

Комментарий про молекулы с внутренним вращением (H_2O_2 , HSOH , CH_3OH и пр.)

М. Г. Козлов

Петербургский институт ядерной физики, Гатчина 188300

(Dated: 2 сентября 2011 — 20 ноября 2011 г.)

Группы симметрии

Существует большая литература по теории молекул с внутренними движениями большой амплитуды. Такие движения возникают при наличии нескольких эквивалентных минимумов потенциальной энергии. При этом возникает ряд дополнительных проблем, которых нет при описании малых колебаний вблизи минимума. Особый класс задач связан с внутренними вращениями, где внутренняя координата циклична и соответствующее движение инфинитно. Такие движения сильно взаимодействуют с вращениями, что затрудняет разделение переменных.

Как обычно в теории молекул, достаточно трудно докопаться «до истоков» и объединить идеи из статей по разным молекулам. Мне попалось достаточно подробное и последовательное изложение основных идей в работе [1]. Возможно, с его помощью удастся прояснить общую картину.

Начнем с молекулы перекиси водорода (H_2O_2). У этой молекулы две зеркальные равновесные конфигурации. Переходы между ними возможны через два барьера соответствующих плоским конфигурациям — сложной *cis* и развернутой *trans*. Поскольку *trans* барьер много ниже, то можно пренебречь туннелированием через *cis* барьер. Тогда внутреннее движение финитно и система похожа на аммиак. Учет обоих барьеров был сделан в работах Хогена [2]. Там используется не геометрическая группа симметрии, что затрудняет понимание. Авторы работы [1] дают этому свое объяснение, которое апеллирует к «воображаемой реальности». Попробую пересказать его здесь своими словами.

Рассмотрим две зеркальных конфигурации молекулы H_2O_2 . Из одной в другую можно перейти двумя путями — либо туннелированием через низкий барьер, либо туннелированием через высокий с дополнительным поворотом на π . Для того, чтобы различить эти две возможности вводится двойной счет (два набора координат описывающих одну геометрию). Вместе с этим вводится и дополнительная операция симметрии \hat{R} переводящая эти два набора координат друг в друга ($\hat{R}^2 = E$). Таким образом и появляется «расширенная» группа симметрии. Поскольку операция \hat{R} на самом деле ничего не меняет, то полная волновая функция должна быть симметричной по отношению к ней, $\hat{R}\Psi = \Psi$. Однако, торсионная и вращательная функции по отдельности могут быть не инвариантными.

Из сказанного выше ясно, что операция симметрии \hat{R} действует не только на торсионную переменную τ , но и на вращательную переменную χ . Поэтому разрешенные внутренние состояния коррелируют с вращательным квантовым числом K , ассоциированным с переменной χ . В результате вместо туннельного расщепления мы имеем сдвиги вращательных уровней с разным K . Ясно, что в случае когда $\hat{R}^2 = E$ мы имеем четное и нечетное внутренние состояния и они должны быть связаны с четностью K .

В случае молекулы H_2O_2 описанная выше схема с двумя наборами координат является замкнутой: повторное ее применение возвращает нас к исходной конфигурации и исходному набору координат. В других случаях этого не происходит и количество координатных наборов приходится увеличивать. В работе [1] обсуждается молекула HSOH . Для нее моменты инерции групп SH и OH отличаются примерно в два раза. Поэтому при инверсии молекула переходит в свое зеркальное отражение, повернутое примерно на 60° . При туннелировании через другой барьер молекула попадает в конфигурацию повернутую на 60° в другую сторону. В результате можно считать, что замыкание (примерно) происходит для тройного набора координат. Полная волновая функция снова должна быть инвариантной, $\hat{R}\Psi = \Psi$. Теперь $\hat{R}^3 = E$, и мы будем иметь три внутренних состояния в зависимости от квантового числа K .

В общем случае описанная выше схема оказывается незамкнутой. Если аппроксимировать отношение моментов инерции двух частей молекулы дробью m/n , то процедуру можно замкнуть на шаге $m + n$. При этом получается достаточно сложная группа симметрии. Так получается, в частности, в молекуле CH_3OH [3]. В [1] показано, что отклонение отношения моментов от m/n можно учесть по теории возмущений. Возмущение имеет вид торсионно-вращательного взаимодействия $\xi J_\tau J_\chi$.

Чувствительность туннельного перехода к вариации μ

Обычно мы пользуемся квазиклассическим приближением для оценки чувствительности туннельных переходов ($\hbar = 1$):

$$E_{\text{tun}} = \frac{2E_0}{\pi} e^{-S}, \quad (1)$$

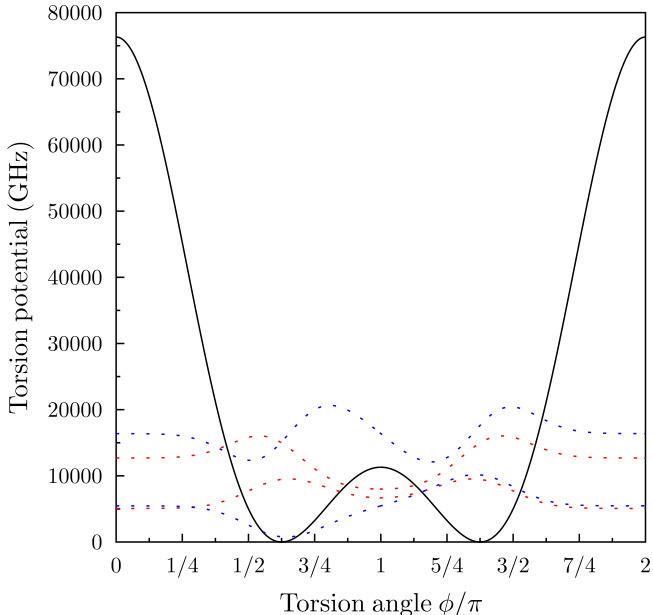
где S действие по классически запрещенной области, а E_0 энергия уровня в яме. Из этого выражения в [4] получен коэффициент чувствительности к μ -вариации:

$$Q_{\mu,\text{tun}} = \frac{S+1}{2} + \frac{S E_0}{2(U_{\text{max}} - E_0)}, \quad (2)$$

где U_{max} высота барьера.

С этими выражениями есть две проблемы. Приближение (1) не обязано работать в случае, когда интеграл действия невелик. В дополнение к этому, выражение (2) предполагает, что $E_0 \sim \mu^{1/2}$, что верно только в гармоническом приближении. Оба условия не выполняются для низких барьеров в молекулах гидрония и перекиси водорода.

Альтернативный вариант — численно решать уравнение Шредингера в туннельном потенциале. Недостаток этого подхода в том, что надо знать явный вид и кинетической, и потенциальной энергии. В общем случае туннельная траектория не линейна и соответствующая масса зависит от координаты. Есть два предельных случая, когда это не так. Первый — когда движение происходит по прямой. В этом случае эффективная масса постоянна. Второй — когда движение происходит по дуге окружности. В этом случае вместо массы мы имеем (постоянный) момент инерции. Эти предельные случаи приближенно реализуются в гидронии и в перекиси соответственно.



В работе [1] показано, что для перекиси водорода момент инерции для туннельной координаты в четыре раза меньше полного момента молекулы относительно оси O—O. Таким образом, туннельный гамильтониан имеет вид:

$$H_{\text{tun}} = -F \frac{d^2}{d\omega^2} + V(\omega), \quad (3)$$

где $F = 4A = 1207.492 \text{ cm}^{-1}$. Потенциальная энергия найдена в работе [5] в виде разложения:

$$V(\omega) = V_1 \cos \omega + V_2 \cos 2\omega + V_3 \cos 3\omega + V_4 \cos 4\omega, \quad (4)$$

где коэффициенты в cm^{-1} имеют значения:

$$V_1 = 1037.4; V_2 = 647.2; V_3 = 46.9; V_4 = 2.7. \quad (5)$$

Диагонализация гамильтониана (3) в базиса косинусов и синусов дает значения E_0 и E_{tun} , приведенные в таблице I.

Таблица I: Результаты диагонализации гамильтониана (3) в cm^{-1} и коэффициенты чувствительности, полученные численным дифференцированием.

	Theory			Exper.
	<i>ab initio</i>	scaled F	scaled V	
E_0	169.02	165.83	179.40	
$Q_{\mu,0}$	0.37	0.40	0.38	
E_{tun}	13.14	11.58	11.39	11.437
$Q_{\mu,\text{tun}}$	2.44	2.64	2.56	

Видно, что прямая диагонализация гамильтониана переоценивает туннельное расщепление E_{tun} . Поэтому были сделаны два дополнительных расчета. В первом из них параметр F уменьшен на 5%, а во втором — потенциал V увеличен на 10%. Для всех трех вариантов коэффициенты чувствительности рассчитаны численным дифференцированием по F (предполагаем, что F линейно зависит от μ). Отметим, что энергия основного состояния в яме зависит от μ слабее, чем предсказывает гармоническое приближение.

В моем препринте [6] из уравнения (2) получено значение $Q_{\mu,\text{tun}} = 2.26$. При этом предполагалось, что $E_0 = 150 \text{ cm}^{-1}$. Такая энергия основного состояния предполагалась в работе [7] (см. Рис.1). Возможно, это значение было просто «разумным» предположением, а не результатом расчета. Если же подставить $E_0 = 170 \text{ cm}^{-1}$, то получается $Q_{\mu,\text{tun}} = 2.54$. Таким образом, можно считать, что и квазиклассика и численная модель дают $Q_{\mu,\text{tun}} = 2.5 \pm 0.1$.

[1] K. M. T. Yamada, G. Winnewisser, and P. Jensen, Journal of Molecular Structure **695-696**, 323 (2004).

[2] J. T. Hougen, Canadian Journal of Physics **62**, 1392

- (1984).
- [3] D. G. Burkhard and D. M. Dennison, *Physical Review* **84**, 408 (1951).
- [4] M. G. Kozlov, S. G. Porsev, and D. Reimers, *Phys. Rev. A* **83**, 052123 (2011), arXiv:1103.4739.
- [5] J. Koput, S. Carter, and N. C. Handy, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6325 (1998).
- [6] M. G. Kozlov, *Phys. Rev. A* **84**, 042120 (2011), 1108.4520, URL <http://arxiv.org/abs/1108.4520>.
- [7] S. Y. Lin and H. Guo, *J. Chem. Phys.* **119**, 5867 (2003).