьера, тормозящего свободное вращение, используется потенциальная кривая, зависящая от угла поворота простейшим образом.

С другой стороны, квантовохимические расчеты ясно показывают, что торсионный потенциал — более сложная функция угла вращения [11, 12] даже в случае, когда молекула имеет s эквивалентных конфигураций. Во всяком случае наряду с основным слагаемым всегда присутствуют более высокие гармоники. Так, для толуола число эквивалентных конфигураций равно шести, т.е. свободное вращение метильной группы CH_3 тормозится барьером с шестью потенциальными ямами. Если один из атомов водорода заменить дейтерием (толуол- d_1), то симметрия понижается до $s = 2$ и в потенциале взаимодействия появляются дополнительные слагаемые [11]. Если одно-

мерный барьер имеет минимумы и максимумы разной глубины и высоты, то учет многих слагаемых в разложении потенциальной энергии просто необходим.

В настоящей работе мы приводим простой численный метод, который позволяет получать численно точные величины суммы состояний для потенциальной энергии произвольного вида. В рамках приближения Вигнера–Кирквуда (Wigner–Kirkwood) будет получено аналитическое выражение для статистической суммы заторможенного волчка, которое дает весьма точные результаты не только в пределе высоких температур, но также и при низких температурах. Сопоставление двух подходов дает возможность интерпретировать численные результаты с физической точки зрения.

2. ТОЧНОЕ РЕШЕНИЕ

Для молекулы с s эквивалентными конфигурациями потенциальная энергия будет периодической функцией угла внутреннего вращения или торсионного угла ϕ с периодом $2\pi/s$. Для четной функции от ϕ имеем

$$V(\phi) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\infty} V_{ms} [1 - \cos(ms\phi)]. \quad (1)$$

В случае асимметричного внутреннего волчка нужно положить $s = 1$. Волновое уравнение в одномерном случае запишется в виде

$$\frac{d^2\Psi}{d\phi^2} + \left[a + 2 \sum_{m=1}^{\infty} q_{ms} \cos(ms\phi) \right] \Psi = 0, \quad (2)$$

где

$$q_{ms} = \frac{V_{ms}}{4B}, \quad q_0 = \sum_{m=1}^{\infty} q_{ms} \quad (3)$$

и a – собственные значения этого уравнения,

$$a = -2q_0 + \frac{E}{B}. \quad (4)$$

Здесь $B = \hbar^2/2I$, где I – приведенный момент инерции для относительного движения двух групп атомов в молекуле [1–4]. Периодическое решение уравнения (2) можно представить в виде фурье-разложения:

$$\Psi(\phi) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_{ks+\sigma} e^{i(ks+\sigma)\phi}. \quad (5)$$

Подходящее периодическое решение получается подбором s целых значений σ , таких что $-s/2 < \sigma \leq s/2$ (теорема Флоке). Подстановка этого разложения в (2) дает

$$\begin{aligned} & [(ks + \sigma)^2 - a]C_{ks+\sigma} - \\ & - \sum_{m=1}^{\infty} q_{ms} [C_{(k+m)s+\sigma} + C_{(k-m)s+\sigma}] = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Для того чтобы этот набор однородных линейных уравнений имел нетривиальное решение для $C_{ks+\sigma}$, детерминант коэффициентов должен равняться нулю. Введем определение симметричной матрицы:

$$A_{ij} = (is + \sigma)^2 \delta_{ij} - \sum_{m=1}^{\infty} q_{ms} (\delta_{i,j+m} + \delta_{i+m,j}), \quad (7)$$

$$-\infty < i, j < \infty.$$

Параметры потенциала q_{ms} очень быстро убывают с ростом m , так что фактически это матрица с несколькими диагоналями. Как видно из (6) и (7), собственные значения этой матрицы будут собственными значениями уравнения (2). В нашей работе они рассчитывались численно для нижайших 200 уровней. В частном случае $m = 1$ и $s = 3$ сравнение с табличными данными [13] показало, что как минимум первые девять десятичных знаков получаются точными. В численных расчетах нужно следить, чтобы каждое последующее собственное значение было больше предыдущего.

Итак, уровни торсионной энергии расщепляются на несколько подуровней и даются квантовыми числами n и σ :

$$E_{n\sigma} = B(2q_0 + a_{n\sigma}). \quad (8)$$

Например, в случае $s = 6$ имеем $\sigma = 0, \pm 1, \pm 2, 3$. Число различных подуровней для данного n будет равно $(s + 2)/2$ для s четного и $(s + 1)/2$ для s нечетного. Уровни с $\pm\sigma$ дважды вырожденные, что соответствует двум возможным направлениям внутреннего вращения. Следовательно, для квантовой ста-

тистической суммы заторможенного волчка можно записать следующее уравнение:

$$Q(\beta) = \exp(-2\beta q_0) \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{\sigma=0}^{[s/2]} g_{\sigma} \exp(-\beta a_{n\sigma}), \quad (9)$$

где $g_{\sigma} = 2/s$ за исключением $g_0 = 1/s$ и $g_{[s/2]} = 1/s$ для четного s . Для молекул, имеющих трехкратный барьер уровня с $\sigma = 0$ являются невырожденными (симметрии A), а с $\sigma = \pm 1$ – вырожденными (симметрии E). Статистическую сумму удобно записывать как функцию переменной $\beta = B/k_B T$, ибо энергия заторможенного волчка характеризуется квантом B – приведенной вращательной постоянной.

Для свободного вращения собственные значения уравнения (2) есть просто n^2 . Каждый уровень двукратно вырожден, кроме уровня с $n = 0$, так что сумму по σ можно записать сразу:

$$\sum_{\sigma} g_{\sigma} \exp(-\beta a_{n\sigma}) = \frac{2}{s} e^{-\beta n^2} - \frac{\delta_{n0}}{s}. \quad (10)$$

Статистическая сумма получается равной

$$Q^{(0)} = \frac{1}{s} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\beta n^2} \quad (11)$$

В классическом пределе ряд по n можно заменить интегралом, в результате получая [4]

$$Q^{cl} = \frac{1}{s} \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ВИГНЕРА–КИРКВУДА

В этом разделе мы разовьем приближенный метод расчета статистической суммы заторможенного волчка. Наличие точного численного метода не отменяет создание простой модели, позволяющей понять суть явления. В рамках аналитического подхода можно задать естественный вопрос, почему статистическая сумма состояний Q зависит от заданного параметра именно таким образом, а не иначе, и получить ответ. Не приходится сомневаться, что аналитические модели являются надежным руководством в теории, позволяя извлекать осмысленную информацию из расчетных данных. Очевидно, необходимо иметь такие модели для этой цели.

Полуклассический подход Вигнера–Кирквуда позволяет преобразовать сумму по квантовым состояниям волчка в интеграл по классическому фазовому пространству, добавляя квантовые по-

правки в виде ряда по степеням \hbar [14]. С точностью до членов порядка $\beta^3 V^2$ имеем

$$Q = Q^{(0)} \int_0^{2\pi/s} \rho(\phi) \frac{sd\phi}{2\pi}, \quad (13)$$

где

$$\rho(\phi) = \left[1 - \frac{\beta^2 V^{(2)}(\phi)}{6B} - \frac{\beta^3 V^{(4)}(\phi)}{60B} + \frac{\beta^3 (V^{(1)}(\phi))^2}{12B} \right] \exp \left[-\beta \frac{V(\phi)}{B} \right]. \quad (14)$$

Допущение, что основной вклад в энергию торсионного взаимодействия дает первое слагаемое в уравнении (1), является общепринятым мнением, при условии, что молекула имеет s эквивалентных конфигураций, а уровни энергии можно классифицировать по группе симметрии C_s [1]. Мы используем это приближение для оценки интеграла (13), рассматривая слагаемые с $m \geq 2$ как малые поправки. Подстановка $\phi = x/s$ дает

$$\begin{aligned} \rho(x) = & \exp(-2\beta q_0 + \lambda \cos x) \times \\ & \times \left[1 + 2\beta \sum_{m=2}^{\infty} \left(1 - \frac{\beta m^2}{6} + \frac{\beta^2 m^4}{60} \right) q_{ms} \cos mx + \right. \\ & + 2\beta^2 \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{m'=2}^{\infty} \left[1 - \frac{\beta}{6}(m^2 + m'^2) \right] q_{ms} q_{m's} \cos(mx) \cos(m'x) + \\ & \left. + \frac{\beta^3}{3} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{m'=1}^{\infty} mm' q_{ms} q_{m's} \sin(mx) \sin(m'x) + \dots \right], \end{aligned} \quad (15)$$

где

$$\lambda = 2\beta q_s \left(1 - \frac{\beta}{6} + \frac{\beta^2}{60} \right). \quad (16)$$

С той же точностью два слагаемых, пропорциональных $q_s \cos x$, мы из квадратных скобок перенесли в экспоненту. Необходимые интегралы выражаются через функции Бесселя мнимого аргумента, так что все вычисления можно провести в аналитическом виде. Подставив разложение (15) в уравнение (13), после интегрирования по x получаем четыре слагаемых, начиная с $I_0(\lambda)$, которые с той же точностью можно заменить соответствующим экспоненциальным выражением. Элементарные выкладки приводят к окончательному результату:

$$Q = Q^{(0)} I_0(\lambda) \exp[-2\beta q_0 + A(\beta) + B(\beta) + C(\beta)], \quad (17)$$

Здесь $A(\beta)$, $B(\beta)$ и $C(\beta)$ – квантовые поправки, которые по-разному выражаются через модифицированные функции Бесселя $I_m(\lambda)$:

$$A(\beta) = 2\beta \sum_{m=2}^{\infty} \left(1 - \frac{\beta m^2}{6} + \frac{\beta^2 m^4}{60} \right) q_{ms} \frac{I_m(\lambda)}{I_0(\lambda)}, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} B(\beta) = & 2\beta^2 \sum_{m=2}^{\infty} \sum_{m'=2}^{\infty} \left[1 - \frac{\beta}{6}(m^2 + m'^2) \right] q_{ms} q_{m's} \times \\ & \times \left[I^{(+)}(m, m'; \lambda) - \frac{I_m(\lambda) I_{m'}(\lambda)}{I_0^2(\lambda)} \right], \end{aligned} \quad (19)$$

$$C(\beta) = \frac{\beta^3}{3} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{m'=1}^{\infty} mm' q_{ms} q_{m's} I^{(-)}(m, m'; \lambda). \quad (20)$$

Интеграл от произведения косинусов (деленный на $I_0(\lambda)$) дается выражением $I^{(+)}(m, m', \lambda)$, а интеграл от произведения синусов получается равным $I^{(-)}(m, m', \lambda)$, где

$$I^{(\pm)}(m, m'; \lambda) = \frac{1}{2I_0(\lambda)} [I_{|m-m'|}(\lambda) \pm I_{m+m'}(\lambda)]. \quad (21)$$

Исследуем теперь более подробно температурную зависимость статистической суммы свободного вращения. Применим к (11) мнимое преобразование Якоби с целью создать ряд, быстро сходящийся при малых β . Имеем [15]

$$\begin{aligned} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp(i\pi\tau n^2 + i \cdot 2nz) = \\ = \frac{1}{\sqrt{-i\tau}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left[\frac{(z - \pi n)^2}{i\pi\tau} \right]. \end{aligned} \quad (22)$$

Подстановка $-i\tau = \beta/\pi$ и $z = 0$ дает

$$Q^{(0)} = \frac{1}{s} \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{1/2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{\pi^2 n^2}{\beta} \right). \quad (23)$$

Оставляя только три первых слагаемых, получаем

$$Q^{(0)} = \frac{1}{s} \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{1/2} \left[1 + 2 \exp \left(-\frac{\pi^2}{\beta} \right) + 2 \exp \left(-\frac{4\pi^2}{\beta} \right) \right]. \quad (24)$$

Как видно из этого выражения, формула успешно работает даже при $\beta \approx 1$, когда тепловая энергия будет порядка вращательной постоянной. Итак, уравнения (17)–(21) и (24) дают решение поставленной задачи.

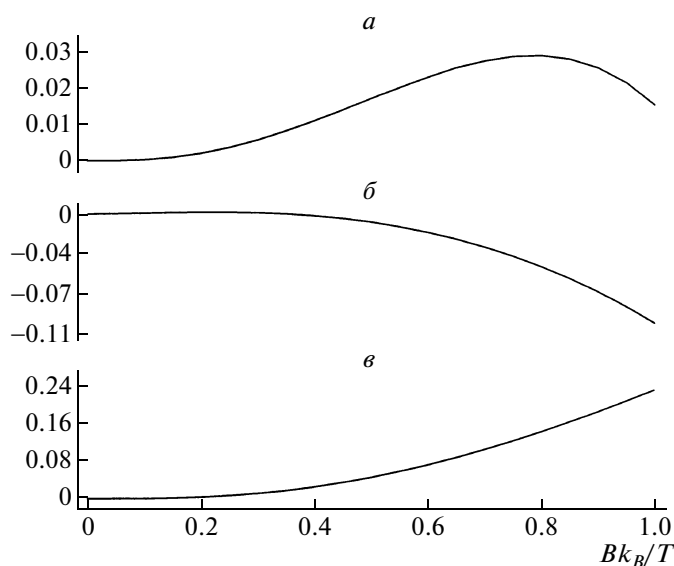


Рис. 1. Квантовые поправки метода Вигнера–Кирквуда, рассчитанные в зависимости от параметра $\beta = B/k_B T$: $a - A(\beta)$, $b - B(\beta)$, $c - C(\beta)$.

Рассмотрим важный случай, когда для торсионного барьера можно оставить только первое слагаемое в (1). Выражение (17) сильно упрощается:

$$Q = Q^{(0)} I_0(\lambda) \exp \left[-2\beta q_s + \frac{\beta^3 q_s^2 I_1(\lambda)}{3\lambda I_0(\lambda)} \right]. \quad (25)$$

Квантовые поправки оказывают на статистическую сумму заметное влияние при низких температурах. Во-первых, в силу (16) модифицированная функция Бесселя $I_0(\lambda)$ вычисляется при более высокой эффективной температуре, чем в действительности. Следовательно, граница применимости теории отодвигается в сторону более низких температур. Во-вторых, в экспоненте появляется положительная поправка порядка $\beta^2 q_s$, корректирующая поведение Q тем больше, чем больше параметр $q_s = V_s/4B$, где V_s – высота барьера. При высоких температурах квантовые поправки исчезают и получается хорошо известное выражение [4] для статистической суммы внутреннего вра-

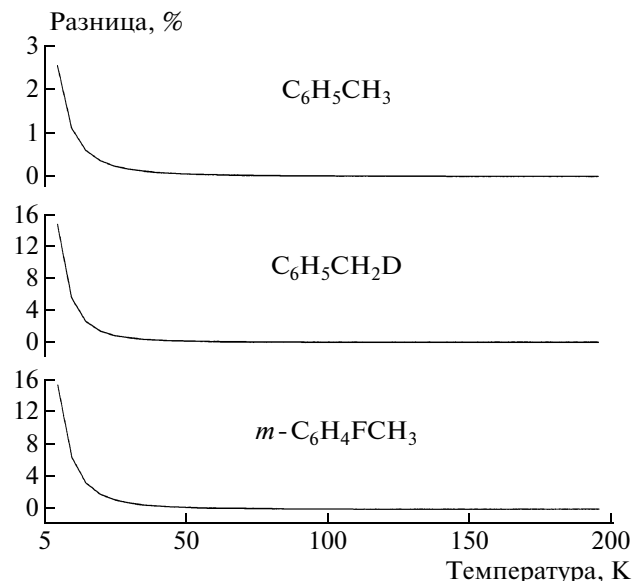


Рис. 2. Относительная разница $(Q^{WK} - Q)/Q$ между приближенными и точными расчетами статистической суммы как функция температуры.

щения, заторможенного барьером простого вида (с $m = 1$):

$$Q = \frac{(2\pi I k_B T)^{1/2}}{s\hbar} \exp\left(-\frac{V_s}{2k_B T}\right) I_0\left(\frac{V_s}{2k_B T}\right). \quad (26)$$

Сравнение с точными расчетами показывает, что классическая статистическая сумма (26) дает хорошие результаты для барьеров с произвольным числом одинаковых минимумов, но только в высокотемпературном пределе, когда $\beta \leq 0.03$.

Теперь обсудим точность, с какой вычисляется статистическая сумма Q при высоких температурах, когда $\beta \rightarrow 0$. В этом пределе Q расходуется как $1/\sqrt{\beta}$, но при ее вычислении учитывается конечное число уровней выше барьера. В наших расчетах мы учитываем 200 нижайших уровней, следовательно, получаем $Q = 201$ в этом пределе. Из соотношения (24) между Q и β можно оценить границу достоверности $\beta_* \approx 8 \cdot 10^{-5}/s^2$, до которой будут справедливы числен-

Параметры потенциалов и приведенные вращательные постоянные толуола и его производных (в основном электронном состоянии)

Молекула	s	q_2	q_3	q_4	q_6	$B, \text{см}^{-1}$	Источник
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	6	–	–	–	0.219	5.561	[11, 16]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$	2	1.33	–	0.17	–0.29	4.323	[11]
$m\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$	3	–	0.77	–	–0.24	5.479	[12]
$o\text{-C}_6\text{H}_4\text{FCH}_3$	3	–	10.75	–	0.31	5.306	[12]

ные расчеты статистической суммы с этим числом уровней.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуем теперь температурную зависимость статистической суммы (17), приняв к сведению, что аргумент модифицированных функций Бесселя может быть произвольной величиной в зависимости от температуры и основного параметра потенциала q_s . Заметим, что отношение $I_m(\lambda)/I_0(\lambda)$ пропорционально λ^m при малых λ и стремится к единице в пределе больших λ . Теперь обратимся к рис. 1, на котором отложена зависимость квантовых поправок A , B и C от β , рассчитанная для толуола- d_1 ($C_6H_5CH_2D$) в качестве примера. Параметры потенциалов и вращательные постоянные для ряда молекул приведены в таблице. Основной вклад дает положительная поправка C из-за наличия слагаемого q_s , а поправки A и B получаются значительно меньше из-за его отсутствия. В принципе, A может быть как положительной, так и отрицательной величиной в зависимости от знака параметров q_{ms} . Поправка B является положительной при малых β , а затем меняет знак. Такое поведение легко понять из определения (19). При очень низких температурах (большие β) поправки по абсолютной величине сравниваются с ведущим слагаемым $2\beta q_0$ и перестают быть таковыми. На рис. 2 отложена относительная разница между приближенными и точными расчетами статистической суммы толуола и его производных в зависимости от температуры. Толуол имеет низкий барьер высотой 4.88 см^{-1} , поэтому приведенная высота барьера $q_6 = 0.219$ получается небольшой, оправдывая применение развитой теории при расчете квантовых поправок. Относительная разница получается равной 0.0016% уже при 200 К , но возрастает до 2.55% при 10 К . Для сравнения приведем пример молекулы с высоким барьером. Так у o -флуоротолуола ($C_6H_4FCH_3$) высота барьера довольно высока ($V_3 = 228.1 \text{ см}^{-1}$), поэтому приемлемая точность расчетов, скажем в 5% , возможна начиная с температур выше 102 К . Однако при комнатной температуре погрешность не превышает 0.25% даже в этом случае. На рис. 3 приведено сравнение точных и приближенных расчетов статистической суммы для этой молекулы.

Задача нахождения собственных значений симметричной матрицы с тремя, пятью и более диагоналями с одинаковыми элементами вдоль каждой диагонали очень проста для численных расчетов и ее решение возможно с использованием скромных вычислительных средств. Практически любой численный метод позволяет рас-

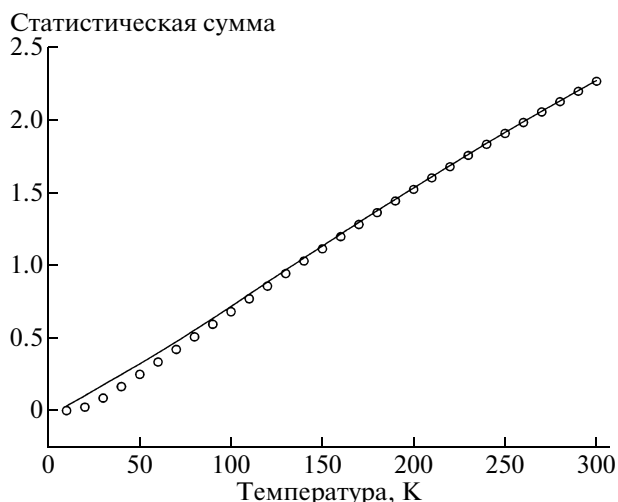


Рис. 3. Сравнение приближенных и точных величин статистической суммы заторможенного вращения o -флуоротолуола: точки — точный расчет, сплошная линия — расчет по методу Вигнера–Кирквуда.

считывать все величины, зависящие от уровней энергии заторможенного волчка, с большой точностью. Аналитическое приближение, развитое в рамках метода Вигнера–Кирквуда, такое как уравнение (17), позволяет интерпретировать получаемые результаты с физической точки зрения. Для барьеров низкой высоты приближение удовлетворительно работает при тепловой энергии порядка вращательной постоянной, а для высоких барьеров хорошая точность около 1% достигается уже при комнатной температуре.

Аналитическое описание может оказаться очень полезным для оценки влияния внутреннего вращения на скорость реакций изомеризации, которые в статистической теории выражаются через суммы состояний активированного комплекса и невозбужденной молекулы. Торсионное движение, как правило, является самой низкочастотной модой и поэтому, как все низкочастотные моды, оказывает заметное влияние на статистическую сумму состояний и должно рассматриваться как можно точнее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lin C.C., Swalen J.D. // Rev. Mod. Phys. 1959. V. 31. P. 841.
2. Nielsen H.H. // Phys. Rev. 1932. V. 40. № 5. P. 445.
3. Koehler J.S., Dennison D.M. // Phys. Rev. 1940. V. 57. № 6. P. 1006.
4. Pitzer K.S., Gwinn W.D. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. № 3. P. 428.

5. *King S.C., Leblanc J.F., Pacey P.D.* // Chem. Phys. 1988. V. 123. № 3. P. 329.
6. *Truhlar D.G.* // J. Comput. Chem. 1991. V. 12. P. 266.
7. *Knyazev V.D., Dubinsky I.A., Slagle I.R., Gutman D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 20. P. 5279.
8. *McClurg R.B., Flagan R.C., Goddard W.A.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 16. P. 6675.
9. *Ayala P.Y., Schlegel H.B.* // Ibid. 1998. V. 108. № 6. P. 2314.
10. *Barker J.R., Shovlin C.N.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 383. № 1. P. 203.
11. *Siebrand W., Zgiersky M.Z., Zerbetto F. et al.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. № 15. P. 6279.
12. *Okuyama K., Mikami N., Ito M.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 26. P. 5617.
13. *Stejskal E.O., Gutowsky H.S.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 3. P. 388.
14. *Stratt R.M., Miller W.H.* // Ibid. 1977. V. 67. № 12. P. 5894.
15. *Умтекер Э.Т., Ватсон Д.Н.* Курс современного анализа. Т. 2. М.: Физматгиз, 1962.
16. *Rudolph H.D., Dreizler H., Jaeschke A., Wendling P.* // Z. Naturforsch. 1967. V. 22a. № 5. P. 940.