

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 544.162.4

РАЗДЕЛЕНИЕ ПЕРЕМЕННЫХ И АЛГОРИТМ ПОИСКА КООРДИНАТ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ И КИНЕМАТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ В ТЕОРИИ ЯДЕРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ

© 2007 Л. А. Грибов*, И. В. Михайлов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 9 марта 2006 г.*

Предлагается алгоритм построения координат внутреннего вращения в многоатомных молекулах, основанный на свойствах матрицы кинематических коэффициентов при введении избыточной системы естественных координат. Рассматриваются приближения, при которых возможно разделение переменных. Указывается точный вид оператора кинетической энергии.

Ключевые слова: теория спектров молекул, внутреннее вращение.

Внутренние вращения вокруг одиночных связей в многоатомных молекулах являются очень важным видом движений. Они, как известно, играют решающую роль в процессах согласования "ключ—замок" при биохимических реакциях с участием сложных структур. Этими же видами движений определяется и возможность некоторых изомер-изомерных превращений при сильном изменении геометрических форм исходных и конечных продуктов. В частности, это имеет место при превращении линейных углеводородов в разветвленные [1]. Исследованию внутреннего вращения посвящено много монографий и статей (см., например, [2—4]). Казалось бы, не осталось никаких вопросов. Это, однако, не так. Как ни удивительно, до сих пор возникают проблемы с введением таких координат внутреннего вращения, которые приводили бы к максимальному разделению вращательных и колебательных движений. В данной работе показывается, что эта проблема может быть решена полностью автоматически с помощью давно известного алгоритма перехода от зависимых естественных координат к их независимым линейным комбинациям [5].

Введение избыточной системы исходных естественных координат приводит к появлению зависимостей между этими координатами, а матрица кинематических коэффициентов \mathbf{T} становится особенной, и среди ее собственных чисел появляются нулевые. Как показано в [5], в этом случае можно перейти к независимым линейным комбинациям естественных координат с коэффициентами, равными элементам собственных векторов матрицы \mathbf{T} для ненулевых собственных чисел. Мерность пространства внутренних координат при этом уменьшается до числа, отвечающего возможным независимым степеням свободы, связанным с нормальными координатами, при соответствующей постановке задачи о внутренних движениях в системе. Математически это можно учесть, если преобразование естественных координат к нормальным описывать не квадратной, а прямоугольной матрицей. Это не мешает получать анимационные картины смещений атомов из положений равновесия при возбуждении нормальных координат даже при наличии избыточной системы естественных. Алгоритм работает при любом "избытке", что и проверено расчетами [6], когда число зависимых координат составило несколько сотен. Это дает возможность при определении координаты внутреннего вращения вокруг некоторой связи в молекуле сначала ввести координаты изменений всех возможных двугранных углов, включающих связи, находящиеся по разные стороны от выбранной оси вращения, а затем найти их единственную комбинацию, которая и отвечает внутреннему вращению.

* E-mail: gribov@geokhi.ru

Например, в системе $\text{H}_3\text{C}-\text{XY}_2$, где имеется одиночная связь $\text{C}-\text{X}$ и атомы X , $\text{Y}^{(1)}$ и $\text{Y}^{(2)}$ лежат на одной плоскости, вводятся шесть координат изменений двугранных углов: $\text{H}^{(1)}\text{CXY}^{(1)}$, $\text{H}^{(1)}\text{CXY}^{(2)}$, $\text{H}^{(2)}\text{CXY}^{(1)}$, $\text{H}^{(2)}\text{CXY}^{(2)}$, $\text{H}^{(3)}\text{CXY}^{(1)}$ и $\text{H}^{(3)}\text{CXY}^{(2)}$. При вращении вокруг оси $\text{C}-\text{X}$ все двугранные углы меняются синхронно. Это значит, что между соответствующими естественными координатами должна быть линейная зависимость. Условие внутреннего вращения как выделенного движения требует, чтобы все изменения всех шести двугранных углов зависели от одной координаты, которая и определяет искомое движение. Это означает, что в блоке матрицы \mathbf{T} , отвечающем перечисленным выше шести координатам, при диагонализации пять собственных чисел должны быть нулевыми, и лишь одно не равно нулю. Если это условие не выполняется, то это означает, что каких-то координат изменений двугранных углов не хватает. Тогда полное выделение вращения не осуществляется. Если остается один ненулевой элемент, то задача поиска координаты внутреннего вращения вокруг связи $\text{C}-\text{X}$ решена.

В самом деле, пусть вводится несколько координат ρ_1, ρ_2, \dots изменения двугранных углов, имеющих общее ребро. Тогда имеем соотношение (см. [5]) $\dot{\rho} = \mathbf{B}\dot{\mathbf{r}}$, где $\dot{\rho}$ — матрица-столбец скоростей изменений двугранных углов в некоторый момент времени; $\dot{\mathbf{r}}$ — матрица-столбец декартовых скоростей атомов; \mathbf{B} — прямоугольная матрица, элементы которой отвечают мгновенной геометрической структуре выделяемой группы. Умножим это выражение слева на матрицу-строку $\tilde{\mathbf{L}}$ с элементами l_k . Тогда $\tilde{\mathbf{L}}\dot{\rho} = \tilde{\mathbf{L}}\mathbf{B}\dot{\mathbf{r}}$ или $\dot{\chi} = \mathbf{B}'\dot{\mathbf{r}}$. Матрица кинематических коэффициентов в координатах ρ_k $\mathbf{T}_p = \mathbf{B}\tilde{\mathbf{E}}\mathbf{B} = \mathbf{T}_p(\rho)$ должна по определению зависеть от внутренних координат.

Если все изменения ρ_k происходят синхронно, что и соответствует внутреннему вращению, когда, например, группы H_3C и XY_2 поворачиваются как целые вокруг оси $\text{C}-\text{X}$, то матрица $\mathbf{T}_p(\rho)$ при любых мгновенных значениях двугранных углов должна быть особенной и иметь только одно ненулевое собственное число. Ясно, что тогда вектор $\mathbf{L}=\mathbf{L}(\rho)$ должен быть соответствующим собственным вектором матрицы \mathbf{T}_p . Единственный ненулевой диагональный элемент τ этой матрицы также будет зависеть от координаты, но уже χ , т.е. сложной координаты внутреннего вращения.

Соответствующий оператор $\hat{\mathbf{T}}_{\text{кин}}$ должен тогда иметь вид (см. [7]): $\hat{\mathbf{T}}_{\text{кин}} = -\frac{\hbar^2}{2}\tau^{1/4}(\chi) \times \frac{\partial}{\partial\chi}\tau^{1/2}(\chi)\frac{\partial}{\partial\chi}\tau^{1/4}(\chi)$. Заметим, что зависимость элементов матрицы \mathbf{T}_p от введенных внутрен-

них координат является следствием требования инвариантности мгновенного значения кинетической энергии по отношению к любым преобразованиям координат. Найти в аналитическом виде зависимость τ от χ в общем случае вряд ли возможно, хотя и допустимо при использовании численного подхода и интерполяции. Если же учесть, что вообще все задачи в теории молекул ставятся как модельные, то можно принять $\tau = \text{const}$, выбирая в качестве константы среднее значение.

Тогда $\hat{\mathbf{T}}_{\text{кин}} = -\frac{\hbar^2}{2}\tau\frac{\partial^2}{\partial\chi^2}$. При задании соответствующего потенциала (см. ниже) получим од-

номерный оператор $\hat{\mathbf{H}}_{\text{вр}}$, что обычно и делается при исследовании внутреннего вращения.

Прежде чем перейти к дальнейшим рассуждениям, укажем, что описанный прием не приводит к полному разделению внутренних вращений и других видов движений, так как в общей матрице \mathbf{T}_p сохраняются недиагональные элементы взаимодействия координат ρ_k , валентных и деформационных (угловых) координат. Кроме того, имеется зависимость элемента τ от координат изменений длин связей и валентных углов. Выделение только вращения означает переход еще к одному приближению.

Сделанные выше выводы можно проверить, наблюдая анимационные изображения смещений атомов из положения равновесия при изменении нормальных координат, среди которых одна будет отвечать повороту группы CH_3 как целого относительно плоскости XY_2 . Такая возможность предусмотрена программой LEV, где как раз допускается работа с любым числом зависимых координат [8]. При использовании этой программы каждой изначально введенной

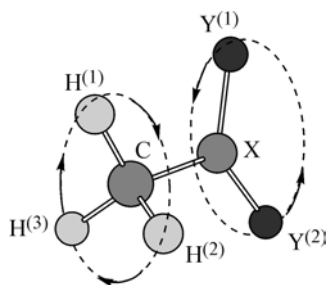


Рис. 1 (слева). Анимационная картина смещений атомов, отвечающих нормальной координате внутреннего вращения в структуре $\text{H}_3\text{C—XY}_2$

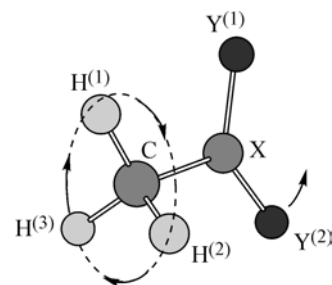


Рис. 2 (справа). Анимационная картина смещений атомов, отвечающих нормальной координате, полученной при задании неполного набора двугранных углов в структуре $\text{H}_3\text{C—XY}_2$

координате приписывается своя упругость, независимая от характеристик других. Чтобы выделить вращательные движения, надо ввести для всех приведенных выше координат изменений двугранных углов одинаковые и большие по величине силовые постоянные. Тогда движения, отвечающие нормальной координате внутреннего вращения, окажутся высокочастотными и легко выделяемыми с помощью наблюдения анимационных изображений смещений атомов и анализа форм колебаний. Результат для структуры $\text{H}_3\text{C—XY}_2$ показан на рис. 1. Рис. 2 иллюстрирует ситуацию, когда отсутствие в задаваемом наборе некоторых двугранных углов (скажем, $\text{H}^{(1)}\text{CXU}^{(1)}$ и $\text{H}^{(1)}\text{CXU}^{(1)}$) приводит к тому, что выделения вращения уже не происходит.

Рассмотрим теперь более сложный случай молекулы $\text{H}_3\text{C—(CH}_2)_2\text{—CH}_3$, где допустимы вращения вокруг трех одиночных связей. Используемый в программе LEV алгоритм допускает ввод следующих координат изменений двугранных углов: $\text{H}^{(1)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$, $\text{H}^{(2)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$, $\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{H}^{(4)}$, $\text{H}^{(1)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{H}^{(5)}$, $\text{H}^{(2)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{H}^{(5)}$, $\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{H}^{(5)}$, $\text{H}^{(1)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}$, $\text{H}^{(2)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}$, $\text{H}^{(3)}\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}$ для оси $\text{C}^{(1)}\text{—C}^{(2)}$, $\text{H}^{(4)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(6)}$, $\text{H}^{(5)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(6)}$, $\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(6)}$, $\text{H}^{(4)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(7)}$, $\text{H}^{(5)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(7)}$, $\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{H}^{(7)}$, $\text{H}^{(4)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}$, $\text{H}^{(5)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}$, $\text{C}^{(1)}\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}$ для оси $\text{C}^{(2)}\text{—C}^{(3)}$, $\text{H}^{(6)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(8)}$, $\text{H}^{(7)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(8)}$, $\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(8)}$, $\text{H}^{(6)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(9)}$, $\text{H}^{(7)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(9)}$, $\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(9)}$, $\text{H}^{(6)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(10)}$, $\text{H}^{(7)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(10)}$, $\text{C}^{(2)}\text{C}^{(3)}\text{C}^{(4)}\text{H}^{(10)}$ для оси $\text{C}^{(3)}\text{—C}^{(4)}$. Если приписать всем им большие значения силовых постоянных, то в результате обнаружатся три движения, отвечающие внутренним вращениям. Они хорошо видны на анимационных картинах (рис. 3 и 4). Одна из них соответствует вращению фрагментов $\text{C}^{(1)}\text{—C}^{(2)}\text{H}_2$ и $\text{C}^{(3)}\text{H}_2\text{—C}^{(4)}$ как целых вокруг центральной связи C—C . При этом видно, что атомы водорода в группах CH_3 не смещаются. Рис. 4 демонстрирует одновременное вращение метильных групп вокруг концевых связей C—C в разных направлениях. При вращении групп CH_3 в одном направлении сохранение общего момента импульса достигается вращательным движением центрального фрагмента $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ как целого.

На основании этих результатов сделаем важное дополнение. При определении потенциалов внутреннего вращения квантовохимическими расчетами можно воспользоваться моделью вращения группы CH_3 как целого вокруг связи C—C при неподвижной остальной части молекулы $(\text{CH}_2)_2\text{—CH}_3$. Это, однако, нельзя сделать при определении потенциала внутреннего вращения вокруг связи C—C между группами CH_2 . Здесь уже надо вращать группы CH_2 навстречу друг другу при неподвижных атомах водорода в группах CH_3 . В результате потенциал внутреннего вращения для концевых групп будет зависеть практически лишь от относительного расположения атомов H в группе CH_3 и в ближайшей группе CH_2 . Для вращения вокруг средней свя-

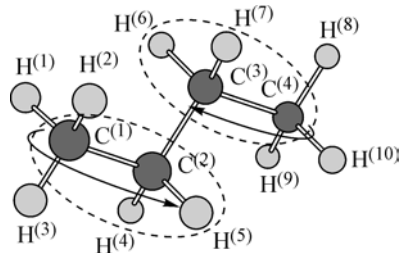
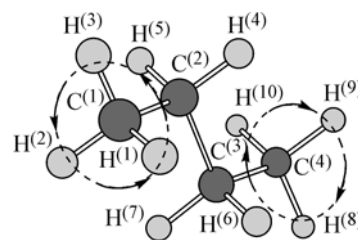


Рис. 3 (слева). Анимационная картина смещений атомов, отвечающих нормальной координате внутреннего вращения вокруг центральной C—C связи в молекуле бутана

Рис. 4 (справа). Анимационная картина смещений атомов, отвечающих нормальной координате внутреннего вращения метильных групп вокруг концевых C—C связей в разных направлениях в молекуле бутана



зи С—С это уже не так: соответствующий потенциал будет связан не только с расположением атомов Н одной группы CH_2 по отношению к другой, но и с относительным расположением атомов Н в этих группах и атомов Н в концевых группах CH_3 , которые при этом при встречных движениях групп CH_2 остаются неподвижными. Сказанное принципиально важно при постановке задачи о внутренних вращениях при большом числе их. Хотя вращения приближенно и разделяются и эффективные обратные моменты инерции (соответствующие диагональные элементы матрицы кинематических коэффициентов) во всех случаях могут вычисляться только с учетом атомов, непосредственно валентно соединенных с атомами оси вращения, однако потенциалы для вращения вокруг неконцевых связей будут уже зависеть от ближайшего окружения. В кинематической матрице также появятся недиагональные элементы, что приведет к "замешиванию" соответствующих движений. При достаточно корректной постановке всей проблемы это надо принимать во внимание.

Выше мы все время указывали на необходимость проверки правильности введения вращательных координат с помощью наблюдения анимационных картин колебаний атомов. К колебательной задаче приводило введение для координат изменения двугранных углов силовых постоянных (параболических потенциалов). Это позволяет построить нужные координаты, но не более. Задача о внутренних вращениях, в том числе и при большом их числе, решается иными методами, подробно изложенными в серии статей, результаты которых обобщены в соответствующих разделах монографий [7, 9].

При корректном введении координат внутреннего вращения получается выделенное движение (встречные вращения) групп атомов, отвечающих концевым атомам связей, исходящих от пары атомов, лежащих на оси вращения. При полном отделении внутренних вращений от других видов движений все остальные атомы, не входящие в координаты соответствующих двугранных углов, должны оставаться неподвижными. Это позволяет при модельном подходе представить гамильтониан в виде слагаемых, зависящих от колебательных и вращательных координат. При этом для описания вращения надо переходить уже к модели твердого тела. Оператор кинетической энергии, когда ось вращения совпадает с осями главных моментов инерции J_1 и J_2 концевых групп, имеет вид:

$$\hat{\mathbf{T}}_{\text{вр}} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{J_1} + \frac{1}{J_2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \chi^2}.$$

Выражение для оператора усложняется, если отмеченное выше условие не выполняется и при внутреннем вращении возникает прецессия.

Потенциальная функция $V_{\text{вр}}$, приводящая к торможению свободного вращения и имеющая периодическую форму, должна отвечать кривой изменения электронной энергии (в задаче о движении электронов в поле ядер) при движении ядер концевых групп с учетом сохранения момента импульса при неподвижности всех остальных.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32087а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.
2. Внутреннее вращение молекул. / Под ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977.
3. Lister D.G. Internal rotation and inversion: An introduction to large amplitude motions in molecules. – N.Y.: Academic Press, 1978.
4. San-Ichiro K., Mizushima M. Structure of molecules and internal rotation. – Academic Press, 1954.
5. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А. и др. Колебания молекул. – М.: Наука, 1972.
6. Грибов Л.А., Дементьев В.А. // Кристаллография. – 2004. – 49, № 5. – С. 1 – 8.
7. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
8. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1981.
9. Gribov L.A., Orville-Thomas W.J. Theory and methods of calculation of molecular spectra. – Chichester, N.Y.: John Wiley and Sons, 1988.