

УДК 541.62:539.194

## **О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ СИММЕТРИИ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ФУНКЦИЙ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ**

**В. И. Тюлин, А. А. Локшин, П. А. Л. Бачи-Том, А. С. Самогонян**

*(кафедра физической химии)*

**Проанализированы симметричные аспекты потенциальных функций внутреннего вращения, актуальные как для процедуры восстановления торсионных потенциалов по экспериментальным данным, так и для расчета вкладов этой степени свободы в термодинамических функции.**

Потенциал внутреннего вращения (ВВ) возникает в том случае, когда в молекуле осуществляется вращение одной группы атомов относительно других. Группа атомов, которая вращается, как целое, объединяется понятием «волчок», другая часть молекулы называется «остовом» и относится к группе атомов, относительно которых вращается волчок. Обычно такое вращение возможно относительно ординарных связей, которые в органических молекулах встречаются довольно часто. Это явление определяет поведение органических систем в процессах органического синтеза, поэтому важно учитывать его при общих термодинамических расчетах. Потенциальные функции внутреннего вращения (ПФВВ) должны быть периодическими, поскольку поворот на угол, больший, чем  $2\pi$  приводит к повторению потенциала. Ясно, что наиболее подходящей математической зависимостью для описания таких периодических потенциалов являются тригонометрические функции, а также их разложения в ряды Фурье относительно величины неплоского угла  $\varphi$ , определяющего поворот «волчка» относительно «остова»:

$$A = A_0 + \sum A_k \cos k\varphi. \quad (1)$$

Однако по ряду соображений такое выражение для потенциала ВВ является неудобным. Это связано прежде всего с выбором нулевой точки потенциала. Положение на потенциальной функции самой низкой по энергии точки, обычно принимают за нуль. Из формулы (1) видно, что условие  $A = 0$  для  $\varphi = 0$  будет выполняться, если  $\sum A_k = -A_0$ . Поскольку весь процесс восстановления ПФ по экспериментальным данным состоит в том, чтобы в указанном ряду вычислить коэффициенты  $A_k$  для всех возможных гармоник, то разным стадиям восстановления потенциала отвечают разные числа  $k$ . Естественно, что записанное выше условие поэтому является неудобным.

В общем случае ПФВВ на участке от 0 до  $2\pi$  может иметь несколько минимумов разной величины и они могут быть асимметричными. Тогда разложение должно проводиться не только по косинусам, но и по синусам

$$A = A_0 + \sum A_k \cos k\varphi + \sum A_m \sin m\varphi. \quad (2)$$

В том случае, когда относительно какой-либо точки, например  $\varphi = \theta$ , потенциал оказывается симметричным, разложение в ряд относительно этой точки можно проводить только по косинусам. Это сильно облегчает задачу восстановления потенциалов, так как неизвестных коэффициентов становится вдвое меньше, как показано в работе [1], поскольку в этом случае коэффициенты  $A_k$  и  $A_m$  в (2) связаны через угол  $\theta$ .

Таким образом, весь класс ПФ (в общем случае асимметричных) при наличии хотя бы одной симметричной точки на потенциале сужается и трансформируется в новый класс потенциалов, которые можно разлагать в ряды только по косинусам. Тогда в качестве наиболее удобной формы потенциала принимается формула

$$2V(\varphi) = \sum V_n (1 - \cos n\varphi), \quad (3)$$

где сумма берется обычно от  $n = 1$  до  $n = 6$ . Большое число коэффициентов на практике встречается чрезвычайно

редко, хотя и возможно. Видно, что при  $\varphi = 0$  значение  $V(\varphi = 0)$  по формуле (3) тождественно равно нулю.

Настоящая статья посвящена анализу свойств симметрии таких потенциалов. Пусть потенциал имеет, например при  $n = 3$ , три одинаковых минимума. Тогда можно показать, что все гармоники, кроме  $n = 3$ , должны быть равны нулю. Общий вид такого потенциала (без участия кратных гармоник) может быть записан в простейшем виде формулой

$$2V(\varphi) = V_n (1 - \cos n\varphi). \quad (4)$$

На участке от нуля до  $2\pi$ , эта функция будет иметь  $n$  одинаковых минимумов. Число  $n$  называется коэффициентом симметрии потенциала.

Анализ свойств симметрии таких потенциалов приводит к некоторым важным следствиям. Первое из них состоит в том, что каждый из торсионных уровней внутри потенциальной ямы оказывается вырожденным  $n$  раз, что важно при расчете термодинамических функции (ТФ). Вырождение иногда снимается, что проявляется в экспериментальных спектрах в виде расщепления уровней, большего или меньшего, в зависимости от высоты барьера.

Другое следствие можно наблюдать при искажении формы потенциальной ямы вследствие влияния высших гармоник или при нарушении симметрии «волчка» или «остова», даже если это нарушение является слабым. В этих случаях появляются несколько важных эффектов, приводящих к определенным трудностям при восстановлении  $V(\varphi)$ . Первая трудность возникает тогда, когда необходимо учитывать гармоники, кратные  $n$ , которые в общем случае (если они невелики) не меняют симметрии. Иной эффект имеет место в том случае, когда нарушается симметрия или «волчка» или «остова». Нами показано [2], что число симметрии «волчка» ( $\sigma_1$ ) и «остова» ( $\sigma_2$ ), строго связано с числом  $n$ :

$$n = \sigma_1 \cdot \sigma_2 / M, \quad (5)$$

где  $M$  – наибольший общий делитель чисел  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ .

В литературе иногда встречаются прямые ошибки, допущенные при расчете числа  $n$  для конкретных молекул. Эти ошибки могут иметь нежелательные последствия для процедуры восстановления ПФВВ и для расчета вклада в ТФ. Обычно ТФ для указанной степени свободы ВВ рассчитывают по методике Питцера [3], где показано, что сумма по состояниям для степени свободы ВВ обратно пропорциональна  $n$ . В работе [2] показано, что для некоторых конкретных случаев при расчете числа  $n$  были допущены определенные неточности. Формула (5) особенно важна для органических молекул, поскольку для многих из них встречаются несколько таких степеней свободы (ВВ). Это связано с тем, что большие органические молекулы могут иметь множество разных групп атомов, например  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{OH}$  и т. д., которые могут вращаться относительно соответствующих связей  $\text{C-N}$ ,  $\text{C-C}$ ,  $\text{C-O}$  и др. Для каждой такой группы симметрия ПФ зависит не только от коэффициента симметрии волчка  $\sigma_1$ , как это следует из формулы (5), но и от симметрии остова  $\sigma_2$  [2]. При вычислении чисел  $n_1$ ,  $n_2$  и т. д. для этих степеней

свободы необходимо тщательно следить не только за симметрией «волчков»  $\sigma_1'$ ,  $\sigma_2'$  и т. д., но и за симметрией соответствующих «остовов»  $\sigma_1''$ ,  $\sigma_2''$  и т. д., так как именно эти числа определяют кратность потенциалов соответствующих степеней свободы ВВ ( $n_1, n_2, \dots, n_i$ ) и таким образом, определяют общий коэффициент симметрии, который вычисляется перемножением всех  $n_i$  при расчете ПФ. Понятно, что при неправильном определении чисел  $\sigma_1'$  и  $\sigma_1''$  общий коэффициент симметрии может достаточно сильно изменяться [2].

Теперь рассмотрим некоторые следствия более подробно. Первый тип осложнений возникает в том случае, когда кроме основной гармоники существенную роль играют и кратные гармоники. Хотя последние не изменяют симметрию, этот случай требуется рассмотреть. Запишем потенциал  $V(\varphi)$  в следующей форме:

$$2V(\varphi) = \sum_{k=1}^6 V_{kn}(1 - \cos k\varphi) \quad (6)$$

где  $k$  будет изменяться от 1 до 6 (или меньше). Видно, что такая запись для потенциала с  $n = \text{const}$  включает несколько кратных гармоник. В самом деле, число  $k$  для  $n = 3$  может изменяться от 1 до 3 и т. д., тогда мы имеем возможность учитывать кратные гармоники  $V_3, V_6, V_9$  и т. д.

Можно показать [4], что влияние кратных гармоник приводит к тому, что величина  $n$  при решении так называемой «обратной» задачи стандартным методом, должна быть заменена на  $n^*$ . Величина  $n^*$  не является целым числом и теряет смысл числа симметрии, но становится удобным параметром для вычисления коэффициентов  $V_n, V_{2n}, V_{3n}$  и т. д. Это следствие связано с тем, что в стандартном методе используется уравнение Матъе, решение которого находится по таблицам [5], где табулированы зависимости  $b = f(S)$ . Уравнение Матъе не допускает решения для потенциалов с участием кратных гармоник, для этого используют процедуру Хершбаха, где для каждого  $V_3$  приходится искать необходимые значения  $V_6$ . В работе [4] предложено так переформулировать задачу, чтобы в рамках стандартного метода, используя таблицы Матъе, можно было бы найти коэффициенты  $V_n$  и  $V_{2n}$ . Метод опробованный на тестовых молекулах, показал хорошие результаты. Он дает возможность уточнить ПФВВ для молекул с симметричными «волчками».

Второй тип следствий возникает тогда, когда наблюдается снижение симметрии либо «волчка», либо «остова», при этом нарушается и симметрия ПФ. Потенциальные ямы становятся разными, уровни сдвигаются, исчезают резонансы. В зависимости от степени нарушения симметрии потенциала, а это может происходить в большей или меньшей степени, получающийся потенциал будет, так или иначе, напоминать исходный потенциал. Следствия из-за нарушения симметрии могут быть разными как по степени искажения, так и по форме. Интересные эффекты происходят тогда, когда симметрия сильно нарушается, особенно в том случае, когда и «остов» и «волчок» не будут иметь чисел симметрии выше 1. Тогда по формуле (5) видно, что  $n = 1$ . Если в (6) подставить  $n = 1$ , то со-

храняются все гармоники, начиная с  $k = 1, 2$  и т. д. Таким образом, для асимметричных «волчков» все гармоники в потенциале оказываются значимыми. Этот случай в большей степени относится к многоатомным молекулам, когда «волчки» чаще всего асимметричны. Тогда общий вид потенциала будет зависеть от самой большой по величине гармоники (ее называют главной). Однако общая симметрия  $V(\varphi)$  определяется самой низкой гармоникой в ряду разложения  $V(\varphi)$  по  $k$ .

Интересные следствия наблюдаются при  $\sigma_1 = \sigma_2 = 1$ . В этом случае и «волчок», и «остов» обладают плоскостью симметрии. Тогда возникают эффекты, которые можно понять при совмещении этих двух плоскостей. Становится ясно, что потенциал как функция полярного угла будет симметричен относительно точки  $\varphi = \varphi_0$  (где угол поворота  $\varphi_0$  отвечает совмещению плоскостей симметрии). Действительно, конфигурация молекулы, для которой плоскость, совпадающая с плоскостями симметрии как «волчка», так и «остова», может быть задана в цилиндрических координатах уравнением  $\varphi = \varphi_0$ . Эта плоскость будет также и плоскостью симметрии потенциала. Это становится понятным, если дополнительно к сделанному повороту повернуть «волчок» вокруг оси вращения один раз на угол  $\Delta\varphi$ , а другой раз на угол  $-\Delta\varphi$ .

График  $V(\varphi)$  в этом случае обладает зеркальной плоскостью симметрии, которая задается в цилиндрических координатах уравнением  $\varphi = \varphi_0$ . В общем случае, если это случается для молекул, у которых  $n$  не равно единице, возникают  $n$  различных плоскостей симметрии, проходящих через ось вращения. Все сказанное будет правильным как при четных, так и при нечетных значениях  $n$  [6]. Обозначим эти плоскости через  $\varphi_1, \varphi_2$  и  $\varphi_i$  и т. д. Теперь нарисуем в полярных координатах на плоскости перпендикулярной оси  $z$  (т. е. плоскости ОХУ, перпендикулярной оси вращения) единичную окружность  $g$  с центром в начале координат (выберем его на пересечении оси вращения и плоскости ОХУ). Ясно, что плоскости пересекают окружность  $g$  в  $2n$  разных точках в соответствии с полярным углом  $\varphi = \varphi_i$ , причем  $\varphi_i = \pi/n$ . Геометрически очевидно, что при каждом  $\varphi = \varphi_i$  функция  $V(\varphi)$  обязательно должна иметь локальный экстремум. Продолжая эти рассуждения, можно обнаружить, что функция  $V(\varphi)$  на периоде от нуля до  $2\pi$  имеет  $2n$  локальных симметричных экстремумов. Может встретиться и такой случай, когда другие локальные экстремумы на этом периоде отсутствуют. Тогда потенциал имеет  $2n$  локальных экстремумов:  $n$  максимумов и  $n$  минимумов.

Заметим теперь, что с физической точки зрения не очевидно, что минимумы, отвечающие положению равновесия, должны быть обязательно симметричными. Предположим, что у потенциала имеется хотя бы один асимметричный минимум и исследуем вопрос о том, сколько локальных экстремумов в этом случае может быть у функции на участке от 0 до  $2\pi$ . Прежде всего будет очевидно, что на потенциале появятся  $2n$  локальных зеркально несимметричных экстремумов (рис. 1). Ясно также, что между каждой парой этих зеркально несимметричных минимумов должен находиться локальный мак-

симум. Таким образом, мы приходим к выводу, что потенциал  $V(\varphi)$  на рассматриваемом участке от 0 до  $2\pi$  должен иметь еще и  $2n$  локальных максимумов. Если каждый такой локальный максимум симметричен, то других локальных экстремумов такой функции быть не может. Мы получаем вывод, что в этом случае у потенциала  $V(\varphi)$  на участке от 0 до  $2\pi$  имеются  $4n$  локальных экстремумов. Предположим теперь, что у потенциала  $V(\varphi)$  имеется не только зеркально асимметричный минимум, но и зеркально асимметричный максимум. Тогда нетрудно видеть (рис. 2), что в этом случае потенциал имеет уже  $6n$  локальных экстремумов на кривой, в том числе  $2n$  зеркально асимметричных минимумов,  $2n$  зеркально асимметричных максимумов,  $n$  зеркально-симметричных минимумов и  $n$  зеркально-симметричных максимумов.

Это вытекает из сформулированного ранее постулата о наличии у потенциала плоскости зеркальной симметрии. Каждый асимметричный экстремум, отражаясь как в зеркале, дает два: минимум переходит в минимум, а максимум – в максимум. Аналогичным образом могут быть рассмотрены более сложные ситуации, например, когда из каких-нибудь дополнительных физических соображений известно о существовании у функции двух зеркально асимметричных минимумов и т. д.

Обратимся к примерам, показывающим, что происходит тогда, когда молекула обладает зеркальной симметрией относительно плоскости, такими примерами могут служить молекулы  $H_2O_2$ ,  $H_2S_2$  и т. д. Для них по формуле (5)  $n = 1$ , однако количество локальных минимумов равно двум, что находится в согласии со сказанным выше, а общее число локальных экстремумов для соответствующих ПФВВ равняется четырем.

Высказанные выше соображения о числе локальных экстремумов ПФВВ существенны для понимания природы расщепления в спектрах молекул с асимметричными «волчками», а также и при расчете ТФ. Теперь понятно, почему у молекулы  $H_2O_2$  по формуле (5) получается  $n = 1$ , а физически наблюдается два минимума (так же как и для молекулы  $H_2S_2$ ). Аналогичная ситуация возникает и в случае молекулы дифенила, для которой Сланина [8] постулировал четыре минимума, хотя по общей формуле (5)  $n = 2$ . Дело в том, что здесь «волчок» и «остов» еще сохраняют оставшиеся элементы симметрии (плоскости). Однако, если следовать рекомендациям Годнева [7] и Сланины [8], мы должны были бы для  $H_2O_2$  в формуле (6) оставить  $n = 2$ , а для дифенила оставить  $n = 4$ . В та-

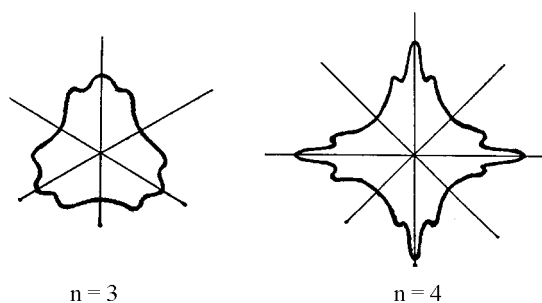


Рис. 2.

ком случае при рассмотрении ПФ мы должны были бы исключить из рассмотрения для  $H_2O_2$  гармонику  $V_1$ , а для дифенила гармонику  $V_2$ . Это прямо противоречит опыту [9, 10]. Как следует из потенциала, восстановленного нами [10] для  $H_2O_2$ , гармоника  $V_1$  является самой высокой ( $\approx 2000 \text{ см}^{-1}$ ), в то время как гармоника  $V_2$  оказалась вдвое меньше. Рецепт Годнева [7] привел бы к сильному искажению истинного потенциала для молекулы  $H_2O_2$ , и вообще, если исключить из рассмотрения гармонику  $V_1$  вряд ли удалось бы описать экспериментальные уровни. Грубая ошибка в потенциале была бы и в том случае, если бы мы последовали рецепту Сланины, так как для молекулы дифенила  $V_2 \neq 0$  [9]. Эта ситуация становится еще более понятной, если вдуматься в причины, которые заставили этих авторов удвоить число минимумов. Дело в том, что уже тогда было известно, что для  $H_2O_2$  действительно наблюдаются два минимума на  $V(\varphi)$ , т.е. при расчете ТФ нижние уровни нужно удваивать. Однако использование числа симметрии 2 для  $H_2O_2$  не спасает расчет ТФ от ошибок. Дело в том, что уровни выше транс-барьера нужно учитывать только один раз. По той же причине возникает ошибка в случае дифенила. При расчете ТФ по таблицам Питцера [3], строго говоря, для указанных молекул нельзя использовать ни  $n = 1$ , ни  $n = 2$ , поскольку в потенциале есть уровни, которые лежат как ниже, так и выше транс-барьера. Другое дело, если правильно восстановлен весь потенциал и известно положение всех уровней. В этом случае методом непосредственного суммирования можно найти точный ответ. Однако такой способ решения возможен только в том случае, если потенциал известен. Для огромного большинства молекул  $V(\varphi)$  детально не восстановлены и слепое использование чисел 1 (или 2) в таких случаях приводит к ошибкам.

Здесь может помочь способ, подобный тому, который мы применяли для симметричных «волчков» – использование эффективного числа симметрии  $n^*$  [4]. Смысл его состоит в том, что при расчете ТФ для лучшего описания нижних уровней мы должны ввести некую эффективную потенциальную кривую, которая соответствует косинусу с нецелым числом  $n^*$ , например, лежащим между числами 1 и 2. Как показывает практика, этот способ в большинстве рассмотренных случаев приводит к лучшему результату тогда, когда потенциалы конкретных молекул еще не восстановлены. Понятие «нецелого» числа симметрии (на самом деле, некоего параметра  $n^*$ ) для использования его при расчете ТФ, а также при решении задачи восста-

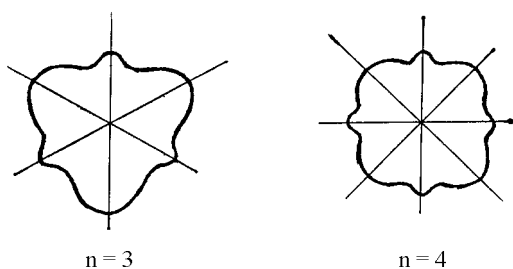


Рис. 1.

новления потенциала, как это было сделано в нашей статье [4], можно сформулировать и более строго. Для этого необходимо сравнить потенциал с одной гармоникой при нецелом  $n^*$  и потенциал с суммой многих гармоник типа (3). Возьмем нижнюю часть ПФ и опишем ее таким образом, чтобы для этих двух кривых совпали первые несколько производных истинного потенциала (3). Тогда потенциал с нецелым  $n^*$  будет удовлетворительно описывать все уровни сложного потенциала в нижней части кривой и, естественно, даст при умеренных температурах хороший учет вклада ВВ в термодинамику для таких сложных случаев. Практика показывает полную жизнеспособность этого подхода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марголин Л.Н., Пентин Ю.А., Тюлин В.И. // Опт. и спектр. 1976. **44**. С. 461.
2. Тюлин В.И., Локшин А.А., Бачи-Том П.А.Л. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 250.
3. Сталл Д., Вестрем Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
4. Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Матвеев В.К. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. №2. С. 239.
5. Финч А., Гейтс П., Редклиф К. и др. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. М., 1973.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц К.М. Квантовая механика. М., 1976.
7. Годнев Н.И. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., 1956.
8. Stanina Z. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. **87**. С. 28.
9. Курапов П.Б., Клюев Н.А., Тюлин В.И. // Ж. Эксп. Теор. Хим. 1988. №2. С. 197.
10. Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Матвеев В.К. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1998. **39**. С. 75.

Поступила в редакцию 10.01.99