

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ТОРСИОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ В БАЗИСЕ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ

Цирулев А.Н.* , Орлов М.Ю.** , Туровцев В.В.***, Орлов Ю.Д.****

* Кафедра математических методов современного естествознания

** Инноцентр ТвГУ

*** Тверская государственная медицинская академия

**** Кафедра общей физики

Поступила в редакцию 11.12.2013, после переработки 10.02.2014.

В работе рассмотрена общая схема для численного и аналитического исследования торсионных состояний одномерного внутреннего вращения молекул с использованием базиса функций Матье. Показано, что частичная сумма ряда по функциям Матье дает в L_2 лучшую аппроксимацию типичного торсионного потенциала, чем соответствующее конечное Фурье-разложение, поскольку функции Матье зависят от дополнительного свободного параметра. Получены необходимые и достаточные условия выбора этого параметра для наилучшей аппроксимации произвольного торсионного потенциала. Кроме того, в работе найдены некоторые соотношения, облегчающие вычисление матричных элементов одномерного торсионного уравнения Шредингера.

Ключевые слова: внутреннее вращение молекул, торсионное уравнение Шредингера, функции Матье.

Вестник ТвГУ. Серия: Прикладная математика. 2014. №1. С. 39–50.

Введение

В молекулярной спектроскопии важную роль играет явление внутреннего вращения молекул, которое дает существенный вклад в энтропию и теплоемкость вещества. Внутренним вращением, в отличие от вращения молекулы как целого, называют [1] вращение отдельных частей молекулы вокруг оси, проходящей через два атомных ядра вдоль химической связи. При этом движении потенциальная энергия молекулы в координатах, связанных с ее центром масс, изменяется при изменении угла поворота одной части молекулы относительно другой. Значение потенциальной энергии в зависимости от угла поворота φ характеризуется (эффективным) торсионным потенциалом $V(\varphi)$ с определенным числом максимумов и минимумов различной величины, обусловленных, в основном, взаимным расположением атомных групп относительно оси, а также, в меньшей степени, окружением молекулы; в любом случае вид потенциала определяется с некоторой точностью по совокупности теоретических расчетов и экспериментальных данных [2–6]. Для отдельных интервалов значений энергии E динамика внутреннего вращения

молекулы может быть исследована на основе классической механики или квазиклассического приближения (например, при $E \simeq \min V$, или при $E \gg \max V$), однако для $E \gtrsim \max V$ адекватный анализ состояний молекулы и вычисление соответствующих значений E возможны только в рамках квантовой механики. В последнем случае квантовые состояния молекулы (торсионные состояния) определяются как решения стационарного уравнения Шредингера с редуцированным (эффективным) гамильтонианом.

Целью данной работы является разработка схемы решения торсионного уравнения Шредингера в матричном представлении в базисе функций Матье с последующей диагонализацией матрицы гамильтониана. Функции Матье появились уже в пионерских работах [2], посвященных внутреннему вращению, в тривиальном случае совпадения торсионного уравнения Шредингера с уравнением Матье. В последующих работах неоднократно подчеркивалась актуальность и возможность применения функций Матье к задаче о внутреннем вращении в области состояний между заторможенным и свободным вращением [7–10].

Работа состоит из трех разделов и заключения. В разделе 1 описана общая математическая постановка задачи. В разделе 2, с точки зрения аппроксимации торсионного потенциала, структурной функции и функций состояния изучены свойства функций Матье, в контексте рассматриваемой задачи получены необходимые и достаточные условия наилучшей аппроксимации. В разделе 3 найдены полезные соотношения для вычисления матричных элементов Гамильтониана и последующего анализа решений уравнения Шредингера в рамках матричного представления в базисе функций Матье.

1. Математическая постановка задачи

Торсионное уравнение Шредингера возникает в процессе редукции полного гамильтониана во внутренних координатах с последующим разделением переменных [3, 11–13]. В общем случае уравнение имеет вид

$$-\frac{d}{d\varphi}F(\varphi)\frac{d}{d\varphi}\Psi + V(\varphi)\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где $V(\varphi)$ — торсионный (эффективный) потенциал, E — полная энергия вращения молекулы, $F(\varphi) = p(\varphi)/(8\pi^2J)$ — структурная функция внутреннего вращения, отражающая зависимость структурной постоянной от величины двугранного угла а J — приведенный момент инерции молекулы.¹ В основном интерес представляют не сами собственные значения энергии системы, а их разности. Не теряя общности будем считать, как это обычно делается при изучении внутреннего вращения в квантовой химии, что $V(\varphi)$ — неотрицательная функция, не равная нулю тождественно, причем $\min V(\varphi) = 0$. Отметим также, что структурная функция $F(\varphi)$ всегда строго положительна, так что уравнение (1) не имеет особых точек; более того, для реальных молекул функция $F(\varphi)$ близка к постоянной [14], поскольку она возникает вследствие достаточно слабой зависимости момента инерции молекулы от угла поворота.

¹В обычных единицах $F(\varphi) = f(\varphi)h^2/(8\pi^2J)$. Здесь и далее мы используем принятую в спектроскопии систему единиц, в которой $h = c = 1$, основной является единица длины, а энергия ($1/\lambda$) и масса измеряются в обратных сантиметрах, так что $1\text{см}^{-1} = 2.0 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} = 12 \text{ Дж/моль}$.

Общие свойства гамильтониана в левой части уравнения (1) хорошо известны. В частности, вследствие компактности конфигурационного пространства задачи (окружность) и самосопряженности гамильтониана, а также компактности обратного интегрального оператора, его спектр вещественный и дискретный при любом непрерывном потенциале, а собственные функции ортогональны относительно стандартного, т. е. нормированного на π , скалярного произведения в $L_2(\mathbb{S}^1)$

$$\langle \Phi, \Psi \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \overline{\Phi(\varphi)} \Psi(\varphi) d\varphi. \quad (2)$$

Кроме того, вследствие условия $V(\varphi) \geq 0$ собственные значения положительны. Максимальное значение потенциала $V_0 = \max V(\varphi)$ называется потенциальным барьером внутреннего вращения и определяет характерную полную энергию вращения молекулы, необходимую для переходов между всеми возможными устойчивыми и неустойчивыми конформациями молекулы. Задача вполне тривиальна при $E \gg V_0$, поскольку в этом случае можно вообще пренебречь потенциалом и считать $F(\varphi) = (8\pi^2 J)^{-1}$, так что эта часть спектра состоит из двукратно вырожденных состояний с энергиями $E_n = n^2/(8\pi^2 J)$. Эта ситуация, как правило, не имеет практического значения вследствие неприменимости при высоких температурах тех допущений и приближений, на основе которых получено уравнение (1). В этом случае более адекватным оказывается приближение квантованного ротатора [15], спектр которого в нулевом приближении шарового ротатора имеет вид $E_j = j(j+1)/(8\pi^2 J')$, $j = 0, 1, 2, \dots$, где J' — приведенный момент инерции ротатора. Напротив, если значение энергии близко к минимуму потенциала, возможно локальному, то вращение молекулы сводится к малым торсионным колебаниям вблизи положения равновесия, однако, вообще говоря, в области $0 < E < V_0$ уже необходимо учитывать ангармонизм колебаний и подбарьерные туннельные переходы.

Область значений энергии $E \gtrsim V_0$ не поддается качественному анализу и требует явного решения уравнения Шредингера (1). Обычно потенциал $V(\varphi)$ и структурная функция $F(\varphi)$ аппроксимируются частичной суммой ряда Фурье по полной системе ортонормированных базисных функций. Обозначим ортонормированные базисные 2π -периодические функции (возможно комплексные) через $u_n(\varphi)$, так что $\langle u_n, u_n \rangle = \lambda_n$, $n = 0, 1, \dots$. В матричном представлении имеем разложения

$$\Psi(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n u_n, \quad \psi_n = \langle u_n, \Psi \rangle / \lambda_n \quad F(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n u_n, \quad V(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} v_n u_n, \quad (3)$$

$$\hat{H} = -\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi), \quad H_{mn} = \langle u_m, \hat{H} u_n \rangle = \int_0^{2\pi} \bar{u}_m \hat{H} u_n d\varphi, \quad (4)$$

а уравнения, определяющие уровни энергии и собственные состояния гамильтониана, принимают вид

$$\det(H_{mn} - E\lambda_m \delta_{mn}) = 0, \quad \sum_{n=0}^{\infty} H_{mn} \psi_n = E\lambda_m \psi_m. \quad (5)$$

В данной работе мы используем функции Матье в качестве базиса матричного представления. С чисто математической точки зрения использование базиса функций Матье вместо обычного тригонометрического базиса дает дополнительную степень свободы для более точной аппроксимации функций, поскольку функции Матье содержат произвольный параметр q . В следующем разделе мы дадим краткое описание свойств этих функций и введем необходимые в последующем анализе обозначения и соотношения.

2. Аппроксимация функций в базисе функций Матье

Функции Матье — это 2π -периодические решения дифференциального уравнения Матье [16, 17]

$$-\frac{d^2}{d\varphi^2}\Psi + 2q \cos(2\varphi)\Psi = a\Psi, \quad (6)$$

где $\Psi(\varphi)$ — функция вещественной переменной, a и q — параметры. В стандартной нормировке [18, 19] функции Матье образуют в $L_2(\mathbb{S}^1)$ полную ортонормированную относительно скалярного произведения (2) систему — базис ²

$$\mu(q, \varphi) = (\mu_n(q, \varphi)) = (ce_0(q, \varphi), ce_1(q, \varphi), se_1(q, \varphi), ce_2(q, \varphi), se_2(q, \varphi), \dots), \quad (7)$$

которая при $q = 0$ совпадает с тригонометрической системой

$$t(\varphi) = (t_n(\varphi)) = (1/\sqrt{2}, \cos \varphi, \sin \varphi, \cos 2\varphi, \sin 2\varphi, \dots). \quad (8)$$

Оба базиса связаны матричным соотношением

$$\mu_n(q, \varphi) = \sum_{m=0}^{\infty} t_m A_{mn}, \quad \mu(q, \varphi) = t(\varphi)A(q), \quad (9)$$

где A — бесконечная ортогональная матрица, $AA^T = I$. Отметим, что любая из подсистем ($n \geq 0$)

$$\{ce_{2n}, \text{ четные, } \pi\text{-периодические}\}, \quad \{ce_{2n+1}, \text{ четные, } 2\pi\text{-периодические}\},$$

$$\{se_{2n+1}, \text{ нечетные, } 2\pi\text{-периодические}\}, \quad \{se_{2n+2}, \text{ нечетные, } \pi\text{-периодические}\},$$

также полна в соответствующем подпространстве $L_2(\mathbb{S}^1)$ и для нее верны соотношения (7) — (9). Для удобства вычислений и анализа общей структуры матричных элементов гамильтониана запишем разложения, коэффициенты которых образуют матрицу A , в виде

$$ce_{2n}(q, \varphi) = \sum_{p=0}^{\infty} A_{2p}^{(2n)} \cos 2p\varphi, \quad ce_{2n+1}(q, \varphi) = \sum_{p=0}^{\infty} A_{2p+1}^{(2n+1)} \cos(2p+1)\varphi, \quad (10)$$

$$se_{2n+1}(q, \varphi) = \sum_{p=0}^{\infty} B_{2p+1}^{(2n+1)} \sin(2p+1)\varphi, \quad se_{2n+2}(q, \varphi) = \sum_{p=0}^{\infty} B_{2p+2}^{(2n+2)} \sin(2p+2)\varphi, \quad (11)$$

²В ряде источников и пакетов прикладных программ, например, в системе аналитических вычислений *Maple*, для функции $ce_0(q, \varphi)$ принята другая нормировка, в которой $\langle ce_0, ce_0 \rangle = 2$. При использовании такой нормировки во всех последующих формулах необходимо заменить ce_0 на $ce_0/\sqrt{2}$.

где $n = 0, 1, 2, \dots$. Эти ряды сходятся равномерно и абсолютно при всех $q \in \mathbb{R}$. Кроме того, из этих соотношений легко увидеть, какие интегралы от тройных произведений функций Матье и их производных будут отличны от нуля.

Таким образом, нам удобно рассматривать базис функций Матье (7) как продолжение по параметру q тригонометрического базиса (8) и использовать дополнительную степень свободы — произвол в выборе параметра — для более оптимальной аппроксимации функций в каждом конкретном случае. Данные для эффективных потенциалов варьируются в зависимости от метода расчета, причем их точность для сложных молекул по-видимому не превышает нескольких процентов, что вполне согласуется с тем фактом, что и уравнение Шредингера (1) возникает в некотором приближении точной задачи. Например торсионный потенциал $V(\varphi)$ (см. Рис. 1) из работы [4] дается разложением

$$V(\varphi) = 24.3 - 8.41ce_0(-12.5, \varphi) - 15.5ce_2(-12.5, \varphi) + 36.4ce_4(-12.5, \varphi), \quad (12)$$

в то время как аппроксимация потенциала тригонометрическим рядом Фурье с указанной точностью требует не менее тринадцати членов ряда. Отметим, что уравнение Матье (6) инвариантно относительно замены $q \rightarrow -q$, $\varphi \rightarrow \pm(\varphi \pm \pi/2)$ при любом выборе знаков, так что $ce_{2n}(-q, \varphi) = (-1)^n ce_{2n}(q, \pi/2 - \varphi)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, поэтому разложение (12) можно записать посредством тех же функций с положительным значением параметра q ; аналогичные соотношения верны и для других функций Матье [18, 19].

Аппроксимация торсионных потенциалов алканов на основе семи начальных элементов тригонометрического ряда Фурье рассмотрена в [5]. Функции Матье являются не менее эффективным инструментом в математическом моделировании торсионных состояний, поскольку варьирование параметра q приводит к изменению количества и глубины локальных экстремумов функций Матье, что позволяет эффективно учитывать локальные экстремумы потенциала и в широких пределах менять их амплитуду и ширину; все сказанное в равной мере относится к аппроксимации волновой функции. Рассмотрим подробнее задачу оптимальной аппроксимации посредством функций Матье, поскольку она, по-видимому, не отражена в математической литературе. Аппроксимация потенциала по метрике в $L_2(\mathbb{S}^1)$, определенной скалярным произведением (2), практически осуществляется посредством подходящего *конечного* набора функций Матье μ_k , $k = 1, \dots, N$ и имеет вид

$$V(\varphi) = \sum_{k=0}^N v_k \mu_k. \quad (13)$$

При каждом фиксированном q коэффициенты Фурье v_k , $k = 1, \dots, N$ дают наилучшее приближение заданной функции по данной системе функций Матье. Однако, в отличие от тригонометрической системы, эти коэффициенты сами являются функциями параметра q и задача наилучшего приближения сводится к задаче минимизации целевой функции

$$\eta(q) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \left(V(\varphi) - \sum_{k=0}^N v_k(q) \mu_k(q, \varphi) \right)^2 d\varphi. \quad (14)$$

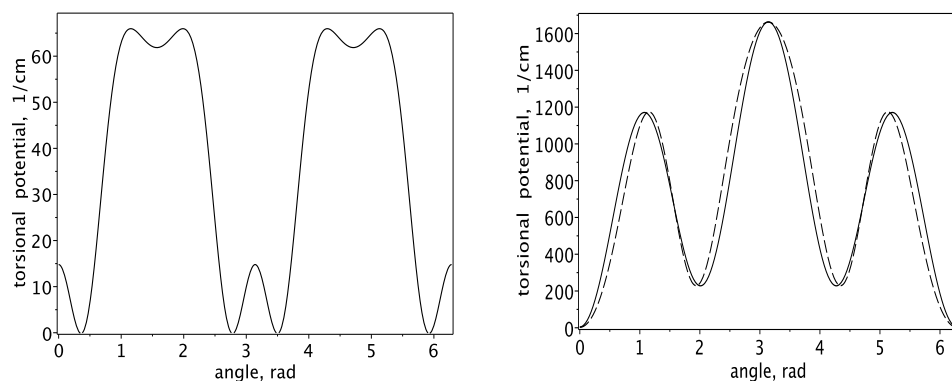


Рис. 1: Слева: аппроксимация (12) торсионного потенциала ([4], Fig. 5) функциями Матье. Справа: начальное приближение торсионного потенциала n -бутана при $q = 1/2$ (—) и $q = 3$ (---) — формулы (16) и (17), соответственно; в точках экстремума потенциал принимает значения 1670, 1172, 225

Эта задача решается стандартными численными методами, но при достаточно большом N требует значительных машинных ресурсов. Следующий общий результат в ряде случаев позволяет существенно снизить время вычислений.

Предложение 1. Локальные экстремумы функции η достигаются в точках, которые являются решениями уравнения

$$-\eta' = \left(\sum_{k=0}^N v_k^2 \right)' = 0, \quad (15)$$

где штрих означает производную по параметру q . Минимум функции η достигается в точке максимума функции $\sum_{k=0}^N v_k^2$.

Доказательство. Применяя метод преобразований, вполне аналогичный методу, используемому при доказательстве неравенства Бесселя в общей теории рядов Фурье, нетрудно получить соотношение $\eta = \langle V, V \rangle - \sum_{k=0}^N v_k^2$. Отсюда, с учетом независимости потенциала от параметра q , следуют оба утверждения. \square

Реализация алгоритма аппроксимации требует хорошего начального приближения. Если число максимумов торсионного потенциала равно n , то на первом шаге следует выбрать разложение по функциям Матье $se_k(q, \varphi)$, $k = 0, \dots, n$, поскольку при достаточно малых q число локальных максимумов функции $se_n(q, \varphi)$ также равно n . При этом необходимо очевидным образом учесть осевую и зеркальную симметрию потенциала, если таковая имеется. Далее, используя $2n + 1$ свободных коэффициентов разложения и масштабирование, следует интерполяцией получить правильные значения потенциала в точках экстремумов и оптимизировать расположение экстремумов. Например, молекула n -бутана C_4H_{10} , у которой энергетический спектр внутреннего вращения достаточно хорошо изучен, не имеет нетривиальной осевой симметрии, но имеет плоскость симметрии, так

что $V(\varphi) = V(2\pi - \varphi)$ (поэтому функции $se_k(q, \varphi)$ не будут входить в разложение). Различия в данных по энергиям потенциальных барьеров, а также локального минимума *gosh*-конформера, у разных авторов [5, 12, 20, 21] достигают 20%; для определенности мы принимаем для них значения 1679 cm^{-1} , 1172 cm^{-1} и 225 cm^{-1} соответственно. Подходящие начальные аппроксимации дают разложения

$$V(\varphi) = 1105 - 360ce_0(0.5, \varphi) - 225ce_1(0.5, \varphi) - 601ce_3(0.5, \varphi), \quad (16)$$

$$V(\varphi) = 849 - 108ce_0(3, \varphi) - 94ce_1(3, \varphi) - 675ce_3(3, \varphi). \quad (17)$$

Отметим, что изменение параметра q дает возможность варьировать положение локальных минимумов и максимумов и их ширину. Для изменения ширины и усиления осевой асимметрии локальных минимумов и максимумов можно ввести в разложение функцию $ce_2(q, \varphi)$, а также четные функции Матье с $k > 3$.

3. Матричные элементы гамильтониана

Для вычисления матричных элементов гамильтониана (4) в базисе функций Матье необходимо использовать численные методы. Пусть потенциал $V(\varphi)$ и структурная функция $F(\varphi)$ представлены разложениями

$$V(\varphi) = \sum_{k=0}^L v_k(q) \mu_k(q, \varphi), \quad F(\varphi) = \sum_{k=0}^N f_k(q) \mu_k(q, \varphi) \quad (18)$$

по функциям Матье с одним и тем же значением параметра q , причем практический выбор этого значения полностью определяется оптимальной аппроксимацией потенциала, и лишь затем вычисляются коэффициенты Фурье структурной функции. Матричные элементы гамильтониана (4) принимают вид

$$H_{mn} = \sum_{k=0}^M \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ [f_k(a_n - 2q \cos 2\varphi) + v_k] \mu_m \mu_k \mu_n - f_k \mu_m \partial_\varphi \mu_k \partial_\varphi \mu_n \right\} d\varphi, \quad (19)$$

где ∂_φ обозначает частную производную по угловой переменной, а $M = \max\{L, N\}$. Простые, но длинные рассуждения, использующие свойства симметрии тригонометрических функций и вид разложений функций Матье (10), (11), показывают, что ненулевой вклад в интегралы в сумме (19) дают только некоторые слагаемые.

Предложение 2. *В матричных элементах (19) могут быть отличны от нуля только те интегралы от слагаемых, содержащих произведения $\mu_m \mu_k \mu_n$, у которых с точностью до перестановки индексов выполнено условие*

$$\mu_m \mu_k \mu_n = ce_m ce_k ce_n, \quad se_m se_k se_n; \quad (20)$$

могут быть отличны от нуля только те интегралы от слагаемых, содержащих производные, у которых произведение $\mu_m \partial_\varphi \mu_k \partial_\varphi \mu_n$ с точностью до перестановки индексов имеет вид

$$\mu_m \partial_\varphi \mu_k \partial_\varphi \mu_n = ce_m \partial_\varphi ce_k \partial_\varphi ce_n, \quad ce_m \partial_\varphi se_k \partial_\varphi se_n, \quad se_m \partial_\varphi se_k \partial_\varphi ce_n; \quad (21)$$

в обоих случаях должно быть выполнено условие

$$m + k + n = 2l, \quad l \geq 0. \quad (22)$$

Рассмотрим также процедуру вычисления матричных элементов в случае, когда потенциал $V(\varphi)$ и функция $F(\varphi)$ представлены тригонометрическими разложениями

$$V(\varphi) = \sum_{k=0}^L v_k \cos k\varphi + w_k \sin k\varphi, \quad F(\varphi) = \sum_{k=0}^N f_k \cos k\varphi + g_k \sin k\varphi, \quad (23)$$

где v_k, w_k, f_k, g_k — постоянные. Матричные элементы гамильтониана (4) примут вид

$$H_{mn} = \sum_{k=0}^M \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \left\{ [f_k(a_n - 2q \cos 2\varphi) + v_k] \cos k\varphi \mu_m \mu_n - k g_k \cos k\varphi \mu_m \partial_\varphi \mu_n \right. \\ \left. + [g_k(a_n - 2q \cos 2\varphi) + w_k] \sin k\varphi \mu_m \mu_n + k f_k \sin k\varphi \mu_m \partial_\varphi \mu_n \right\} d\varphi, \quad (24)$$

где, как и выше, $M = \max\{L, N\}$ и отличны от нуля только некоторые слагаемые, удовлетворяющие специальным условиям. В частности, верно следующее утверждение.

Предложение 3. В матричных элементах (24) могут быть отличны от нуля те и только те интегралы от слагаемых, содержащих произведения $\cos k\varphi \mu_m \mu_n$, у которых с точностью до перестановки индексов выполнено условие

$$\mu_m \mu_n = c e_m c e_n, \quad s e_m s e_n; \quad (25)$$

могут быть отличны от нуля те и только те интегралы от слагаемых, содержащих произведения $\sin k\varphi \mu_m \mu_n$, у которых с точностью до перестановки индексов выполнено условие

$$\mu_m \mu_n = c e_m c e_n; \quad (26)$$

могут быть отличны от нуля те и только те интегралы от слагаемых, содержащих произведения $\cos k\varphi \mu_m \partial_\varphi \mu_n$, у которых с точностью до перестановки индексов выполнено условие

$$\mu_m \partial_\varphi \mu_n = c e_m \partial_\varphi s e_n, \quad s e_m \partial_\varphi c e_n; \quad (27)$$

могут быть отличны от нуля те и только те интегралы от слагаемых, содержащих произведения $\sin k\varphi \mu_m \partial_\varphi \mu_n$, у которых с точностью до перестановки индексов выполнено условие

$$\mu_m \partial_\varphi \mu_n = c e_m \partial_\varphi c e_n, \quad s e_m \partial_\varphi s e_n; \quad (28)$$

во всех случаях должно быть выполнено условие

$$m + k + n = 2l, \quad l \geq 0. \quad (29)$$

Условия (20) и (21) или аналогичные им условия (25) – (28) позволяют существенно упростить и ускорить вычисление матричных элементов гамильтониана. В конкретных случаях можно указать и другие приемы, упрощающие данную процедуру. Например, если в разложении потенциала (23) слагаемое с se_2 входит с большим весом и $q < 2$, то целесообразно построить новое разложение, в которое вместо $v_k(q)se_2(q, \varphi)$ входит $2f_0q \cos 2\varphi$ (q , вообще говоря, другое): это слагаемое даст нулевой вклад в матричные элементы в силу уравнения Матье (6).

Заключение

Использование базиса функций Матье в ряде случаев позволяет существенно упростить решение торсионного уравнения Шредингера. Этот метод особенно эффективен для торсионных потенциалов сложной формы, для аппроксимации которых тригонометрическим рядом Фурье требуется значительное число членов ряда. В свою очередь, уменьшение длины разложений потенциала и структурной функции влечет уменьшение порядка матрицы гамильтониана в базисе функций Матье и, соответственно, упрощение процедуры диагонализации. Следует отметить, что в полной мере преимущества данного метода проявятся, по-видимому, в задачах математического моделирования ротационных состояний сложных молекул, допускающих вращение отдельных фрагментов молекулы в различных плоскостях. В этом случае конфигурационное пространство будет многомерным, а разделение переменных в гамильтониане, вообще говоря, невозможным, так что проблема эффективной аппроксимации выйдет на первый план. Другим перспективным направлением разработки метода является его применение к обратной задаче спектроскопии, т. е. к задаче восстановления потенциала по результатам эксперимента.

Список литературы

- [1] Internal rotation in molecules / Ed. W.Y. Orville-Thomas. New York: Wiley, 1974.
- [2] Lin C.C., Swalen J.D. Internal rotation and microwave spectroscopy // Reviews of Modern Physics. 1959. Vol. 31. Pp. 841–892.
- [3] Lewis J.D., Malloy T.B.-Jr, Chao T.H., Laane J. Periodic potential functions for psedorotation and internal rotation // Journal of Molecular Structure. 1972. Vol. 12. Pp. 427–449.
- [4] Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Study of internal rotation of radical center in n-alkyl radicals // Russian Journal of General Chemistry. 2010. Vol. 80, №4. Pp. 749–755.
- [5] Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Effect of free valence on the characteristics of internal rotation in n-alkyl radicals // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81, №9. Pp. 1798–1804.
- [6] Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д. Потенциальные функции внутреннего вращения n-моонитроалканов // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, №10. С. 1650–1657.

- [7] Книжник А.В., Фролов Ю.Л. Конформационное строение молекул со слабозаторможенным внутренним вращением // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, №1. С. 45–50.
- [8] Bitencourt A.C.P., Ragni M., Maciel G.S., Aquilanti V., Prudente F.V. Level distributions, partition functions, and rates of chirality changing processes for the torsional mode around O-O bonds // Journal of Chemical Physics. 2008. Vol. 129, № 15. Pp. 154316.
- [9] Strekalov M.L. Energy levels and partition functions of internal rotation: analytical approximations // Chemical Physics. 2009. Vol. 362, №1-2. Pp. 75–81.
- [10] Strekalov M.L. A treatment of the torsional wave equation with an internal rotation constant depending on a torsional angle via point canonical transformation // Journal of Mathematical Chemistry. 2010. Vol. 47. Pp. 1468–1475.
- [11] Bauder A., Mathier E., Meyer R., Ribeaud M., Günthard H.H. Theory of rotation and torsion spectra for a semi-rigid model of molecules with an internal rotor of C_{2v} symmetry // Molecular Physics. 1968. Vol. 15, №6. Pp. 597–614.
- [12] Ryckaert J.P., Belemans A. Molecular dynamics of liquid nbutane near its boiling point // Chemical Physics Letters. 1975. Vol. 30. Pp. 123–129.
- [13] Likar M.D., Baggott J. E., Crim F.F. Vibrationally mediated photodissociation of t-butyl hydroperoxide: vibrational overtone spectroscopy and photodissociation dynamics // Journal of Chemical Physics. 1989. Vol. 90. Pp. 6266–6274.
- [14] Abramnikov A.V., Bock Ch.W., De Mare C.R., Panchenko Yu.N. Effective potential function of internal rotation in the nonrigid approximation // Journal of Molecular Structure. 1995. Vol. 376. Pp. 183–194.
- [15] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Физматлит, 2004. 800 с.
- [16] Уиттекер Э.Т., Ватсон Дж. Н. Курс современного анализа. Часть II — Трансцендентные функции. М.: Физматлит, 1963. 856 с.
- [17] McLachlan N.W. Theory and application of Mathieu functions. Oxford: Oxford University Press, 1951.
- [18] Abramovith M. Stegun I.A. Handbook of mathematical functions. New York: Dover, 1965.
- [19] Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. М.: Наука, 1967.
- [20] Tsuzukui S., Uchimarui T., Tanabe K. Conformational analysis of n-alkanes using density functional theory. Comparison with ab initio calculations // Chemical Physics Letters. 1995. Vol. 246. Pp. 9–12.
- [21] Karpfen A., Choi C.H., Keretsz M. Single-bond torsional potentials in conjugated systems: a comparison of ab initio and density functional results // Journal of Chemical Physics. 1997. Vol. 101. Pp. 7426–7433.

Библиографическая ссылка

Цирулев А.Н., Орлов М.Ю., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. Исследование спектра торсионных состояний молекул в базисе функций Матье // Вестник ТвГУ. Серия: Прикладная математика. 2014. №1. С. 39–50.

Сведения об авторах**1. Цирулев Александр Николаевич**

декан математического факультета, зав. кафедрой математических методов современного естествознания Тверского государственного университета.

Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, ТвГУ, математический факультет. E-mail: m000279@tversu.ru.

2. Орлов Михаил Юрьевич

научный сотрудник научно-методического центра по инновационной деятельности ТвГУ.

Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, ТвГУ, Инноцентр. E-mail: orlov.m.y@mail.ru.

3. Туровцев Владимир Владимирович

доцент кафедры физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной медицинской академии.

Россия, 170100, г. Тверь, ул. Советская, д. 4, ТГМА.

4. Орлов Юрий Дмитриевич

профессор, заведующий кафедрой общей физики Тверского государственного университета.

Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, ТвГУ, ФТФ. E-mail: Yuriy.Orlov@tversu.ru.

INVESTIGATION OF THE SPECTRUM OF MOLECULAR TORSION STATES IN BASIS OF MATHIEU FUNCTIONS

Tsirulev Alexander Nikolayevich

Dean of Mathematics Faculty, Head of the Department of Mathematical Methods in
Modern Natural Science, Tver State University
Russia, 170100, Tver, 33 Zhelyabova str.
E-mail: m000279@tversu.ru

Orlov Mikhail Yuryevich

Researcher at Scientific and Methodological Center for Innovation,
Tver State University
Russia, 170100, Tver, 33 Zhelyabova str.
E-mail: orlov.m.y@mail.ru

Turovtsev Vladimir Vladimirovich

Assistant Professor of the Department of Physics, Mathematics and Medical
Informatics, Tver State Medical Academy
Russia, 170100, Tver, 4 Sovetskaya str.

Orlov Yuriy Dimitriyevich

Head of the Department of General Physics, Tver State University
Russia, 170100, Tver, 33 Zhelyabova str.
E-mail: Yuriy.Orlov@tversu.ru

Received 11.12.2013, revised 10.02.2014.

In this work we consider a general framework using the Mathieu function basis for numerical and analytical studying of molecular torsional modes in the case of the one-dimensional internal rotation. It is shown that the approximation in the L_2 -metric of a typical torsional potential by a partial sum of its Mathieu series is better than the corresponding approximation by finite trigonometric Fourier expansion because the Mathieu functions depend on an additional free parameter. We obtain the necessary and sufficient conditions of choosing a value of the parameter for the best approximation of an arbitrary torsional potential. Also we find some relations easing calculation of matrix elements of the Hamiltonian of the one-dimensional torsional Schrodinger equation.

Keywords: internal rotation of molecules, torsional Schrodinger equation, Mathieu functions.

Bibliographic citation

Tsirulev A.N., Orlov M.Yu., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D. Investigation of the spectrum of molecular torsion states in basis of Mathieu functions. *Vestnik TvGU. Seriya: Prikladnaya matematika* [Herald of Tver State University. Series: Applied Mathematics], 2014, no. 1, pp. 39–50. (in Russian)