

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

*на правах рукописи*

Белов Александр Николаевич

**Применение базиса функций Матье в конформационном  
анализе органических соединений**

1.4.4. Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор,  
Орлов Юрий Димитриевич

ТВЕРЬ - 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ .....	6
<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>7</b>
<b>ГЛАВА 1. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОД В РАСЧЕТАХ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ. ....</b>	<b>13</b>
1.1. ТОРСИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА: ОБОСНОВАНИЕ И РЕШЕНИЕ. ОБЗОР.	13
1.1.1. Физические приближения и постановка задачи.....	13
1.1.2. Решение торсионного уравнения Шрёдингера в базисе плоских волн ...	17
1.2. ФУНКЦИИ МАТЬЕ В КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ .....	18
1.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗИСА ФУНКЦИЙ МАТЬЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА.....	19
1.3.1. Потенциал внутреннего вращения в базисе функций Матье .....	19
1.3.2. Вычисление элементов матрицы гамильтониана в базисе функций Матье .....	22
1.3.3. Оценка вычислительной погрешности .....	27
1.3.4. Элементы матрицы гамильтониана и свойства симметрии .....	29
1.4. РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ КОНФОРМАЦИОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ.....	31
1.4.1. Распределение энергетических уровней по конформерам в базисе функций Матье .....	32
1.4.2. Мольные доли конформеров.....	34
1.4.3. Энергия конформационных превращений.....	35
1.4.4. Вычисление вклада внутреннего вращения в термодинамические свойства	37

## **ГЛАВА 2. РАСЧЕТЫ ТОРСИОННЫХ УРОВНЕЙ В БАЗИСЕ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ И ИХ СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ..... 39**

- 2.1. Торсионные уровни и переходы для молекулы этанола и ее изотопического состояния ..... 39
- 2.2. Торсионные уровни и переходы для молекулы 2,2,2- трифторэтанола и ее изотопических аналогов ..... 43
- 2.3. Торсионные уровни и переходы для молекулы метакролеина..... 45
- 2.4. Сравнение расчетов торсионных уровней с данными спектроскопии: результаты и выводы..... 46

## **ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ БАЗИСОВ ПРИ ЧИСЛЕННОМ РЕШЕНИИ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА..... 48**

- 3.1. Понятие вариационного предела для матрицы Гамильтониана торсионного уравнения Шрёдингера ..... 48
- 3.2. Вариационный предел для модельных потенциалов ..... 51
- 3.3. Примеры вариационных пределов для различных молекул..... 57
- 3.4. Скорость сходимости значений торсионных уровней и переходов... 59

## **ГЛАВА 4. БАЗИС ФУНКЦИЙ МАТЬЕ: ЭНЕРГИИ ПЕРЕХОДОВ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ ..... 65**

- 4.1. Внутреннее вращение в молекуле 1-монофторалкана  $FC_2H_4-C_2H_5$ ..... 65
  - 4.1.1. Энергии торсионных переходов ..... 65

4.1.2. Вариационный предел вычисления торсионных уровней как показатель эффективности базисов функций Матье и плоских волн для волчка $FC_2H_4-(C)$ в молекуле 1-монофторалкана.....	68
4.2. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ $FC^*H-(C)$ В РАДИКАЛЕ $FC^*H-C_3H_7$ .....	71
4.2.1. Энергии торсионных переходов .....	71
4.2.2. Вариационный предел вычисления торсионных уровней как показатель эффективности базисов функций Матье и плоских волн вращения волчка $FC^*H-(C)$ в радикале $FC^*H-C_3H_7$ .....	74
4.3. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИЙ ПЕРЕХОДОВ В БАЗИСЕ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ .....	76
<b>ГЛАВА 5. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ В ЗАДАЧАХ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА.....</b>	<b>81</b>
5.1. ПРИМЕРЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ .....	81
5.2. ПРИМЕР РАСЧЕТА МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРСИОННЫХ СОСТОЯНИЙ, МОЛЬНЫХ ДОЛЕЙ И ВКЛАДА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ .....	82
5.3. РОЛЬ ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ПРИ РАСЧЕТАХ ЭНЕРГИЙ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ .....	88
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>92</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>99</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А. СТРУКТУРНЫЕ ФУНКЦИИ 1-МОНОФТОРАЛКАНОВ <math>FC_2H_2-(CH_2)_N-CH_3</math> И РАДИКАЛОВ <math>FC^*H-(CH_2)_N-CH_3</math>.....</b>	<b>108</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ФУНКЦИИ МАТЬЕ: ВЫЧИСЛЕНИЕ И ПОГРЕШНОСТИ.....</b>	<b>112</b>

<i>Б.1. Вычисление собственных значений функций Матъе по заданному параметру .....</i>	<i>112</i>
<i>Б.2. Аппроксимация функций Матъе и алгоритмы вычисления .....</i>	<i>115</i>
<i>Б.3. Особенности аппроксимации функций Матъе высоких порядков .....</i>	<i>120</i>
<i>Б.4. Оценка погрешности аппроксимации функций Матъе .....</i>	<i>123</i>

## **ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В РАБОТЕ СОКРАЩЕНИЙ**

КВВ – конформер внутреннего вращения

ТУ – торсионное уравнение Шрёдингера

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ФМ – функции Матъе

ПВ – плоские волны

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* Поиск веществ с заданными востребованными свойствами является одной из основных задач современной химии. При этом особое значение приобретают вопросы исследования закономерностей «строение-свойство» и разработка на их основе эффективных методов прогнозирования свойств веществ. Значимым фактором, определяющим многие свойства, является наличие внутреннего вращения. Внутреннее вращение - взаимное вращение отдельных многоатомных фрагментов молекулы относительно одинарных химических связей, приводящее к появлению различных конформеров внутреннего вращения (КВВ), различающихся по ряду свойств.

Гипотезу о свободном внутреннем вращении молекул выдвинул Вант-Гофф в 1874 году; развитие данного направления в XX веке связано с именами Питцера и Орвилл-Томаса. Экспериментальное изучение свойств КВВ связано с затруднениями их непосредственного химического разделения. Поэтому расчетные средства прогнозирования свойств и внедрение их в конформационный анализ являются чрезвычайно актуальными. Особое значение имеют вклады внутреннего вращения в термодинамические свойства, которые являются ключевыми для многих технологий. Эти вклады чаще всего определяются путем полуэмпирических оценок. Их точный расчет требует знания торсионных уровней энергий, экспериментальное определение которых в свою очередь связано со значительными трудностями интерпретации ИК-спектров в длинноволновой области.

В рамках модели разделения движений внутреннее вращение описывается торсионным уравнением Шредингера (ТУ), решая которое возможно определять торсионные состояния и соответствующие уровни энергии. Важнейшей характеристикой взаимосвязи «строение-свойство»,

входящей в гамильтониан ТУ, является зависимость  $V(\varphi)$  потенциальной энергии внутреннего вращения от торсионного угла (двугранный угол между фрагментами вращения). Она является срезом поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по  $\varphi$ , минимумы которого соответствуют различным КВВ. Также в гамильтониан ТУ входит структурная функция  $F(\varphi)$ , отвечающая за кинетическую энергию. Как правило, решение ТУ ищут в базисе плоских волн (ПВ). Однако, в ряде приближений, решением ТУ являются функции Матье (ФМ). Это дает основание использовать их в качестве базисных при численном решении ТУ для различных торсионных потенциалов. Разумно предполагать, что использование ФМ позволит повысить эффективность применяемых численных методов, а развитие указанных методик решения ТУ является актуальной задачей.

**Степень разработанности темы.** Решение ТУ в базисе ПВ для потенциалов общего вида было получено сравнительно недавно. Базис ФМ использовался ранее лишь в немногих публикациях для внутренних вращений с симметричным барьером. Позднее был найден общий вид гамильтониана ТУ в базисе ФМ. Оценки эффективности различных базисов и погрешности при решении ТУ в матричном виде ранее не рассматривались.

**Целью диссертационной работы** является разработка эффективной методики квантовомеханических расчетов торсионных состояний в базисе ФМ и ее применение для расчетов конформационных и термодинамических характеристик органических соединений. В соответствии с обозначенной целью были поставлены и решены следующие **задачи:**

1. Получение соотношений для вычисления элементов матрицы гамильтониана одномерного ТУ в базисе ФМ.

2. Апробирование метода вычисления торсионных уровней в базисе ФМ на основании сравнения результатов расчетов с экспериментальными данными, а также сравнение результатов расчетов в базисах ПВ и ФМ для молекул с несимметричными потенциалами внутреннего вращения.



3. Оценка погрешностей расчета элементов матрицы гамильтониана в базисе ФМ.

4. Получение соотношений в базисе ФМ для распределения торсионных состояний по КВВ и нахождения мольных долей соответствующих конформеров.

5. Вычисление величин конформационных и термодинамических характеристик КВВ из полученного в базисе ФМ торсионного спектра с учетом распределения торсионных состояний.

6. Исследование достижения вариационного предела для оценки эффективности базиса в численном решении одномерного ТУ.

**Научная новизна** данной работы состоит в том, что в ней:

- ✓ Разработана методика вычисления функций торсионных состояний и энергетических уровней одномерного внутреннего вращения молекул, основанная на решении ТУ Шрёдингера в базисе ФМ.
- ✓ Предложен способ получения распределения торсионных состояний, рассчитанных в базисе ФМ, по КВВ и вычисления их мольных долей.
- ✓ Предложены и обоснованы критерии эффективности использования базисов ПВ и ФМ при численном решении ТУ.
- ✓ Получен способ оценки погрешностей вычисления элементов матрицы гамильтониана в численном решении ТУ в базисе ФМ при вычислениях уровней внутреннего вращения, мольных долей КВВ и вкладов внутреннего вращения в термодинамические характеристики.
- ✓ Показана необходимость расчета вероятностей состояний энергетических уровней для определения энергий переходов в молекулах с различающимися КВВ.

Содержание работы соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по пунктам 1, 10 и 11.

**Теоретическая значимость.** При решении поставленной задачи формирования матрицы гамильтониана разработан метод вычисления

интегралов, содержащих двойные и тройные произведения ФМ и их производных. На основе использования цепных дробей для ФМ приведена оценка вычислительных погрешностей, получаемых в матрице гамильтониана интегралов. Выявлена закономерность достижения вариационного предела численного решения одномерного ТУ в матричном виде и указана возможность ее использования как меры эффективности применяемых базисов разложения торсионного состояния. В базисе ФМ в аналитическом виде получены соотношения, устанавливающие распределение торсионных уровней по КВВ.

**Практическая значимость.** Рассчитаны количественные значения характеристик веществ ряда органических соединений. Проведен расчет и аппроксимация структурных функций внутреннего вращения для молекул монофторалканов  $\text{FCH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  и радикалов  $\text{FC}\cdot\text{H}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $1 \leq n \leq 4$ . На основании предложенной методики рассчитаны торсионные уровни и переходы для этанола, его дейтерированного аналога  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ , 2,2,2-трифторэтанола  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  и его дейтерированных аналогов  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ ,  $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OH}$ ,  $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$ , метакролеина (кротоновый альдегид)  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ , а также для молекул монофторалканов  $\text{FCH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $1 \leq n \leq 4$  и радикалов  $\text{FC}\cdot\text{H}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $n=2, 3, 4$ . Для внутреннего вращения волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4-(\text{C})$  в молекуле  $\text{FCH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  и волчка  $\text{FC}\cdot\text{H}-(\text{C})$  в радикале  $\text{FC}\cdot\text{H}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  в базисе ФМ рассчитаны: уровни энергии и переходы, мольные доли КВВ, вклады внутреннего вращения в термодинамические характеристики отдельных КВВ и их смеси в целом. Данные характеристики могут быть использованы для формирования справочной информации.

**Достоверность результатов.** Все выведенные в настоящей работе соотношения были получены из основных уравнений квантовой механики без внесения дополнительных допущений. Основные результаты для энергий торсионных переходов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

**Личный вклад автора.** Постановка задачи осуществлялась совместно с научным руководителем. Автором лично выведены все аналитические выражения, созданы программные комплексы, выполнены расчеты энергий торсионных переходов, энергий конформационных превращений и вращательных вкладов в термодинамические характеристики для конкретных молекул. Анализ некоторых полученных результатов по апробации метода, а также подготовка публикаций выполнялись в соавторстве с научным руководителем и при участии доктора физ.-мат. наук Туровцева В.В. Ряд разделов диссертационной работы выполнены в рамках Госзадания №4.6469.2017/8.9.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Использование базиса ФМ как альтернативы базиса ПВ для численного решения ТУ позволяет повысить эффективность расчета торсионных состояний и энергетических уровней.

2. Аналитические соотношения, позволяющие определять вероятность локализации торсионных состояний / торсионных уровней молекул по КВВ (по потенциальным ямам) в базисе ФМ.

3. Достижение вариационного предела, указывающего на количество торсионных уровней с устойчивыми значениями энергий, линейно зависит от количества базисных функций и не зависит от вида торсионного потенциала. Эта закономерность показана на примерах внутреннего вращения молекул различного строения и ряда модельных потенциалов.

**Апробация работы.** Основные результаты были представлены автором на конференциях: VI-XI Международные научные конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (В. Новгород, Тверь), 2016-2022 гг.; XIX Международный семинар «Физико-математическое моделирование систем», Воронеж, 2017 г.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 работ, из них 6 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК и/или индексируемых в WoS

и/или Scopus. Получено свидетельство о государственной регистрации программного комплекса.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений А, Б, библиографического списка, включающего 78 источника. Материал изложен на 126 страницах, иллюстрирован 29 рисунками, 37 таблицами.

# ГЛАВА 1. КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ ПОДХОД В РАСЧЕТАХ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ.

## 1.1. ТОРСИОННОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА: ОБОСНОВАНИЕ И РЕШЕНИЕ. ОБЗОР.

### 1.1.1. Физические приближения и постановка задачи

Теория строения молекул использует модель разделения движений, в рамках которой энергия внутримолекулярного движения представляется суммой вкладов по различным степеням свободы молекулы [1, 2]

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} + E_{эл кол} + E_{эл вр} + E_{кол вр}, \quad (1.1)$$

где  $E_{эл}$  - энергия движения электронов,  $E_{кол}$  - энергия колебательного движения,  $E_{вр}$  - энергия вращательного движения,  $E_{эл кол}$  - энергия взаимодействия движения электронов и колебаний,  $E_{эл вр}$  - энергия взаимодействия движения электронов и вращения,  $E_{кол вр}$  - энергия взаимодействия колебаний и вращения. Вклад  $E_{вр}$  разбивается на составляющие: вращения молекулы как целого и вращений фрагментов молекулы друг относительно друга – внутреннего вращения.

Как правило при решении большинства задач спектроскопии [3, 4], перекрестными слагаемыми  $E_{эл кол}$ ,  $E_{эл вр}$ ,  $E_{кол вр}$ , можно пренебречь. Например, в [3] указано, что поправки при учете колебательно-торсионного взаимодействия незначительны. С учетом вышесказанного далее в настоящей работе, полагается, что:

1. Дальнее влияние в молекулах является пренебрежимо малым
2. Недиагональные силовые постоянные в молекулах с ковалентной связью, для координат, не имеющих общих атомов, малы

При рассмотрении внутреннего вращения в работе используются модельные приближения для молекулы с одним волчком. По сложившейся терминологии, при рассмотрении внутреннего вращения вокруг одинарной

связи, одна из частей молекулы (как правило, более громоздкая) считается остовом, а вторая – волчком. При этом одна из четырех вращательных степеней свободы описывает внутреннее вращение, а три остальные – вращение в целом. Тогда, гамильтониан можно записать как это приведено в [5]

$$H = H_R + H_{RT} + H_T, \quad (1.2)$$

где  $H_R$  - кинетическая энергия вращения молекулы в целом ( $E_{ep}$  из (1.1)),  $H_T$  - энергия внутреннего вращения (*torsion energy*), включающая потенциальную энергию взаимодействия  $V$ ,  $H_{RT}$  - перекрестный член взаимодействия вращения в целом и внутреннего вращения. В рамках подхода Питцера [6-8] пренебрегают вкладом  $H_R$  и  $H_{RT}$ , в результате чего получается [5]

$$H = H_T = \frac{p^2}{2I_{np}} + V(\alpha), \quad (1.3)$$

где  $p$  - момент импульса вращения волчка относительно остова,  $I_{np}$  - приведенный момент инерции,  $V(\alpha)$  - потенциальная энергия внутреннего вращения, зависящая от угла поворота  $\alpha$ . Отметим, что при этом  $H$  в (1.3) является периодической функцией угла  $\alpha$ , что подтверждается рядом результатов, полученных на конкретных соединениях [5]. Учитывая это, торсионное уравнение Шрёдингера для внутреннего вращения принимает вид

$$\left( -F \frac{d^2}{d\alpha^2} + V(\alpha) \right) \Psi(\alpha) = E\Psi(\alpha), \quad (1.4)$$

где  $F = \frac{h^2}{8\pi^2 I_{np}}$  - структурная функция,  $\Psi(\alpha)$  - волновая функция. При этом, структурную функцию  $F$  считается константой, ее (фактически  $I_{np}$ ) можно определить по методу Питцера [6-8].

Квантовомеханические расчеты позволяют получить зависимость  $V(\alpha)$  в виде набора точек (с оптимизацией геометрии на каждом шаге), которые затем аппроксимируются тригонометрическим рядом

$$V = V_0 + \sum_m v'_m \cos(m\alpha) + \sum_n v'_n \sin(n\alpha), \quad (1.5)$$

где удерживаются конечное количество слагаемых, обеспечивающее необходимую точность разложения. В случае симметричного потенциального барьера в (1.5) остаются лишь косинусоидальные слагаемые

$$V = V_0 + \sum_m v'_m \cos(m\alpha), \quad (1.6)$$

или с учетом кратности  $N$  симметрии внутреннего вращения

$$V = V_0 + \sum_i v'_{iN} \cos(iN\alpha). \quad (1.7)$$

Внутреннее строение ряда молекул таково, что для них слагаемые (1.7) при  $i \geq 3$  незначительны по сравнению с первым слагаемым [5], поэтому ими часто пренебрегают. К тому же в (1.7) они не влияют на высоту барьера, а лишь незначительно изменяют форму потенциальной ямы. Тогда разложение (1.7) приводят к виду [5]

$$V(\alpha) = \frac{V_N}{2}(1 - \cos N\alpha). \quad (1.8)$$

Подставляя (1.8) в уравнение Шрёдингера в виде (1.4), получаем известное уравнение, на основании которого произведено большинство расчетов спектров внутреннего вращения для конкретных молекул

$$F \frac{d^2\psi}{d\alpha^2} + \left( E - \frac{V_N}{2}(1 - \cos(N\alpha)) \right) \psi = 0. \quad (1.9)$$

Ряд молекул со сложным внутренним строением обладают несимметричной потенциальной функцией  $V=V(\alpha)$  с несколькими потенциальными ямами различной глубины. Тогда структурная функция становится зависимой от торсионного угла, а уравнение (1.4) принимает вид

$$\left( -\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi) \right) \Psi = E\Psi, \quad (1.10)$$

что существенно усложняет решение [9-13]. Набор точек, отражающих зависимость  $F=F(\alpha)$ , также, как и в случае с потенциальной функцией, чаще всего, получают с помощью квантовомеханических расчетов при оптимизации

геометрии на каждом шаге, а затем аппроксимируют тригонометрическими рядами

$$F = F_0 + \sum_m f'_m \cos(m\alpha) + \sum_n f''_n \sin(n\alpha), \quad (1.11)$$

$$F = F_0 + \sum_m f'_m \cos(m\alpha), \quad (1.12)$$

$$F = F_0 + \sum_m f'_m \cos(Nm\alpha) \quad (1.13)$$

для несимметричного и симметричного [14-16] случаев соответственно с учетом кратности симметрии  $N$ .

Набор точек для торсионных потенциалов и структурных функций получают как правило при помощи специального программного обеспечения, например, GAUSSIAN [17], где осуществляется поиск состояний для каждого вращения с заданным шагом двугранного торсионного угла. Из полученных наборов точек получают вышеприведенные аппроксимации тригонометрическими рядами.

В приложении А приведены рассчитанные нами коэффициенты аппроксимаций для ряда рассмотренных в настоящей диссертации соединений. При этом использованы данные источников [18-22].

С помощью соответствующих подстановок (1.9) можно свести к уравнению Матье [23-26]

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + (a - 2q \cos(2x)) y = 0, \quad (1.14)$$

периодическими решениями которого являются функции Матье  $se_n(q, x)$  и  $se_n(q, x)$  при  $x \in [0, 2\pi]$ ,  $a$ -собственное значение функции Матье,  $q$ -действительное положительное число, называемое параметром функции Матье. Очевидно, что при  $q = 0$  (1.15) сводится к уравнению гармонических колебаний

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + ay = 0. \quad (1.15)$$



Собственные значения для  $ce_0(q, x)$ ,  $ce_1(q, x)$ , ... будем обозначать как  $a_0$ ,  $a_1$ , ..., а для  $se_1(q, x)$ ,  $se_2(q, x)$ , ... -  $b_1$ ,  $b_2$ , .... Математическое описание функций Матье и их приложения для задачи внутреннего вращения будет приведено ниже и в Приложении Б.

### **1.1.2. Решение торсионного уравнения Шрёдингера в базисе плоских волн**

Решение торсионного уравнение Шрёдингера даже в случае простейших потенциалов возможно лишь с использованием дополнительных приближений, либо численными методами. Например, в [27] указано, что для высоких барьеров, волновая функция локализована внутри потенциальных ям, соответствующих набору определенных значений торсионных углов  $\alpha$ . Это приближение позволяет разложить структурную функцию  $F$  в ряд по степеням  $\alpha$  в небольшой окрестности этих углов.

Общая методика численного решения в матричном виде торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) в в базисе плоских волн представлено в [28]. Собственные функции уравнения (1.10) в [28] были представлены рядом

$$\Psi = \sum_{k=-M}^{k=M} \psi_k e^{ik\varphi}, \quad (1.16)$$

с комплекснозначными коэффициентами  $\psi_k$ . При этом были получены аналитические выражения для элементов матрицы гамильтониана торсионного уравнения Шрёдингера в баисе плоских волн.

Ранее, на момент публикации работ [29-33] вычислительные возможности компьютеров не позволяли выполнять диагонализацию матриц больших размеров с комплекснозначными элементами. Поэтому, на тот момент использовались рассмотренные в [34] преобразования (*Wang transformations*), позволяющие свести гамильтониан из базиса (1.16) в тригонометрический базис.

Полученные на тот момент результаты расчетов торсионных уровней могут несколько отличаться от современных результатов даже при одинаковых входных данных. Причина этого достаточно тривиальна – расчеты проводились на устройствах из разных эпох развития вычислительной техники и программного обеспечения. Использование 64-разрядных процессоров, приводящее к снижению вычислительной погрешности при операциях с плавающей точкой, многократный рост ёмкости и быстродействия памяти, развитие эффективных алгоритмов, в том числе и для параллельных вычислений, совершенствование программного обеспечения – все это позволило проводить расчеты непосредственно в комплекснозначном базисе плоских волн (1.16) даже в случае матриц больших размеров, полученных для молекул со сложным внутренним строением.

## 1.2. ФУНКЦИИ МАТЬЕ В КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ

Физический смысл задачи внутреннего вращения приводит к необходимости получения как самой волновой функции  $\psi(\alpha)$ , так и нахождения спектра дискретных значений торсионных уровней  $E_1, E_2$  и т.д. Решения этой задачи в базисе функций Матье математически сводится к нахождению функций  $ce_n(q, x)$  и  $se_n(q, x)$  с нарастанием целочисленного порядка  $n$ , являющихся периодическим решением (1.14). Задача осложняется трудностью вычисления функций Матье, которые являются специальными функциями, задаваемыми в виде таблиц, а в аналитическом виде представляемыми различными аппроксимациями. Наиболее полным источником по функциям Матье с описанием ряда их свойств является [23], где рассмотрены также связанные с ними задачи математической физики.

Общая схема вычисления функций Матье для численного решения торсионного уравнения Шрёдингера сводится к следующим задачам:

1. Нахождение собственных значений функций Матье
2. Представление функций Матье тригонометрическими рядами

### 3. Оценка вычислительных погрешностей

Первые два пункта осложняются необходимостью нахождения функций Матъе высоких порядков, что связано с большими размерами матриц гамильтониана. Третий пункт связан с использованием так называемых цепных дробей, состоящих из значительного количества элементов и возникающего при этом большого количества вычислительных операций, а значит и накоплении ошибки. Эти задачи в большей мере являющиеся математическими необходимо было решить для достижения цели диссертационной работы. Найденные нами решения этих задач, алгоритмы реализации данных решений, использованные при этом сведения из литературных источников [35-41] приведены в Приложении Б,

#### **1.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗИСА ФУНКЦИЙ МАТЬЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА**

Полученные в текущем разделе соотношения представляют методику применения и численные оценки использования базиса функций Матъе при численном решении торсионного уравнения Шрёдингера. В свою очередь, получение значений торсионных энергий и соответствующих им состояний позволяет перейти к задачам конформационного анализа, рассмотренным ниже.

##### **1.3.1. Потенциал внутреннего вращения в базисе функций Матъе**

В ряде случаев, особенно при отсутствии симметрии, потенциал внутреннего вращения является достаточно сложной функцией, составляющие которой определяются приближенно, а форма их представления – табличная. Для численного решения торсионного уравнения, как правило, требуется их аппроксимация (исходя из требований расчета первой и второй производных), которая, чаще всего, выполняется тригонометрическими рядами, описанными в разделе 1.1.

В [42] предложена аппроксимация потенциальной функции  $V(\alpha)$  с использованием комплекснозначного ортонормированного базиса  $\{U_n\}$ , содержащего функции Матье

$$U_n = ce_n + i \cdot se_n, U_0 = ce_0, \langle u_n, u_m \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \bar{u}_m u_n d\varphi = \delta_{mn}, m, n \in \mathbb{Z}. \quad (1.17)$$

Такой базис по сравнению с тригонометрическим обеспечивает меньшее количество членов ряда при одинаковых невязках. Очевидно, что для простых потенциалов, близких по форме к синусоиде, тригонометрический ряд остается наиболее эффективным. Однако, как отмечено в [42], в случае аппроксимации вращательных потенциалов сложной формы, (1.17) становится эффективнее тригонометрического ряда. Это достигается не только тем, что функции Матье «похожи» формой на потенциалы внутреннего вращения, но и наличием параметра  $q$ , варьирование которого позволяет менять амплитуду и ширину.

Использование комплекснозначных коэффициентов в (1.17), где даже невязка является комплексным числом, не всегда оправдано для аппроксимации действительных значений энергий  $F(\varphi)$  и  $V(\varphi)$ . В [43] нами предложена аппроксимация рядами вида

$$V(\varphi) = V_0 + v'_0 \cdot ce_0(q, \varphi) + \sum_{n=1}^{N_1} v'_n ce_n(q, \varphi) + \sum_{n=1}^{N_2} v''_n se_n(q, \varphi), \quad (1.18)$$

$$F(\varphi) = F_0 + f'_0 \cdot ce_0(q, \varphi) + \sum_{n=1}^{K_1} f'_n ce_n(q, \varphi) + \sum_{n=1}^{K_2} f''_n se_n(q, \varphi) \quad (1.19)$$

с действительными коэффициентами. На практике в (1.18) и (1.19) удерживается конечное число слагаемых до достижения требуемой невязки

$$\Delta V = \sqrt{\frac{\sum_i (V_i - V_{approx})^2}{k}}, \quad (1.20)$$

где  $V_i - V_{approx}$  -разница значений потенциала и аппроксимирующей функции в  $i$ -й точке,  $k$  -количество точек. Наличие в (1.18) и (1.19) свободного слагаемого,

отсутствующего в базисе (1.17), делает более удобным анализ величин потенциальных барьеров.

В качестве иллюстрации, рассмотрим аппроксимацию структурной функции внутреннего вращения волчка  $C_2H_5$  в молекуле  $FCH_2CH_2-C_2H_5$ , исходные точки которой и аппроксимирующая кривая показаны на рис. 1.1.

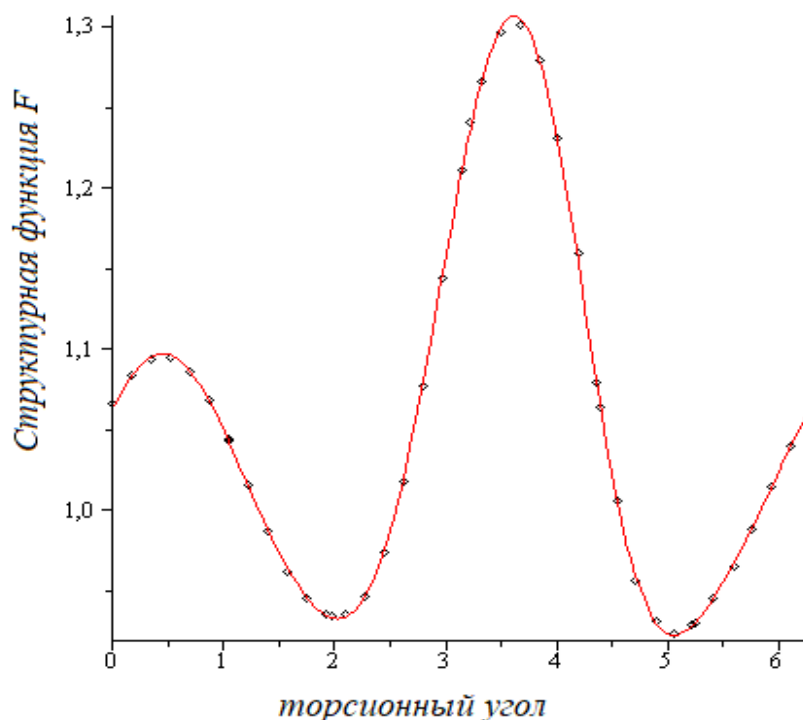


Рис.1.1. Аппроксимация структурной функции для молекулы  $FCH_2-CH_2-C_2H_5$  для случая вращения группы  $C_2H_5$  в действительном базисе, содержащем функции Матье

Так в тригонометрическом и действительном базисе, содержащем функции Матье, получаем аппроксимации

$$\begin{aligned}
 F(\varphi) = & 1.055468766 - 0.6848259698 \cdot 10^{-1} \cos \varphi + 0.08775161846 \cos 2\varphi - \\
 & 0.4726732781 \cdot 10^{-2} \cos 3\varphi - 0.6562489203 \cdot 10^{-2} \cos 4\varphi + 0.500885589 \cdot 10^{-3} \cos 5\varphi + \\
 & + 0.002042749171 \sin \varphi - 0.8264878136 \cdot 10^{-3} \sin 2\varphi + 0.1044318461 \cdot 10^{-3} \sin 3\varphi + \\
 & + 0.3576299736 \cdot 10^{-3} \sin 4\varphi - 0.2948649366 \cdot 10^{-1} \sin 5\varphi + 0.1049387454 \sin 6\varphi - \\
 & - 0.3090790699 \cdot 10^{-1} \sin 7\varphi + 0.8284590524 \cdot 10^{-2} \sin 8\varphi + 0.1888379955 \cdot 10^{-2} \sin 9\varphi
 \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned}
F(\varphi) = & 1.0541690476 - 0.1610756067 \cdot 10^{-1} c e_0 - 0.6735846792 \cdot 10^{-1} c e_1 + \\
& + 0.8511900469 \cdot 10^{-1} c e_2 - 0.1324837076 \cdot 10^{-1} c e_3 - 0.2625576646 \cdot 10^{-1} s e_1 + \\
& + 0.1040307886 s e_2 - 0.3375922457 \cdot 10^{-1} s e_3 + 0.161195011526383617 \cdot 10^{-1} s e_4
\end{aligned} \tag{1.22}$$

при одинаковой невязке  $\approx 0.0017$ . Видно, что для достижения указанной невязки в (1.21) требуется 15 слагаемых, тогда как в (1.22) всего 9. Формат чисел с плавающей точкой, использующийся в аппроксимациях (1.21) и (1.22), где удерживается 10 знаков после запятой, обеспечивает, в соответствии с теорией численных методов, требуемую невязку и точность выполнения промежуточных преобразований метода наименьших квадратов. Понятно, что меньшее количество удерживаемых членов ряда (1.22) по сравнению с (1.21) значительно сокращает вычислительные процедуры для нахождения торсионных уровней.

### 1.3.2. Вычисление элементов матрицы гамильтониана в базисе функций Матье

В случае молекул со сложным внутренним строением функции  $F(\varphi)$  и  $V(\varphi)$  являются достаточно сложными зависимостями в виде рядов с большим количеством слагаемых. В связи с этим решение торсионного уравнения (1.10) выполняется численными методами. В рамках использования комплекснозначного базиса функций Матье (1.17), решение (1.10), т.е. комплекснозначные волновые функции, ищутся в виде разложения [42]

$$\Psi = \sum_{n=-N}^{n=N} \psi_n U_n \tag{1.23}$$

При этом удобно решать (1.10) в матричном виде, где

$$H_{mm} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \bar{U}_m \hat{H} U_n d\varphi, \quad \hat{H} = -\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi) \tag{1.24}$$

является соответствующим элементом матрицы гамильтониана. Сводя задачу к уравнениям для собственных функций и собственных значений, можно записать

$$\sum_{n=-N}^N H_{mn} \psi_n = E \psi_n, \quad \det(H_{mn} - \delta_{mn} E) = 0. \quad (1.25)$$

Для (1.24) получаем интегралы вида

$$V_{mn} = \int_0^{2\pi} \bar{U}_m V U_n d\varphi, \quad (1.26)$$

$$F_{mn} = \int_0^{2\pi} \frac{\partial \bar{U}_m}{\partial \varphi} F \frac{\partial U_n}{\partial \varphi} d\varphi, \quad (1.27)$$

в которые подставляются результаты аппроксимации либо в тригонометрическом базисе, либо в базисе функций Матье. При подстановке в (1.26) выражения элемента базиса (1.17) и аппроксимации (1.18), получаем интегралы  $\tilde{V}$  следующего вида

$$\tilde{V}_1 = \int_0^{2\pi} (ce_m(q, \varphi) ce_k(q, \varphi) ce_n(q, \varphi)) d\varphi, \quad (1.28)$$

$$\tilde{V}_2 = \int_0^{2\pi} (ce_m(q, \varphi) se_k(q, \varphi) se_n(q, \varphi)) d\varphi, \quad (1.29)$$

$$\tilde{V}_3 = \int_0^{2\pi} (se_m(q, \varphi) ce_k(q, \varphi) se_n(q, \varphi)) d\varphi, \quad (1.30)$$

$$\tilde{V}_4 = \int_0^{2\pi} (se_m(q, \varphi) se_k(q, \varphi) ce_n(q, \varphi)) d\varphi, \quad (1.31)$$

$$\tilde{V}_5 = \int_0^{2\pi} (ce_m(q, \varphi) ce_k(q, \varphi) se_n(q, \varphi)) d\varphi, \quad (1.32)$$

$$\tilde{V}_6 = \int_0^{2\pi} (ce_m(q, \varphi) se_k(q, \varphi) ce_n(q, \varphi)) d\varphi, \quad (1.33)$$

$$\tilde{V}_7 = \int_0^{2\pi} (ce_m(q, \varphi) se_k(q, \varphi) ce_n(q, \varphi)) d\varphi, \quad (1.34)$$

$$\tilde{V}_8 = \int_0^{2\pi} (se_m(q, \varphi) se_k(q, \varphi) se_n(q, \varphi)) d\varphi. \quad (1.35)$$

Подробно техника интегрирования (1.28)-(1.35) рассмотрена в [44]. Подстановка (Б.2.1), (Б.2.2) разложения функций Матье в тригонометрические ряды в (1.28)-(1.35) дает [45] либо 0, либо интегралы вида

$$\int_0^{2\pi} \sin(\alpha\varphi) \sin(\beta\varphi) \cos(\gamma\varphi) d\varphi = \frac{\pi}{2} (-\delta_{\alpha+\beta,\gamma} + \delta_{\beta+\gamma,\alpha} + \delta_{\gamma+\alpha,\beta} - \delta_{\alpha+\beta,-\gamma}), \quad (1.36)$$

$$\int_0^{2\pi} \cos(\alpha\varphi) \cos(\beta\varphi) \cos(\gamma\varphi) d\varphi = \frac{\pi}{2} (-\delta_{\alpha+\beta,\gamma} + \delta_{\beta+\gamma,\alpha} + \delta_{\gamma+\alpha,\beta} - \delta_{\alpha+\beta,-\gamma}), \quad (1.37)$$

ГДЕ  $\alpha, \beta, \gamma$  - ЦЕЛЫЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ ЧИСЛА, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИНДЕКСАМ КОЭФФИЦИЕНТОВ ФУРЬЕ-РАЗЛОЖЕНИЙ. ОТСЮДА ИНТЕГРАЛЫ (1.28)-(1.35) ЕСТЬ [44]

$$\tilde{V}_1 = \frac{1}{4} \sum_{r_n} \sum_{r_k} \sum_{r_m} A_{r_m,m} A_{r_k,k} A_{r_n,n} \cdot (\delta_{r_m+r_k,r_n} + \delta_{r_k+r_n,r_m} + \delta_{r_n+r_m,r_k} + \delta_{r_m+r_k,-r_n}), \quad (1.38)$$

$$\tilde{V}_2 = \frac{1}{4} \sum_{r_k} \sum_{r_n} \sum_{r_m} B_{r_k,k} B_{r_n,n} A_{r_m,m} \cdot (-\delta_{r_k+r_n,r_m} + \delta_{r_n+r_m,r_k} + \delta_{r_m+r_k,r_n} - \delta_{r_k+r_n,-r_m}), \quad (1.39)$$

$$\tilde{V}_3 = \frac{1}{4} \sum_{r_m} \sum_{r_n} \sum_{r_k} B_{r_m,m} B_{r_n,n} A_{r_k,k} \cdot (-\delta_{r_m+r_n,r_k} + \delta_{r_n+r_k,r_m} + \delta_{r_k+r_m,r_n} - \delta_{r_m+r_n,-r_k}), \quad (1.40)$$

$$\tilde{V}_4 = \frac{1}{4} \sum_{r_m} \sum_{r_k} \sum_{r_n} B_{r_m,m} B_{r_k,k} A_{r_n,n} \cdot (-\delta_{r_m+r_k,r_n} + \delta_{r_k+r_n,r_m} + \delta_{r_n+r_m,r_k} - \delta_{r_m+r_k,-r_n}), \quad (1.41)$$

а  $\tilde{V}_5, \tilde{V}_6, \tilde{V}_7$  и  $\tilde{V}_8$  РАВНЫ НУЛЮ. ВЫРАЖЕНИЯ (Б.2.1), (Б.2.2) ПОЗВОЛЯЮТ НАЙТИ ПРОИЗВОДНЫЕ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ

$$\frac{\partial c e_n(\varphi, q)}{\partial \varphi} \approx - \sum_{r_n} A_{r_n,n} r_n \sin(r_n \varphi) \quad (1.42)$$

$$\frac{\partial s e_n(\varphi, q)}{\partial \varphi} \approx \sum_{r_n} B_{r_n,n} r_n \cos(r_n \varphi), \quad (1.43)$$

ПОСЛЕ ПОДСТАНОВКИ КОТОРЫХ В (1.27), ПРИХОДИМ К ИНТЕГРАЛАМ ВИДА (1.37), НЕНУЛЕВЫЕ ИЗ КОТОРЫХ ВЫЧИСЛЯЮТСЯ АНАЛОГИЧНО

$$\tilde{F}_1 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial c e_m}{\partial \varphi} c e_k \frac{\partial c e_n}{\partial \varphi} d\varphi = \frac{\pi}{2} \sum_{r_m} \sum_{r_k} \sum_{r_n} A_{r_m,m} r_m A_{r_k,k} A_{r_n,n} r_n (-\delta_{r_m+r_n,r_k} + \delta_{r_n+r_k,r_m} + \delta_{r_k+r_m,r_n} - \delta_{r_m+r_n,-r_k}), \quad (1.44)$$

$$\tilde{F}_2 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial s e_m}{\partial \varphi} s e_k \frac{\partial c e_n}{\partial \varphi} d\varphi = - \frac{\pi}{2} \sum_{r_m} \sum_{r_k} \sum_{r_n} B_{r_m,m} r_m B_{r_k,k} A_{r_n,n} r_n (-\delta_{r_k+r_n,r_m} + \delta_{r_n+r_m,r_k} + \delta_{r_m+r_k,r_n} - \delta_{r_k+r_n,-r_m}), \quad (1.45)$$



$$\tilde{F}_3 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m}{\partial \phi} se_k \frac{\partial se_n}{\partial \phi} d\phi = -\frac{\pi}{2} \sum_{r_m} \sum_{r_k} \sum_{r_n} A_{r_m, m} r_m B_{r_k, k} B_{r_n, n} r_n (-\delta_{r_m+r_k, r_n} + \delta_{r_k+r_n, r_m} + \delta_{r_n+r_m, r_k} - \delta_{r_m+r_k, -r_n})$$

,(1.46)

$$\tilde{F}_4 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial se_m}{\partial \phi} ce_k \frac{\partial se_n}{\partial \phi} d\phi = \frac{\pi}{2} \sum_{r_m} \sum_{r_k} \sum_{r_n} B_{r_m, m} r_m A_{r_k, k} B_{r_n, n} r_n (\delta_{r_m+r_k, r_n} + \delta_{r_k+r_n, r_m} + \delta_{r_n+r_m, r_k} + \delta_{r_m+r_k, -r_n})$$

(1.47)

Наличие в аппроксимации (1.18) и (1.19) свободных слагаемых, приводит к интегралам вида [46]

$$I_1 = \int_0^{2\pi} ce_m(q, \phi) ce_n(q, \phi) d\phi, \quad (1.48)$$

$$I_2 = \int_0^{2\pi} se_m(q, \phi) se_n(q, \phi) d\phi, \quad (1.49)$$

$$I_3 = \int_0^{2\pi} ce_m(q, \phi) se_n(q, \phi) d\phi, \quad (1.50)$$

$$I_4 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \phi)}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial ce_n(q, \phi)}{\partial \phi} d\phi, \quad (1.51)$$

$$I_5 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \phi)}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \phi)}{\partial \phi} d\phi, \quad (1.52)$$

$$I_6 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial se_m(q, \phi)}{\partial \phi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \phi)}{\partial \phi} d\phi. \quad (1.53)$$

Учитывая ортогональность функций Матъе [23]

$$\int_0^{2\pi} ce_m(q, \phi) ce_n(q, \phi) d\phi = \int_0^{2\pi} se_m(q, \phi) se_n(q, \phi) d\phi = \int_0^{2\pi} ce_m(q, \phi) se_n(q, \phi) d\phi = 0$$

(1.54)

для (1.48)-(1.50) получаем

$$I_1 = \int_0^{2\pi} ce_m(q, \phi) ce_n(q, \phi) d\phi = \begin{cases} \pi, n = m \neq 0 \\ 2\pi, n = m = 0, \\ 0, n \neq m \end{cases} \quad (1.55)$$

$$I_2 = \int_0^{2\pi} se_m(q, \phi) se_n(q, \phi) d\phi = \begin{cases} \pi, n = m \\ 0, n \neq m, \end{cases} \quad (1.56)$$

$$I_3 = \int_0^{2\pi} ce_m(q, \phi) se_n(q, \phi) d\phi = 0, \quad m \geq 0, \quad n > 0. \quad (1.57)$$

С учетом разложения (Б.2.1), (Б.2.2) интегралы (1.55)-(1.57) сводим к виду

$$\int_0^{2\pi} \sin(\alpha\varphi) \sin(\beta\varphi) d\varphi = \pi(\delta_{\alpha,\beta} - \delta_{\alpha,-\beta}), \quad (1.58)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin(\alpha\varphi) \cos(\beta\varphi) d\varphi = 0, \quad (1.60)$$

$$\int_0^{2\pi} \cos(\alpha\varphi) \cos(\beta\varphi) d\varphi = \pi(\delta_{\alpha,\beta} + \delta_{\alpha,-\beta}), \quad (1.61)$$

где  $\alpha, \beta$  - целые положительные числа, соответствующие индексам суммирования в (Б.2.1), (Б.2.2). Учитывая, что в таком случае  $\delta_{\alpha,-\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta = 0 \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}$  и возможные значения индексов для четных и нечетных порядков, окончательно получаем

$$I_5 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} d\varphi = 0, \quad (1.62)$$

при  $m$  - четное (либо нечетное), либо 0,  $n$  - четное (либо нечетное)

$$I_4 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial ce_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} d\varphi = \sum_{r_m} \sum_{r_n} r_m A_{r_m} r_n A_{r_n} \pi \delta_{r_m, r_n}, \quad (1.63)$$

$$I_6 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial se_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} d\varphi = \sum_{r_m} \sum_{r_n} r_m B_{r_m} r_n B_{r_n} \pi \delta_{r_m, r_n}, \quad (1.64)$$

при  $m$  - четное (либо нечетное), либо 0,  $n$  - нечетное (либо четное)

$$I_4 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial ce_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} d\varphi = 0, \quad (1.65)$$

$$I_6 = \int_0^{2\pi} \frac{\partial se_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} d\varphi = 0. \quad (1.66)$$

Наличие символов Кронекера в выражениях результатов численного интегрирования, приводит к тому, что значения интегралов определяются не только численными значениями коэффициентов Фурье-разложения, но и комбинацией их индексов. Так, если любые две функции Матье в (1.42) и (1.43) имеют четные порядки (индексы коэффициентов их Фурье-разложений также четные), а третья функция Матье – нечетный порядок (индексы

коэффициентов Фурье-разложения нечетные), то множители будут равны нулю. В этих случаях интегралы в (1.42) и (1.43) также будут равны нулю.

При вычислении достаточно больших матриц гамильтониана, например, содержащих сотни строк и столбцов, интегралы вида (1.26), (1.27) могут содержать произведения функций Матье различных порядков. В [47] указано, что основной вклад в (1.26) и (1.27) будут давать интегралы, содержащие функции Матье, порядки которых мало отличаются друг от друга. Если разница между их порядками составляет несколько десятков, то величины таких интегралов будут малы. Кроме того, разница в порядках трех функций Матье в (1.38)-(1.41) и (1.44)-(1.47) может быть настолько велика, что разница в индексах коэффициентов их Фурье-разложений также будет приводить к нулевому значению множителей. Амплитуды удаленных слагаемых будут малы, а значения интегралов будет близкими к нулю.

Необходимо также отметить, что в случае комбинированного использования базисов, для аппроксимации торсионного потенциала - тригонометрического (1.5) и (1.11), а для волновой функции - комплекснозначного (1.2) с функциями Матье, интегрирование для элементов матрицы гамильтониана выполняется аналогично (1.38)-(1.41) и (1.44)-(1.47). В таком случае, функция Матье с индексом  $k$ , следующая второй в подинтегральных выражениях, заменяется на соответствующий синус или косинус, а в основе техники интегрирования все также лежит (1.36) и (1.37).

### **1.3.3. Оценка вычислительной погрешности**

На основании рассмотрения (раздел 1.3 приложения Б) накапливания вычислительных погрешностей коэффициентов разложения функций Матье в ряды вида (Б.2.3), (Б.2.4), получены рекуррентные соотношения (Б.4.12)-(Б.4.15), которые будем использовать для оценки погрешности интегрирования (1.26) и (1.27) в матрице гамильтониана. Пусть интеграл вида

$$I = \int_0^{2\pi} f_m f_n f_k d\varphi, \quad (1.67)$$

где  $f_m, f_n, f_k$  - функции Матье порядков  $m, n$  и  $k$  соответственно, вычисляется с помощью (1.38)-(1.41), либо (1.44)-(1.47). Вычисление (1.67) сводится к сумме произведений наборов коэффициентов при гармониках в Фурье-разложениях. Каждое слагаемое  $S$  представляет собой произведение трех коэффициентов

$$S = S_1 S_2 S_3,$$

где  $S_1, S_2, S_3$  - удерживаемые коэффициенты Фурье-разложения функций  $f_m, f_n, f_k$  из (1.67). Тогда, абсолютная погрешность для  $S$

$$\Delta S = \Delta S_1 |S_2 S_3| + \Delta S_2 |S_1 S_3| + \Delta S_3 |S_1 S_2|, \quad (1.68)$$

а абсолютная погрешность  $\Delta I$  для интеграла (1.67) будет складываться из сумм соответствующих  $\Delta S$ .

В качестве численного примера интеграла, содержащего близкие по порядку функции Матье, рассмотрим интеграл вида (1.28) при  $q=3$

$$I_{1,2,3} = \int_0^{2\pi} ce_1(q, \varphi) ce_2(q, \varphi) ce_3(q, \varphi) d\varphi. \quad (1.69)$$

При малой величине  $10^{-3}$  в (Б.2.13) для точности обрыва цепной дроби, в результате использования *алгоритма 2*, удерживая 14 разрядов (что обеспечивает, в соответствии с теорией численных методов, требуемую точность), получаем аппроксимации

$$\begin{aligned} ce_1 = & 0.89509768207156 \cos(x) - 0.44186822666994 \cos(3x) + \\ & + 0.59479219768415 \cdot 10^{-1} \cos(5x) - 0.38484449031494 \cdot 10^{-2} \cos(7x) +, \\ & + 0.14725260397296 \cdot 10^{-3} \cos(9x) - 0.37303824054245 \cdot 10^{-5} \cos(11x) \end{aligned} \quad (1.70)$$

$$\begin{aligned} ce_2 = & 0.39354579540952 + 0.79302060120662 \cdot \cos(2x) - 0.24646384503733 \cdot \cos(4x) + \\ & + 0.24812418922688 \cdot 10^{-1} \cos(6x) - 0.12865297790061 \cdot 10^{-2} \cos(8x) + \\ & + 0.41107772658112 \cdot 10^{-4} \cos(10x) - 8.9445030591870 \cdot 10^{-7} \cos(12x) \end{aligned} \quad (1.71)$$

$$\begin{aligned} ce_3 = & 0.44509613924470 \cos(x) + 0.87765633718599 \cos(3x) - \\ & - 0.17726284006173 \cos(5x) + 0.013650394763269 \cos(7x) - \\ & - 0.57674935753973 \cdot 10^{-3} \cos(9x) + 0.15583929403923 \cdot 10^{-4} \cos(11x) - \\ & - 0.29494507365566 \cdot 10^{-6} \cos(13x) \end{aligned} \quad (1.72)$$

Применяя интегрирование (1.38) и оценки погрешностей (1.68) для аппроксимации (1.70)-(1.72), получаем

$$I_{1,2,3} = \int_0^{2\pi} ce_1(q, \varphi) ce_2(q, \varphi) ce_3(q, \varphi) d\varphi = 1.2010615498874, \quad \text{при этом абсолютная}$$

погрешность составляет  $\Delta I = 1.1681321640615 \cdot 10^{-10}$ , а относительная погрешность -  $\frac{\Delta I}{I} \cdot 100\% \approx 10^{-8}\%$ . Из численного примера видно, что

предложенная методика интегрирования сохраняет достаточно высокую точность, что позволяет её использовать для вычисления величин элементов матрицы гамильтониана.

### 1.3.4. Элементы матрицы гамильтониана и свойства симметрии

Запишем выражение для элемента матрицы гамильтониана в базисе функций Матье. Рассмотрим два случая – в первом будем использовать аппроксимацию торсионного потенциала  $V$  и  $F$  в базисе (1.17) с комплекснозначными коэффициентами. Пусть получена аппроксимация [42, 47]

$$F(\phi) = \sum_{k=0}^{k=K_1} f_k(q_f) U_k(q_v, \phi), \quad (1.73)$$

$$V(\phi) = \sum_{k=0}^{k=K_2} v_k(q_v) U_k(q_v, \phi). \quad (1.74)$$

Тогда, элемент матрицы гамильтониана [42]

$$H_{mn} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \{(\partial_\varphi U_m^*) F(\partial_\varphi U_n^*) + U_m^* V U_n\} d\varphi = \sum_{k=0}^{k=K} \{f_k F_{mkn} + v_k V_{mkn}\}, \quad (1.75)$$

где  $K = \max\{K_1, K_2\}$  из (1.73), (1.74), оператор  $\partial_\varphi = \frac{\partial}{\partial \varphi}$ , а множители  $F_{mkn}$  и  $V_{mkn}$

являются интегралами

$$V_{mkn} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} U_m^* U_k U_n d\varphi, \quad (1.76)$$

$$F_{mkn} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\partial U_m^*}{\partial \varphi} U_k \frac{\partial U_n}{\partial \varphi} d\varphi. \quad (1.77)$$

С учетом методики интегрирования (1.38)-(1.41) и (1.44)-(1.47), получаем

$$H_{mn} = \sum_{k=0}^{k=K} \{f_k F_{mkn} + v_k V_{mkn}\} = \frac{1}{4} \sum_{k=0}^{k=K} \{f_k (\tilde{F}_1 + \tilde{F}_2 - \tilde{F}_3 + \tilde{F}_4) + v_k (\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2 + \tilde{V}_3 + \tilde{V}_4)\}. \quad (1.78)$$

Для такой матрицы выполняется свойство симметрии относительно побочной диагонали [42]

$$H_{nm} = \bar{H}_{nm} = H_{-m, -n}. \quad (1.79)$$

Во втором случае рассмотрим аппроксимацию в базисе функций Матье с действительными коэффициентами (1.18), (1.19). Используя обозначения в (1.26), (1.27) и учитывая, что часть интегралов обращается в ноль, получаем

$$\begin{aligned} V_{mn} = & c_v \int_0^{2\pi} ce_m(q, \varphi) ce_n(q, \varphi) d\varphi + c_v \int_0^{2\pi} se_m(q, \varphi) se_n(q, \varphi) d\varphi + \\ & + v_0 \int_0^{2\pi} ce_m(q, \varphi) ce_n(q, \varphi) ce_0(q_v, \varphi) d\varphi + v_0 \int_0^{2\pi} se_m(q, \varphi) se_n(q, \varphi) ce_0(q_v, \varphi) d\varphi + \\ & + \int_0^{2\pi} ce_m(q, \varphi) ce_n(q, \varphi) \sum_{k=1}^{N_1} v'_k ce_k(q_v, \varphi) d\varphi + \int_0^{2\pi} se_m(q, \varphi) se_n(q, \varphi) \sum_{k=1}^{N_1} v'_k ce_k(q_v, \varphi) d\varphi + \\ & + i \cdot \left( \int_0^{2\pi} ce_m(q, \varphi) se_n(q, \varphi) \sum_{k=1}^{N_2} v''_k se_k(q_v, \varphi) d\varphi - \int_0^{2\pi} se_m(q, \varphi) ce_n(q, \varphi) \sum_{k=1}^{N_2} v''_k se_k(q_v, \varphi) d\varphi \right) \end{aligned} \quad (1.80)$$

$$\begin{aligned} F_{mn} = & c_f \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial ce_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} d\varphi + c_f \int_0^{2\pi} \frac{\partial se_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} d\varphi + \\ & + f_0 \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial ce_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} ce_0(q_f, \varphi) d\varphi + f_0 \int_0^{2\pi} \frac{\partial se_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} ce_0(q_f, \varphi) d\varphi + \\ & + \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial ce_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} \sum_{k=1}^{K_1} f'_k ce_k(q_f, \varphi) d\varphi + \int_0^{2\pi} \frac{\partial se_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} \sum_{k=1}^{K_1} f'_k ce_k(q_f, \varphi) d\varphi + \\ & + i \cdot \left( \int_0^{2\pi} \frac{\partial ce_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial se_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} \sum_{k=1}^{K_2} f''_k se_k(q_f, \varphi) d\varphi - \int_0^{2\pi} \frac{\partial se_m(q, \varphi)}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial ce_n(q, \varphi)}{\partial \varphi} \sum_{k=1}^{K_2} f''_k se_k(q_f, \varphi) d\varphi \right) \end{aligned} \quad (1.81)$$

Методика вычисления интегралов (1.80), (1.81) показана в (1.38)-(1.41) и (1.44)-(1.47).

Матрицу гамильтониана, найденную из (1.80), (1.81), можно условно разбить на четыре части относительно нулевой строки  $H_{0n}$  и нулевого столбца причем

$$H_{0m} = H_{n0}, \text{Im}(H_{0m}) = \text{Im}(H_{n0}) = 0. \quad (1.82)$$

Действительные части элементов, лежащих на главной и побочной диагоналях симметричны относительно элемента  $H_{0,0}$ , их мнимые части равны нулю. При удалении от  $H_{0,0}$  элементы главной диагонали непрерывно возрастают. Также выполняется условие эрмитовости и свойство симметрии относительно побочной диагонали (1.79).

Таким образом, вычисление элементов матрицы гамильтониана сводится к вычислению нулевой строки и столбца, элементов главной и побочной диагоналей и элементов, заключенных между диагоналями. Это удобно для программирования и позволяет сократить объем вычислений.

#### **1.4. РАЗВИТИЕ МЕТОДИКИ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ КОНФОРМАЦИОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ**

Геометрическое строение и потенциалы внутреннего вращения являются входными данными для методики вычисления торсионных уровней и соответствующих им состояний в базисе функций Матье, что представляет не только теоретический интерес, но и имеет практическое значение для задач спектроскопии. Другим применением значений энергий торсионных уровней является конформационный анализ и получение термодинамических характеристик как самих соединений, так и ряда их химических превращений. Исходя из результатов расчетов геометрического строения и потенциала внутреннего вращения, путем решения торсионного уравнения Шрёдингера, становится возможным на количественном уровне установление взаимосвязи

строение-свойство. Знание торсионных уровней и соответствующих им состояний открывает возможность определения энергии торсионных переходов, энергий конформационных превращений (переходов), долей различных конформеров в смесях и их термодинамических характеристик. В текущем разделе представлены некоторые теоретические основы, позволяющие получать связь между геометрией строения, соотношениями для конформеров и термодинамическими свойствами через величины торсионных уровней.

#### **1.4.1. Распределение энергетических уровней по конформерам в базисе функций Матъе**

Численное решение торсионного уравнения Шрёдингера описанными выше методами дает при соответствующем количестве базисных функций в решении (1.16) или (1.2) требуемое количество торсионных состояний и значений энергий. Однако, распределения торсионных состояний по углу вращения, т.е. локализации состояний по «потенциальным ямам», остаются неизвестными. Следуя основным положениям квантовой механики [48], квадрат модуля амплитуды вероятности (т.е. квадрат волновой функции  $\psi(\varphi)$  внутреннего вращения) является плотностью вероятности  $\rho(\varphi)$ . Интеграл

$$p_{12} = \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \rho(\varphi) d\varphi \quad (1.83)$$

показывает вероятность состояния в диапазоне  $\varphi \in [\varphi_1, \varphi_2]$ .

На рис. 1.2 в качестве примера изображено схематично представлена несимметричная потенциальная функция внутреннего вращения с диапазонами углов, соответствующих границам потенциальных ям.



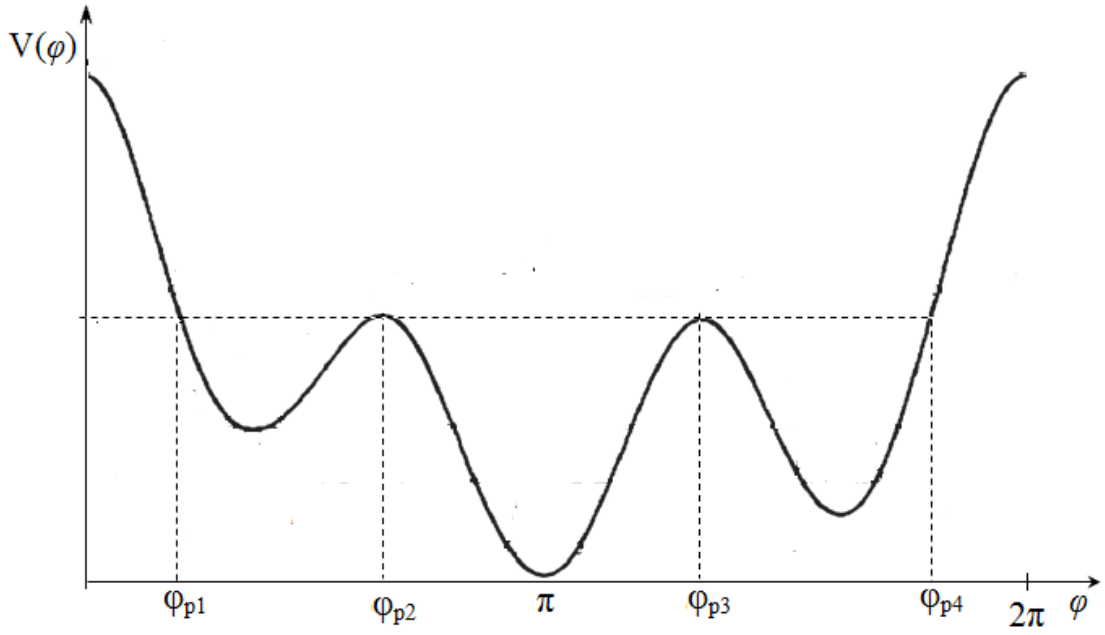


Рис. 1.2 Схематичный график зависимости  $V(\varphi)$  для несимметричного случая с двумя потенциальными ямами разной глубины.

Так в случае несимметричной зависимости  $V(\varphi)$  вероятность (1.83) позволяет соотнести состояние с торсионной энергией  $E_n$  с потенциальной ямой, лежащей в указанном диапазоне торсионного угла. Выражение для плотности вероятности, полученное из решения торсионного уравнения Шрёдингера в базисе плоских волн (1.16) приведено в [49]. Рассмотрим аналогичную задачу, но уже для решения торсионного уравнения в базисе функций Матье.

В базисе функций Матье произведение волновой функции на её комплексное сопряжение можно записать как

$$\begin{aligned} & \sum_l (\psi_l U_l)^* \sum_m \psi_m U_m = \\ & = \sum_l \sum_m \left( (a_l a_m - b_l b_m) (ce_{\tilde{l}}(q, \varphi) ce_{\tilde{m}}(q, \varphi) + \operatorname{sgn}(\tilde{l}_m) se_{\tilde{l}}(q, \varphi) se_{\tilde{m}}(q, \varphi)) - \right. \\ & \left. (a_l b_m - b_l a_m) (\operatorname{sgn}(\tilde{m}) ce_{\tilde{l}}(q, \varphi) se_{\tilde{m}}(q, \varphi) - \operatorname{sgn}(\tilde{l}) se_{\tilde{l}}(q, \varphi) ce_{\tilde{m}}(q, \varphi)) \right) \end{aligned}$$

где  $\psi_l = a_l + i \cdot b_l$ ,  $\psi_m = a_m + i \cdot b_m$ ,  $\operatorname{sgn}(n) = \begin{cases} 1, & n > 0 \\ 0, & n = 0 \\ -1, & n < 0 \end{cases}$ ,  $\tilde{l} = l \operatorname{sgn}(l)$ ,  $\tilde{m} = m \operatorname{sgn}(m)$ .

Очевидно условие нормировки

$$A \int_0^{2\pi} \rho(\varphi) d\varphi = 1. \quad (1.84)$$

С учетом свойств ортогональности функций Матье (1.54)-(1.56) для нормировочного коэффициента получаем

$$A = \frac{1}{2\pi \sum_l (a_l^2 - b_l^2)}. \quad (1.85)$$

Окончательно для плотности вероятности приходим к выражению

$$\rho(\varphi) = \frac{\sum_l \sum_m \left( (a_l a_m - b_l b_m) (c e_l(q, \varphi) c e_m(q, \varphi) + \text{sgn}(l_m) s e_l(q, \varphi) s e_m(q, \varphi)) - (a_l b_m - b_l a_m) (\text{sgn}(m) c e_l(q, \varphi) s e_m(q, \varphi) - \text{sgn}(l) s e_l(q, \varphi) c e_m(q, \varphi)) \right)}{2\pi \sum_l (a_l^2 - b_l^2)}. \quad (1.86)$$

В случае наличия симметрии в функциях  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$ , выражение (1.86) упрощается, принимая вид

$$\rho(\varphi) = \frac{\sum_l \sum_m a_l a_m c e_l(q, \varphi) c e_m(q, \varphi)}{2\pi \sum_l a_l^2}. \quad (1.87)$$

Явный вид выражений для вероятности торсионных состояний в заданном диапазоне торсионного угла может быть получен путем подстановки в (1.86) или (1.87) в (1.83) и последующего интегрирования с использованием разложений (Б.2.1) и (Б.2.2). Указанная методика была реализована в среде Maple для расчета мольных долей конформеров конкретных соединений.

#### 1.4.2. Мольные доли конформеров

Одинаковые по химическому составу конформеры находятся в соединении в различных пропорциях, установление которых является важной задачей конформационного анализа. Зная, что торсионные состояния в

условиях термодинамического равновесия подчиняются распределению Больцмана [50, 52], для мольной доли  $n$  конформера можно записать

$$n = \frac{\sum_i p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}, \quad (1.88)$$

где  $p_i$  – вероятность состояния с энергией  $E_i$  в диапазоне торсионного угла, соответствующему конформеру. По сути, (1.88) следует из канонической функции распределения. Суммирование в (1.88) происходит по индексам состояний, энергии которых лежат в интервале реализации физически различных состояний для различных КВВ. Ниже будут приведены примеры расчетов мольных долей конформеров в случае потенциальной функции  $V(\varphi)$  с отсутствием симметрии и наличии трех конформаций.

### 1.4.3. Энергия конформационных превращений

Другим практическим применением квантово-механических расчетов торсионных уровней и состояний является получение энергетических характеристик мономолекулярных реакций конформационных превращений [50], что важно для исследования механизмов физико-химических процессов (например, в нефтехимии).

Наиболее практически значимыми энергетическими характеристиками в процессе мономолекулярных реакций являются две величины – энергия активации и тепловой эффект. На рис. 1.3 схематично изображена потенциальная функция внутреннего вращения и ряд энергетических уровней.

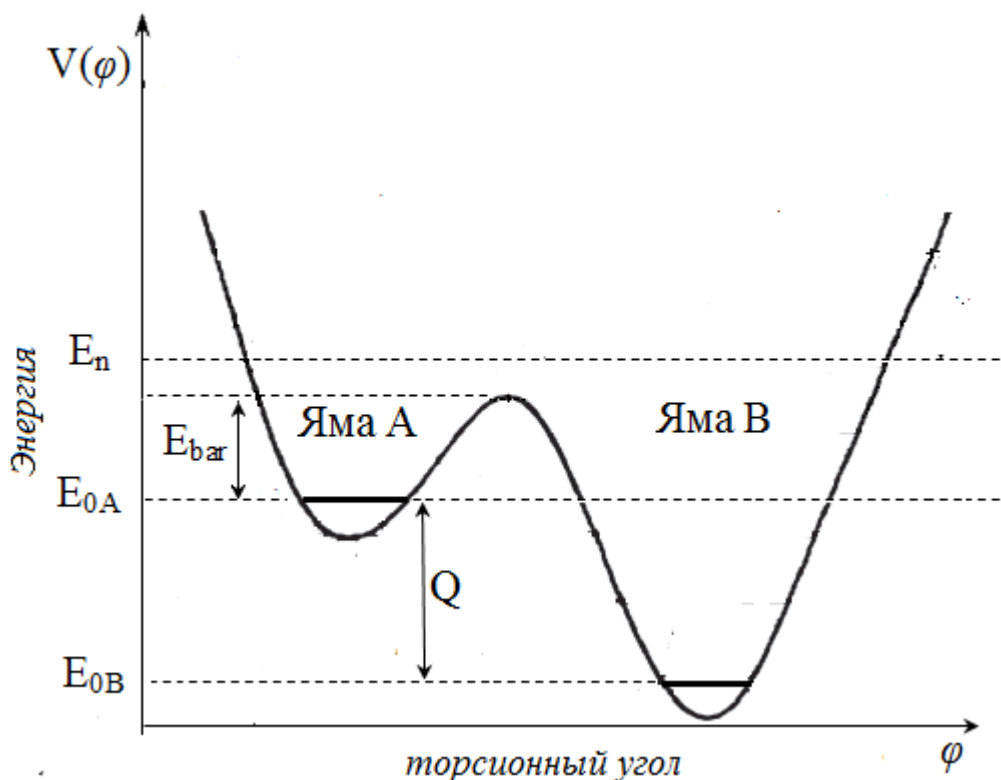


Рис. 1.3 Диаграмма энергий для мономолекулярной реакции

Пусть вероятность нахождения в состоянии с энергией  $E_{0A}$  ( $E_{0B}$ ) максимальна в диапазоне торсионного угла, соответствующего потенциальной яме А (В). Причем, из всех состояний для ямы А (В), значение  $E_{0A}$  ( $E_{0B}$ ) является минимальным. Для определенности будем считать, что в ходе мономолекулярной [50, 51] реакции осуществляется переход из состояния с энергией  $E_{0A}$  ямы А в состояние с энергией  $E_{0B}$  ямы В. Эта реакция сопровождается рядом энергетических преобразований.

Энергия активации мономолекулярной реакции согласно [50] – это разность между минимальной энергией переходного состояния и энергией основного состояния реагирующей молекулы. Переходное состояние соответствует энергии первого уровня ( $E_n$ ) над барьером. Тогда, энергией активации можно считать равной

$$E_{act} = E_n - E_0. \quad (1.89)$$

Классически, в случае энергии ниже  $E_{act}$ , реакция не идет. Часто, для численных оценок, энергия активации определяется как  $E_{bar}$  (по сути, высота потенциального барьера, отсчитываемого от нижнего уровня в потенциальной яме), что не является корректным с точки зрения реализации квантовомеханических состояний, где значения энергии меняются ступенчато – от уровня к уровню. Кроме этого, при вычислении разности (1.89) необходимо учитывать плотность вероятности в (1.83) как саму возможность осуществления переходов между энергетическими уровнями. В ряде случаев, торсионное состояние с энергией  $E_n$  реагирующей молекулы распределено в другом диапазоне торсионного угла, что требует рассматривать более высокие уровни в (1.89). Такой случай будет проиллюстрирован ниже, в главе 5, на примере конформационных переходов несимметричного потенциала внутреннего вращения.

Тепловой эффект мономолекулярной реакции при переходе из одного конформера в другой определяется как разность нижних уровней потенциальных ям [53]

$$E_T = E_{0A} - E_{0B}. \quad (1.90)$$

Практическое применение базиса функций Матье для вычисления термодинамических величин мономолекулярных реакций будет показано в следующих разделах.

#### **1.4.4. Вычисление вклада внутреннего вращения в термодинамические свойства**

Основой связи между термодинамическими функциями [54, 55] и энергиями состояний является величина статистической суммы [56-58]

$$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (1.91)$$

где суммирование выполняется по достаточно большому, но конечному количеству уровней. В случае наличия числа симметрии  $\sigma$ , т.е. наличия  $\sigma$  числа

эквивалентных ям, а значит наличия эквивалентных состояний, (1.91)

записывается как

$$Q = \frac{1}{\sigma} \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (1.92)$$

Физически, наличие симметричных неразличимых потенциальных ям количеством  $\sigma$  означает равенство вероятностей состояний для каждой из них. В случае отсутствия симметрии для каждой из ям необходимо вычислить соответствующую статистическую сумму. При этом в (1.91) целесообразно учесть вероятность  $p_i$  состояния с соответствующей энергией  $E_i$

$$Q = \sum_i p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (1.93)$$

Выражения для вкладов внутреннего вращения в значения внутренней энергии  $U_{вн\ впр}$ , энтальпия  $H_{вн\ впр}$ , свободная энергия Гельмгольца  $F_{вн\ впр}$ , свободная энергия Гиббса  $G_{вн\ впр}$ , энтропия  $S_{вн\ впр}$ , молярной теплоёмкости  $C_{p\ вн\ впр}$  относительно дна потенциальной ямы [59] имеют вид

$$U_{вн\ впр} = \frac{\sum_i p_i E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q}, \quad (1.94)$$

$$H_{вн\ впр} = U_{вн\ впр}, \quad (1.95)$$

$$F_{вн\ впр} = -RT \ln(Q), \quad G_{вн\ впр} = F_{вн\ впр}, \quad (1.96)$$

$$S_{вн\ впр} = R \ln(Q) + \frac{U_{вн\ впр}}{T}, \quad (1.97)$$

$$C_{p\ вн\ впр} = \frac{1}{RT^2} \left( \frac{\sum_i p_i E_i^2 e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q} - U_{вн\ впр}^2 \right). \quad (1.98)$$

Пример вычисления термодинамических функций с использованием значений торсионных уровней энергий будет приведен далее.

## ГЛАВА 2. РАСЧЕТЫ ТОРСИОННЫХ УРОВНЕЙ В БАЗИСЕ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ И ИХ СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В главе проведено исследование возможностей и особенностей использования базиса функций Матье в численных решениях торсионного уравнения Шрёдингера. Также проверкой может служить сравнение экспериментальных спектров внутреннего вращения с энергиями переходов между торсионными уровнями, полученными в ходе численного решения в базисе функций Матье. Еще одним показателем адекватности может служить вычислительная устойчивость предлагаемого метода – отсутствие значимых различий в результатах при изменении параметра  $q$ . Очевидно, что сравнение должно проводиться на примерах хорошо изученных молекул, вращательные спектры которых были получены экспериментально и подтверждены расчетами. Обсуждение и выводы, следующие из результатов сравнения расчетов, приведены в заключительном разделе текущей главы.

### 2.1. ТОРСИОННЫЕ УРОВНИ И ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ЭТАНОЛА И ЕЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Выбор данной молекулы для тестирования расчетной методики в базисе функций Матье легко объясним её несложным внутренним строением и наличием неоднократно изученных экспериментально вращательных спектров. Соответствующие результаты представлены в работах [29, 30]. Отметим, что вид спектра этанола также актуален и для ряда задач радиоастрономии [31]. В [29] наряду с молекулой этанола  $C_2H_5OH$  рассматривались торсионные спектры её дейтерированного аналога  $C_2H_5OD$ ; это также можно использовать для сравнения с результатами проведенных нами расчетов. По данным спектроскопии в [29] были восстановлены торсионные потенциалы  $V(\varphi)$ , а затем функции  $F(\varphi)$ . Потенциалы внутреннего вращения

из [29] были использованы нами при численном решении торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) для расчета торсионных уровней и переходов в базисе функций Матье (1.17) при различных значения параметра  $q$ . Результаты расчетов переходов и их сравнение с экспериментально полученными в [29] спектрами приведены в таблицах.

Таблица 2.1

Сравнение энергий ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  рассчитанных в базисе функций Матье с данными спектроскопии [29]

<i>Переход</i>	<i>Расчет</i> <i>[29]</i>	<i>Эксп.</i> <i>[29]</i>	<i>Базис</i> <i>ФМ, <math>q=1</math></i>	<i>Базис ФМ,</i> <i><math>q=3</math></i>	<i>Базис</i> <i>ФМ, <math>q=5</math></i>
$1 \rightarrow 0$ trans	203,6	203,6	193,6	193,6	193,6
$1^- \rightarrow 0^+$ gauche	243,1	243,1	245,1	245,1	245,1
$1^+ \rightarrow 0^-$ gauche	195,8	195,8	197,1	197,1	197,1
$0^- \rightarrow 0^+$ gauche	3,227	3,227	3,7	3,7	3,7

Таблица 2.2

Сравнение энергий ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов в молекуле  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$  рассчитанных в базисе функций Матье с данными спектроскопии [29]

<i>Переход</i>	<i>Расчет</i> <i>[29]</i>	<i>Эксп.</i> <i>[29]</i>	<i>Базис</i> <i>ФМ, <math>q=1</math></i>	<i>Базис</i> <i>ФМ, <math>q=3</math></i>	<i>Базис</i> <i>ФМ, <math>q=5</math></i>
$1 \rightarrow 0$ trans	169,3	169,3	159,1	159,1	159,1
$1^- \rightarrow 0^+$ gauche	174,9	175,1	180,0	180,0	180,0
$1^+ \rightarrow 0^-$ gauche	162,8	162,6	165,2	165,2	165,2
$0^- \rightarrow 0^+$ gauche	0,655	0,570	1,0	1,0	1,0

Внутренне вращение в молекуле этанола и ее изотопах также рассматривалось в [30], где также из результатов эксперимента были восстановлены потенциалы внутреннего вращения. С соответствующими входными данными нами были найдены торсионные уровни и переходы путем решения торсионного уравнения Шрёдингера в различных базисах.



Полученные результаты для  $C_2H_5OH$  и  $C_2H_5OD$  представлены соответственно в таблицах 2.3 и 2.4, аналогичных таблицам 2.1. и 2.2.

Таблица 2.3

Сравнение энергий ( $cm^{-1}$ ) торсионных переходов в молекулах  $C_2H_5OH$  для решений в функций Матье с данными спектроскопии

<i>Переход</i>	<i>Расчет [30]</i>	<i>Эксп.</i>	<i>Базис ФМ q=1</i>	<i>Базис ФМ q=3</i>	<i>Базис ФМ q=5</i>
0g+ → 0t	40,0	41,2±5,0 [30]	38,5	38,5	38,5
1t → 0t	201,0	201 [60], 207 [61]	214,1	214,1	214,1
1g+ → 0g+	189,2		203,0	203,0	203,0
1g- → 0g-	242,4		251,4	251,4	251,4
0g- → 0g+	3,2270	3,2269 [30]	2,8	2,8	2,8

Таблица 2.4

Сравнение энергий ( $cm^{-1}$ ) торсионных переходов в молекулах  $C_2H_5OD$  для решений в функций Матье с данными спектроскопии

<i>Переход</i>	<i>Расчет [30]</i>	<i>Эксп.</i>	<i>Базис ФМ q=1</i>	<i>Базис ФМ q=3</i>	<i>Базис ФМ q=5</i>
0g+ → 0t	42,6		40,1	40,1	40,1
1t → 0t	169,2	169 [60], 170 [61]	180,0	180,0	180,0
1g+ → 0g+	162,7		173,0	173,0	173,0
1- → 0g-	174,1		181,9	181,9	181,9
0g- → 0g+	0,5759	0,5703 [60]	0,4034	0,4034	0,4034

Рост вычислительных мощностей и развитие информационных технологий позволили выполнять расчеты задач внутреннего вращения в многомерных случаях [62, 63]. Так в [62] для молекулы этанола в базисе плоских волн сравнивались результаты расчетов торсионных переходов для одномерного случая – вращения гидроксильной группы OH

Таблица 2.5.

Сравнение результатов расчетов в базисе функций Матъе с результатами расчетов одномерного случая ( $1D$ ) из [62]

<i>Переход</i>	<i>1D [62]</i>	<i>1D Базис</i>	<i>1D Базис</i>	<i>1D Базис</i>
		<i>ФМ</i> <i>q=1</i>	<i>ФМ</i> <i>q=3</i>	<i>ФМ</i> <i>q=5</i>
0← 0 +	25,5	24,0	24,0	24,0
0←0 -	28,5	27,1	27,1	27,1
0←1	205,8	207,5	207,5	207,5
0← 1+	232,9	231,3	231,3	231,3
0← 1 -	279,2	278,5	278,5	278,5
0← 2	351,4	351,1	351,1	351,1
0←2 -	469,2	469,3	469,3	469,3
0← 2 +	470,0	469,4	469,4	469,4

Таблица 2.6.

Сравнение результатов расчетов энергий ( $\text{см}^{-1}$ ) переходов в базисе функций Матъе с результатами расчетов двумерного случая ( $2D$ ) из [62]

<i>Переход</i>	<i>2D [62]</i>	<i>1D Базис ФМ</i>	<i>1D Базис ФМ</i>	<i>1D Базис ФМ</i>
		<i>q=1</i>	<i>q=3</i>	<i>q=5</i>
0← 0 +	25,5	27,9	27,9	27,9
0←0 -	28,5	31,4	31,4	31,4
0←1	205,5	211,2	211,2	211,2
0← 1+	233,0	234,1	234,1	234,1
0← 1 -	278,3	282,3	282,3	282,3
0← 2	352,8	353,9	353,9	353,9
0←2 -	470,2	471,8	471,8	471,8
0← 2 +	473,2	472,7	472,7	472,7

и двумерного – вращения гидроксильной группы ОН и метильной группы СН<sub>3</sub> (двумерный случай). При расчете в базисе функций Матье, использовались те же потенциалы, что и в [62].

Из таблиц 2.5 и 2.6 видно, что результаты расчетов в базисе функций Матье достаточно близки с результатами из [62], полученными в базисе плоских волн. Причем, с ростом индекса уровней, разница между значениями энергий становится весьма незначительной.

## 2.2. ТОРСИОННЫЕ УРОВНИ И ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ 2,2,2-ТРИФТОРЭТАНОЛА И ЕЕ ИЗОТОПИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

Еще одним примером молекулы, для которой подробно изучен вращательный спектр, является 2,2,2-трифторэтанол (*2,2,2-trifluoroethanol*), для которого, включая дейтерированные изотопические аналоги CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OD, CF<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OH, CF<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OD в [29] приведены данные спектроскопии и восстановленные из них торсионные потенциалы. Аналогично, как и для этанола в предыдущем разделе, было выполнено сравнение расчетов в базисе функций Матье с экспериментом. Результаты расчетов приведены в таблицах 2.7-2.10.

Таблица 2.7

Сравнение результатов расчетов энергий (см<sup>-1</sup>) в базисе функций Матье с результатами спектроскопии для CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

<i>Переход</i>	<i>Эксп-т [29]</i>	<i>Базис ФМ</i>	<i>Базис ФМ</i>	<i>Базис ФМ</i>
		<i>q=1</i>	<i>q=3</i>	<i>q=5</i>
1←0 <i>trans</i>	284,2	286,0	286,0	286,0
1 <sup>-</sup> ←0 <sup>+</sup> <i>gauche</i>	281,0	276,4	276,4	276,4
1 <sup>+</sup> ←0 <sup>-</sup> <i>gauche</i>	272,0	273,8	273,8	273,8
0 <sup>-</sup> ←0 <sup>+</sup> <i>gauche</i>	0.95	0,82	0,82	0,82

Таблица 2.8.

Сравнение результатов расчетов энергий ( $\text{см}^{-1}$ ) в базисе функций Матье с результатами спектроскопии для  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$

<i>Переход</i>	<i>Эксп-т [29]</i>	<i>Базис ФМ q=1</i>	<i>Базис ФМ q=3</i>	<i>Базис ФМ q=5</i>
$1 \leftarrow 0$ <i>trans</i>	194.3	188,5	188,5	188,5
$1^- \leftarrow 0^+$ <i>gauche</i>	194.8	193,4	193,4	193,4
$1^+ \leftarrow 0^-$ <i>gauche</i>	189.4	192,7	192,7	192,7
$0^- \leftarrow 0^+$ <i>gauche</i>	0.21	0,2	0,2	0,2

Таблица 2.9.

Сравнение результатов расчетов в базисе функций Матье с результатами спектроскопии для  $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OH}$

<i>Переход</i>	<i>Эксп-т [29]</i>	<i>Базис ФМ q=1</i>	<i>Базис ФМ q=3</i>	<i>Базис ФМ q=5</i>
$1 \leftarrow 0$ <i>trans</i>	280	281,5	281,5	281,5
$1^- \leftarrow 0^+$ <i>gauche</i>	278,1	278,7	278,7	278,7
$1^+ \leftarrow 0^-$ <i>gauche</i>	268,1	267,1	267,1	267,1
$0^- \leftarrow 0^+$ <i>gauche</i>	1.00	1,04	1,04	1,04

Таблица 2.10

Сравнение результатов расчетов энергий ( $\text{см}^{-1}$ ) переходов в базисе функций Матье с результатами спектроскопии для  $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OD}$

<i>Переход</i>	<i>Эксп-т [29]</i>	<i>Базис ФМ q=1</i>	<i>Базис ФМ q=3</i>	<i>Базис ФМ q=5</i>
$1 \leftarrow 0$ <i>trans</i>	192.8	189,3	189,3	189,3
$1^- \leftarrow 0^+$ <i>gauche</i>	194.3	193,6	193,6	193,6
$1^+ \leftarrow 0^-$ <i>gauche</i>	187.4	189,7	189,7	189,7
$0^- \leftarrow 0^+$ <i>gauche</i>	0.19	0,1	0,1	0,1

### 2.3. ТОРСИОННЫЕ УРОВНИ И ПЕРЕХОДЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ МЕТАКРОЛЕИНА

В [64] рассматривались вращательные спектры высокого разрешения для молекулы метакролеина (кротоновый альдегид,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COH}$ , где внутреннее вращение происходит относительно одинарной связи С–С. Экспериментально торсионные переходы были получены из УФ-спектров [64] и методами ИК-Фурье-спектроскопии [65]. По значениям частот УФ-спектра была построена [64] потенциальная функция внутреннего вращения. Кривая  $F(\varphi)$  в виде разложения в ряд Фурье в [65] была получена стандартными методами из данных геометрии внутреннего строения. Аналогично вышеприведенным примерам, будем использовать одинаковые Фурье-разложения торсионного потенциала для численного решения торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) в базисе функций Матье при различных значениях параметра  $q$ . Экспериментальные данные из [64, 65] и результаты расчетов, проведенных в настоящей работе сведены в таблицы 2.11 и 2.12.

Таблица 2.11

Сравнение данных спектроскопии [64, 65] с расчетами энергий ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов с нулевого на нижние уровни в различных базисах

Переход	УФ-спектр [64]	ИК-Фурье-спектр [65],	Базис ФМ $q=1$	Базис ФМ $q=3$	Базис ФМ $q=5$
$0 \leftarrow 1$	169,6	169,82	169,8	169,8	169,8
$0 \leftarrow 2$	338,0	338,08	338,6	338,6	338,6
$0 \leftarrow 3$	505,0	505,25	506,3	506,3	506,3
$0 \leftarrow 4$	670,6	671,03	672,7	672,7	672,7
$0 \leftarrow 5$	835,0	835,59	837,7	837,7	837,7

Таблица 2.12

Сравнение данных спектроскопии [65] метакролеина с расчетами энергий ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов между нижними уровнями в различных базисах

<i>Переход</i>	<i>ИК-Фурье- спектр[65]</i>	<i>Базис ФМ <math>q=1</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=3</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=5</math></i>
0←1	169,82	169,8	169,8	169,8
1←2	168,26	168,8	168,8	168,8
2←3	167,17	167,7	167,7	167,7
3←4	165,78	166,4	166,4	166,4
4←5	164,56	165,0	165,0	165,0

Анализ результатов сравнения данных спектроскопии и спектра, полученного при численном решении торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) приведен в следующем разделе.

#### **2.4. СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ ТОРСИОННЫХ УРОВНЕЙ С ДАННЫМИ СПЕКТРОСКОПИИ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

Перечислим основные выводы, следующие из анализа таблиц 2.1-2.12.

1. Использование одинаковых Фурье-разложений торсионного потенциала для численного решения (1.10) в базисе плоских волн и базисе функций Матье приводит с очень хорошей точностью практически к одинаковым численным результатам для вращательных спектров. Относительная разность для величин переходов между нижними уровнями составляет порядка  $10^{-2}$  %.

2. Одинаковые результаты расчетов при различных значениях параметра  $q$  указывают на вычислительную устойчивость методики базисных функций Матье. Относительная разность величин переходов между нижними уровнями при различных  $q$  составляет порядка  $10^{-3}$  %.

3. В целом, результаты расчета в базисе функций Матье достаточно близки к экспериментальным данным спектроскопии. Хорошее соответствие получено для переходов между нижними вращательными уровнями в молекулах метакролеина и трифторэтанола и ее изотопическими состояниями. Основные расхождения получены при сравнении расчетов в таблицах 2.1. и 2.2 с экспериментальными данными из [29] по молекуле этанола для основного перехода и составляют около  $10 \text{ см}^{-1}$ . Похожие величины расхождений также получены в таблице 2.4 при сравнении проведенных расчетов с данными спектроскопии из [30] для переходов  $1 \text{ gauche} + \rightarrow 0 \text{ gauche} +$ ,  $1 \text{ gauche} - \rightarrow 0 \text{ gauche} 0$  и основного перехода. В [3] на примерах простых молекул приведены результаты расчетов и экспериментов, расхождения между которыми составляет около  $10 \text{ см}^{-1}$ , что вполне допустимо и для приведенных выше экспериментальных и расчетных значений энергий переходов. Возможные причины этого описаны в разделе 1.1.3 и объясняются различием вычислительных мощностей и программного обеспечения, использовавшихся в [29, 30] и современных возможностей информационных технологий.

4. Хорошее соответствие получено при сравнении энергий переходов, рассчитанных в базисе функций Матье и результатов расчетов соответствующих величин в базисе плоских волн из [62] для одномерного и двумерного случаев внутреннего вращения (таблицы 2.5 и 2.6).

Результаты, полученные при расчете методикой с использованием базиса функций Матье, хорошо согласуются с данными эксперимента, т.е. дают адекватное физическое и численное описание внутреннего вращения. На основании указанных сравнений можно сделать общий вывод о правильности вычислительной схемы методики базисных функций Матье и его применимости для расчета торсионных уровней и переходов.

## ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ БАЗИСОВ ПРИ ЧИСЛЕННОМ РЕШЕНИИ ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА

### 3.1. ПОНЯТИЕ ВАРИАЦИОННОГО ПРЕДЕЛА ДЛЯ МАТРИЦЫ ГАМИЛЬТониАНА ТОРСИОННОГО УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА

Как правило, численное решение торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) для молекул со сложным внутренним строением представляется в виде разложения волновой функции по комплекснозначному базису

$$\Psi = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \psi_n U_n, \quad (3.1)$$

где  $\psi_n$  - варьируемые комплекснозначные коэффициенты. На практике размер базиса ограничивают, исходя из требований задачи и ресурсоемкости расчета, и индекс  $n$  пробегает ряд целых чисел  $-N \leq n \leq N$ , т.е. число базисных функций в  $\{U_n\}$  составляет  $M = 2N + 1$ . Таким образом, на ограниченном наборе  $\{U_n\}$  решается задача (1.25) на собственные значения и собственные вектора матрицы гамильтониана  $H_{mn}$ , содержащей  $M$  строк и  $M$  столбцов.

Важным вопросом при численном решении (3.1) торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) в матричном виде (1.25) является выбор наиболее эффективного базиса, что определяется наименьшим  $M$ , необходимым для получения энергии  $m$ -го уровня с заданной точностью. Второй важный вопрос можно сформулировать так – какое количество  $m_{max}$  достоверных уровней энергии (с учетом разумного числа значащих цифр в значениях  $E_m$ ) обеспечит расчет собственных значений матрицы гамильтониана (1.24) при выбранном размере базиса  $\{U_n\}$ .

Очевидно, что использование больших базисов (больших матриц  $H_{mn}$ ) обеспечивает нахождение большего количества  $E_m$  с требуемой точностью, число которых может оказаться избыточным при решении ряда прикладных задач. Например, при нахождении уровней, расположенных недалеко от



нижней границы спектра (от основного уровня), необязательно рассчитывать и диагонализировать слишком большие матрицы  $H_{mn}$ . В свою очередь увеличение базиса (3.1) приводит к значительному и, иногда, чрезмерному количеству математических операций, росту времени счета и т.д. Особую актуальность это приобретает при изучении молекул с несколькими торсионными вращениями и использовании многомерных поверхностей потенциальной энергии, где неоптимальный выбор числа  $N$  для базиса (3.1) может сделать расчет просто невыполнимым по требованиям к объемам памяти, накоплению ошибки, затраченному времени и т.д.

Рассмотрим ряд базовых понятий для вариационного метода, лежащего в основе численного решения [66, 67] торсионного уравнения Шрёдингера (1.10). Вариационным пределом  $m$ -го энергетического уровня служит величина  $E_m^\infty$ , к которому стремится  $m$ -е собственное значение матрицы гамильтониана при бесконечном увеличении числа базисных функций

$$E_m^\infty = \lim_{M \rightarrow \infty} E_m^{(M)}. \quad (3.2)$$

На практике при вычислении энергии конкретного уровня  $E_m$  не имеет смысла увеличивать базис (3.1) сверх некоторого значения  $M_{\max}$ . При размере базиса выше  $M_{\max}$ , значащие цифры  $E_m^{(M)}$  у нижних  $m$  уровней перестают меняться, и если количество значащих разрядов в  $E_m^{(M)}$  соответствует результатам эксперимента, тогда можно сказать, что базис размером  $M_{\max}$  обеспечивает нахождение  $m$  уровней с заданной точностью, а сами значения  $E_m^{(M_{\max})}$  достигли вариационного предела.

Иными словами, реальный вариационный предел  $m$ -го энергетического уровня есть

$$E_m^{M_{\max}} = \lim_{M \rightarrow M_{\max}} E_m^{(M)}. \quad (3.3)$$

В компьютерных алгоритмах мерой достижения вариационного предела может служить величина

$$\varepsilon_m^{M,k} = E_m^{(2(N+k)+1)} - E_m^{(2N+1)}, \quad (3.4)$$

показывающую разность энергий уровня  $m$  исходного расчета и при добавлении  $k$  базисных функций (что соответствует добавлению  $2k$  строк/столбцов в матрицу гамильтониана) в (3.2).

Вариационная процедура Релея-Ритца [68-70] всегда приводит к тому, что при увеличении размера матрицы гамильтониана, энергии, лежащие ниже некоторого уровня, будут меняться незначительно либо их значащие цифры меняться вообще не будут. Величину  $\varepsilon_0$  следует выбирать в соответствии с

$$\varepsilon_m^{M,k} \leq \varepsilon_0. \quad (3.5)$$

Для сравнения результатов расчета с данными эксперимента достаточно задавать  $\varepsilon_0$  порядка десятых долей  $\text{см}^{-1}$  (размерность точек  $F(\varphi)$  и  $V(\varphi)$ , как правило, также указывается в  $\text{см}^{-1}$ ). В случае выполнения соотношения (3.5) такой уровень  $E_m$  будем называть *уровнем, достигшем вариационного предела*. Представляет особый интерес рассмотреть вариационный предел для нулевого уровня и зависимость  $m_{\max}$  - номера наибольшего уровня, достигшего вариационного предела при заданном  $\varepsilon_0$ , - от числа базисных функций  $M$ .

Одними из немногих работ, где затрагивается вопрос о вариационном пределе матрицы гамильтониана, хотя и без введения строгого математического описания, являются [68, 69, 71, 72]. Указанные исследования проводились лишь для малых молекул. Так в [69] при решении ангармонической задачи проводилось сравнение уровней энергии для молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от размеров Морзевского и гармонического базисов. В [71] для молекулы  $\text{CO}_2$  исследовалась сходимость величин различных уровней в зависимости от размера базиса. В [72] приведен пример сходимости первых трех обертонов С-Н колебаний молекулы  $\text{HCN}$  при изменении числа базисных функций для «собственного» и «расширенного» базисов. Показано, что сходимость носит монотонный нелинейный характер.

Таким образом, открывается возможность использования  $m_{max}$  как количественной меры эффективности выбранного базиса в данной задаче. Целью этой главы является установление вида и параметров зависимости количества уровней, достигших вариационного предела ( $m_{max}$ ), от размера базиса  $2N+1$  при численном решении уравнения Шредингера. Во всех примерах текущей главы рассматривается волновая функция, представленная в базисе плоских волн (1.16).

### 3.2. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРЕДЕЛ ДЛЯ МОДЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Перед рассмотрением вариационного предела для различных соединений, представляется целесообразным использовать модельные (стандартные) примеры, где функции  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$  в торсионном уравнении Шредингера (1.10) изначально заданы в аналитическом виде, а их вид определяется рядом параметров. Удобнее всего взять ряд модельных потенциалов внутреннего вращения из [32, 33], близких к потенциалам реальных соединений и позволяющих качественно оценивать поведение численного решения (1.10).

Примем для упрощения

$$F = 1, \quad (3.6)$$

что соответствует фиксированному приведенному моменту инерции относительного вращения двух частей молекулы. Модельные потенциалы (см. Рисунки 3.1а-3.4а) в первых четырех примерах взяты из [32]

$$V = 50 + 50 \cos(3\varphi) \quad (3.7)$$

$$V = 103.1 + 50 \cos(2\varphi) + 100 \cos(4\varphi) \quad (3.8)$$

$$V = 150 + 50 \cos(2\varphi) - 100 \cos(4\varphi) \quad (3.9)$$

$$V = 103.2 + 50 \cos \varphi + 100 \cos(2\varphi) \quad (3.10)$$

Они отличаются кратностью барьеров, количеством и расположением локальных минимумов. Для каждого потенциала исследован вариационный

предел - определено  $m_{\max}$  при заданном количестве базисных функций  $M$  с учетом  $\varepsilon_0$  из (3.5). Соответствующие зависимости приведены на Рисунках 3.1(b)-3.4(b), где видно, что точки хорошо аппроксимируются прямыми линиями.

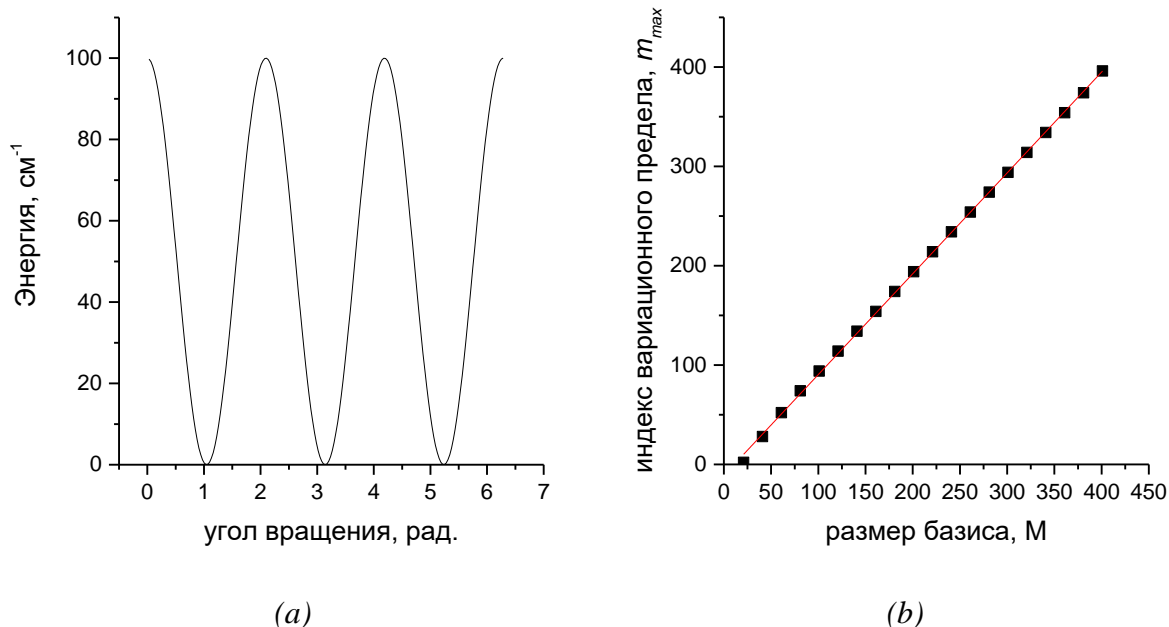
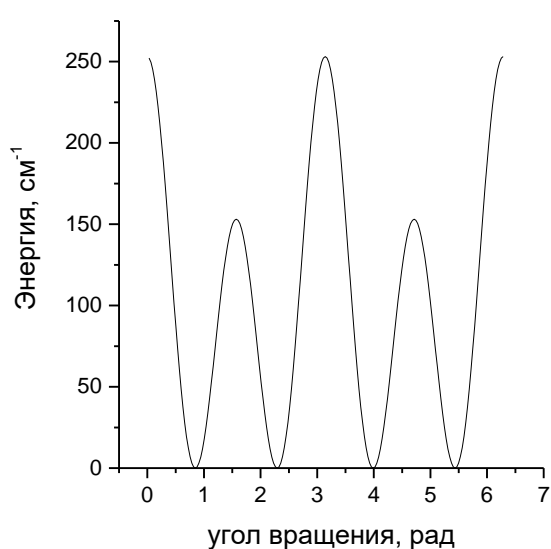
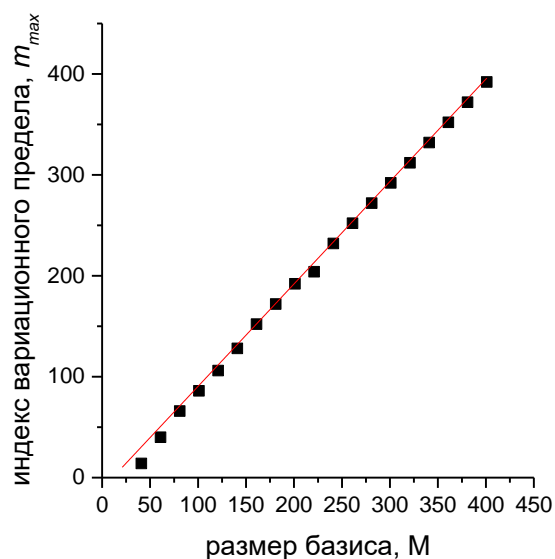


Рис.3.1. Вид модельного потенциала (3.7) с трехкратным барьером (а). Зависимость индекса  $m_{\max}$  наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon = 0.1 \text{ cm}^{-1}$  и  $k = 5$  для потенциала (3.7). Результат аппроксимации линейной функцией  $m_{\max} = 1.015M - 11.057$  (b)

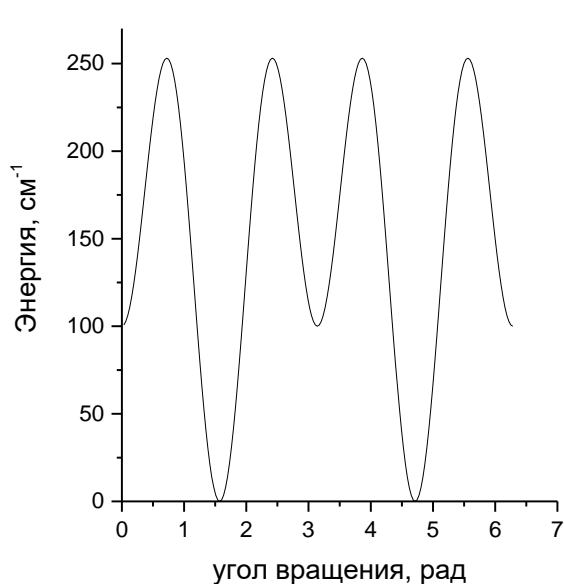


(a)

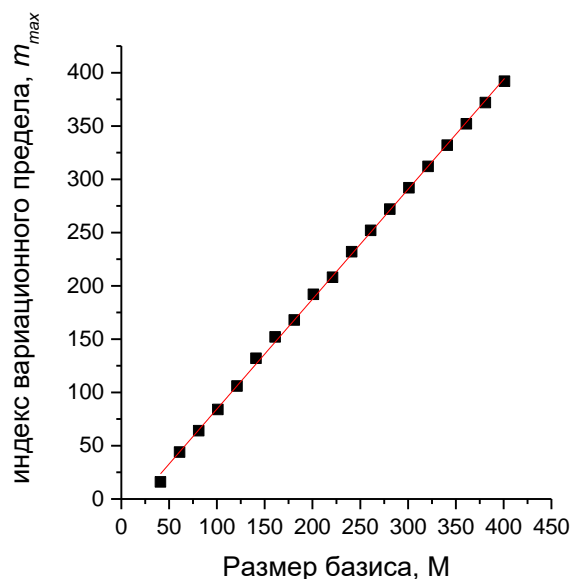


(b)

Рис.3.2. Вид модельного потенциала (3.8). Зависимость индекса  $m_{\max}$  наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon=0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $k=5$  для потенциала (3.8). Результат аппроксимации линейной функцией  $m_{\max} = 1.034M - 19.56$  (b)

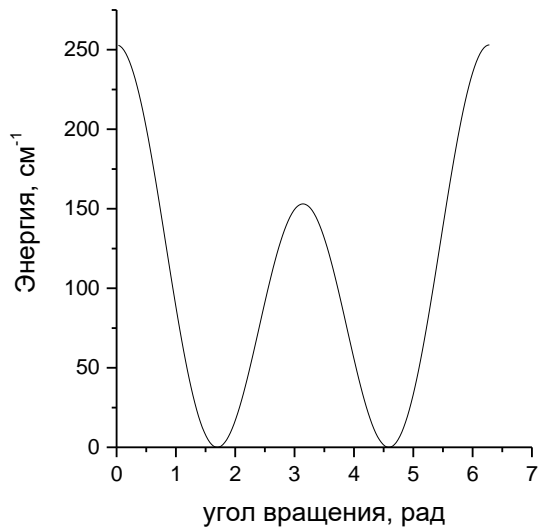


(a)

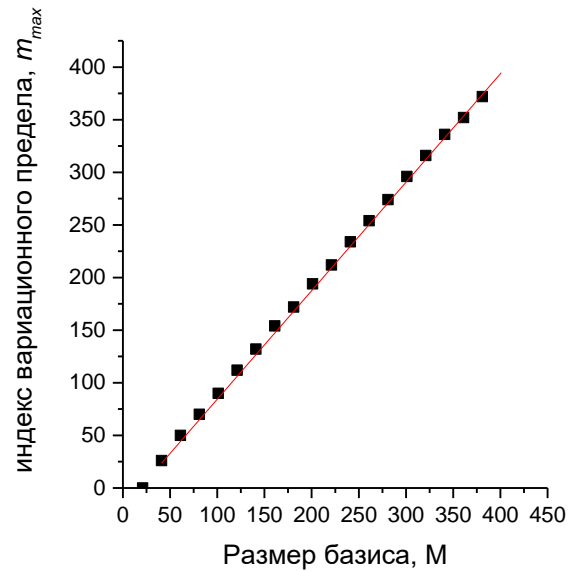


(b)

Рис.3.3. Вид модельного потенциала (3.9). Зависимость индекса  $m_{\max}$  наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon=0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $k=5$  для потенциала (3.9). Результат аппроксимации линейной функцией  $m_{\max} = 1.031M - 18.63$  (b)



(a)



(b)

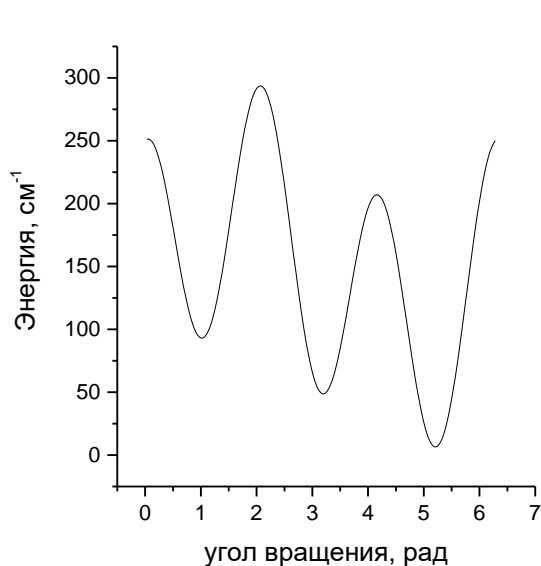
Рис.3.4. Вид модельного потенциала (3.10). Зависимость индекса  $m_{\max}$  наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon=0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $k=5$  для потенциала (3.10). Результат аппроксимации линейной функцией  $1.022M - 13.728$  (b)

В качестве примера несимметричного внутреннего вращения рассмотрены потенциалы из [33]

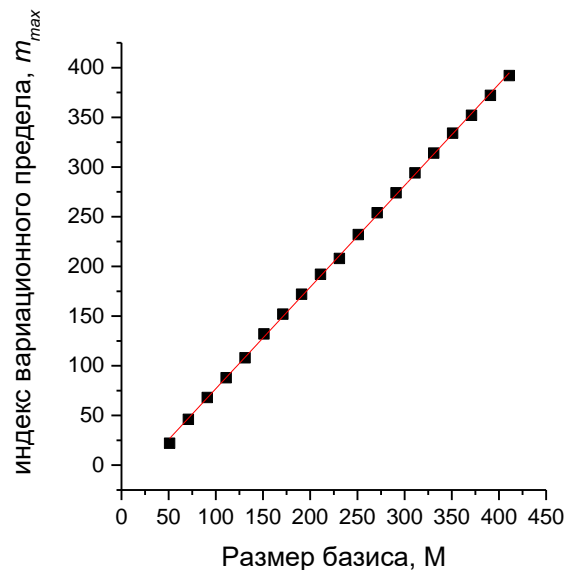
$$V = 150 + 100 \cos(3\varphi) + 50 \sin(\varphi) \quad (3.11)$$

$$V = 150.7 - 50 \cos(\varphi) - 100 \cos(2\varphi) - 25 \sin(\varphi). \quad (3.12)$$

Результаты исследования вариационного предела для потенциалов (3.11, 3.12) представлены на рис. 3.5, 3.6.

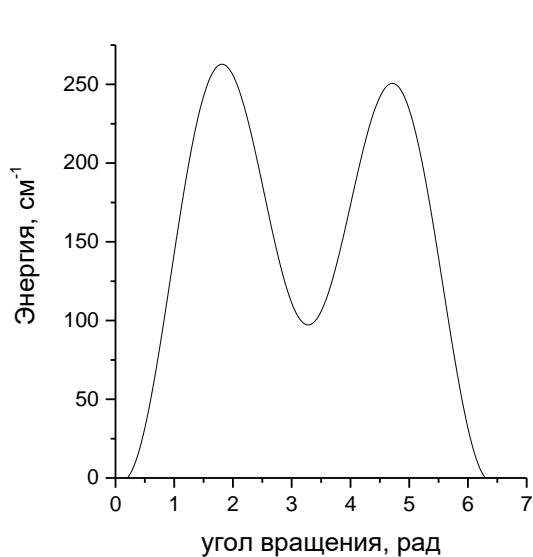


(a)

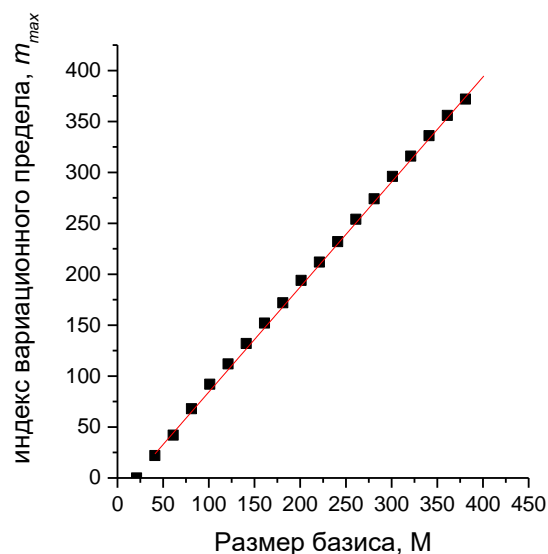


(b)

Рис.3.5. Вид модельного потенциала (3.11). Зависимость индекса  $m_{\max}$  наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon=0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $k=5$  для потенциала (3.12). Результат аппроксимации линейной функцией  $m_{\max} = 1.022M - 25.22$  (b)



(a)



(b)

Рис.3.6. Вид модельного потенциала (3.12). Зависимость индекса  $m_{\max}$  наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon=0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $k=5$  для потенциала (3.12). Результат аппроксимации линейной функцией  $m_{\max} = 1.027M - 15.05$  (b)

Как и в случаях симметричных потенциалов, исследуемые зависимости очень близки к линейным. Угловой коэффициент  $\alpha$  в полученных аппроксимациях меняется очень слабо – от 1.015 до 1.034. С учетом вычислительных погрешностей, можно сказать, что  $\alpha$  постоянен и не зависит от вида потенциала, а определяется лишь выбором базиса (3.1). Таким образом угловой коэффициент является мерой эффективности базиса – чем выше  $\alpha$ , тем меньше может быть размер базиса для нахождения энергии заданного уровня, а значит меньше и требуемый размер матрицы гамильтониана.

Определенный интерес, прежде всего для прикладных расчетов, представляет зависимость энергий уровней и энергий переходов в небольших базисах от числа базисных функций, так как для многомерных задач матрицы  $H_{mn}$  могут быть просто огромными.

Рассмотрим численные примеры достижения вариационного предела для нижних уровней, а также для переходов между ними и прежде всего – для основного перехода. Достижение вариационного предела для нижних уровней модельного потенциала (3.7) показано на рис. 3.7(a). Вариационные пределы нулевого и третьего уровней достигаются при 19 и 23 базисных функциях соответственно. Из рисунка заметен небольшой горизонтальный участок, в отличие от данных для начальных уровней молекулы HCN из [72]. Для достижения вариационного предела уровней 20 и 21, показанном на рис. 3.7(b), также характерен подобный горизонтальный участок. Стоит отметить нетипичное поведение вариационного предела для перехода 21→20, также представленное на рис. 3.7(b). Видно, что приведенная зависимость носит немонотонный характер.



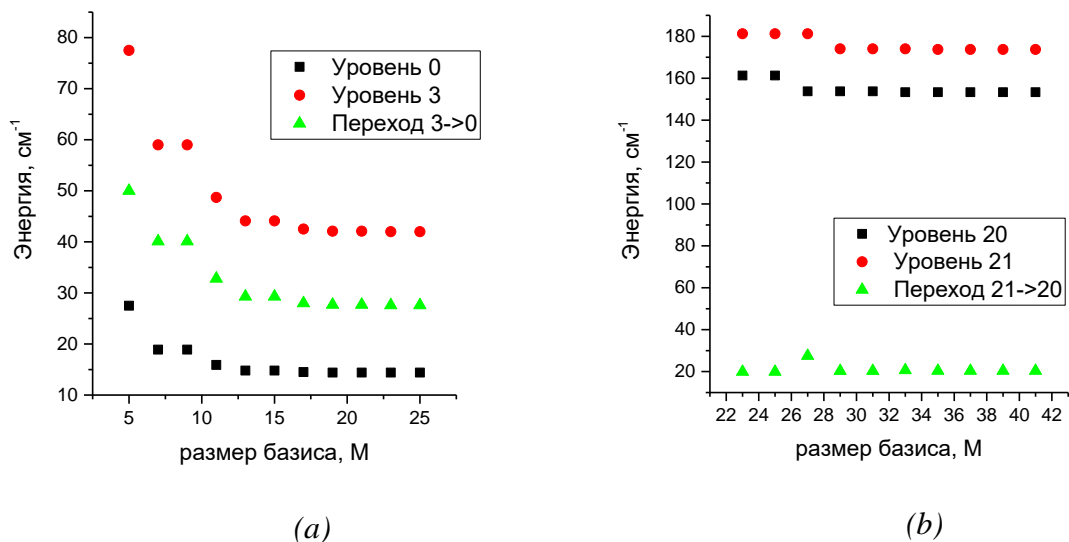


Рис.3.7. Зависимость значений  $E_0$  и  $E_3$  и энергии перехода между ними от количества базисных функций для потенциала (3.7) (а). Зависимость значений  $E_{20}$  и  $E_{21}$  и перехода между ними от количества базисных функций для потенциала (3.7) (б).

### 3.3. ПРИМЕРЫ ВАРИАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим вариационный предел для расчетов торсионных уровней конкретных молекул. В качестве примера выбраны молекулы этанола, метакролеина ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COH}$ ) и радикала  $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ . Выбор этанола обоснован значительным количеством накопленных экспериментальных данных по спектроскопии, хорошо согласующихся с теоретическими расчетами [29, 30, 60-62]. Молекула метакролеина – пример более сложной молекулы достаточно хорошо исследованной теоретически и экспериментально [64]. Третья молекула  $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$  представляет собой радикал с несимметричной потенциальной функцией вращения фрагмента  $\text{FCH}$ , потенциальная функция которого дана в [18], а структурная представлена в [22]. Таким образом, использованные примеры позволяют показать разницу в поведении вариационных пределов  $m_{max}$  при расчетах торсионных уровней энергии в соединениях различного строения.

Рассмотрим вопрос о зависимости числа уровней  $m_{max}$ , достигших вариационного предела, от количества базисных функций  $M$  (т. е. сколько достоверных значений энергии обеспечивает базис из  $2N + 1$  функций в разложении (3.1)) и как они связаны между собой. Чтобы выяснить это, для каждой из рассмотренных выше молекул проведем вычислительный эксперимент – будем проверять условие (3.5) при разных размерах базиса.

На Рис. 3.8 приведены результаты указанных выше расчетов. По оси абсцисс откладывалось количество базисных функций  $M$ , а по оси ординат – количество достоверных значений энергии  $m_{max}$ , удовлетворяющее условию (3.5). Незначительные отклонения от линейной аппроксимации на участке до  $M = 101$  наблюдаются у молекул со сложным внутренним строением. При  $M$  более 101 все три зависимости достаточно близки друг к другу и хорошо описываются линейной регрессией

$$m_{max} = \alpha M + b. \quad (3.13)$$

Понятно, что значения  $N$ , близкие к нулю не имеют смысла из контекста.

Линейная регрессия (3.13) дает следующие результаты:  $m_{max} = 0.9237M - 6.6212$  для этанола,  $m_{max} = 0.9906M - 26.581$  для метаклореина,  $m_{max} = 0.9592M - 29.525$  для молекулы  $FC^{\bullet}H-C_3H_7$ . Очень важно, что зависимости для симметричных и несимметричных молекул характеризуется примерно одинаковым угловым коэффициентом  $\alpha$ . Так для этанола  $\alpha$  составляет 0.9237, для метакролеина 0.9906 и для случая несимметричного вращения 0.9592. Данные примеры позволяют принять  $\alpha \approx 0.96$ . Видно, что полученные значения для угловых коэффициентов достаточно близки к результатам, полученным в предыдущем разделе для модельных потенциалов.

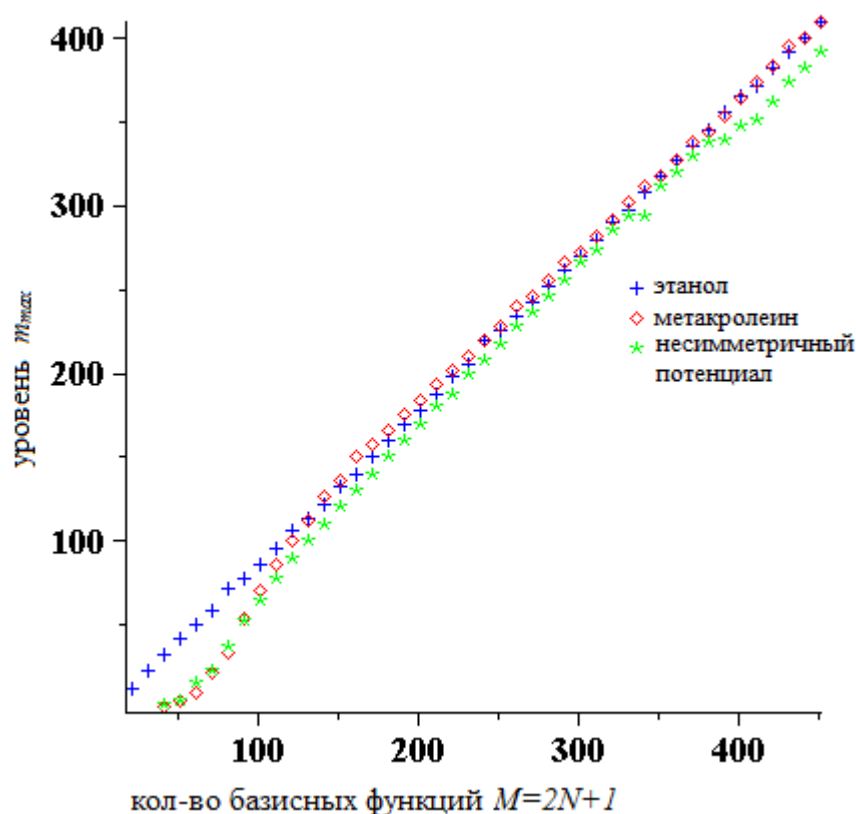


Рис. 3.8. Зависимость  $m_{max}$  - индекса наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, - от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon = 0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $k = 5$  для молекул этанола, метакролеина и несимметричного потенциала  $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$

Параметр  $\alpha$  линейной зависимости (3.13) есть обобщенный показатель эффективности используемого метода численного решения торсионного уравнения Шрёдингера (1.10). Близкие значения коэффициента  $\alpha$  для разных молекул позволяют ответить на вопрос – какой размер базиса необходим для получения  $m$  достоверных значений торсионной энергии.

### 3.4. СКОРОСТЬ СХОДИМОСТИ ЗНАЧЕНИЙ ТОРСИОННЫХ УРОВНЕЙ И ПЕРЕХОДОВ

Аналогично, как и в разделе 3.2, рассмотрим достижение вариационного предела, а по сути, скорость сходимости, для конкретных торсионных уровней. На рис. 3.9-3.13 изображены сходимости некоторых торсионных

уровней и соответствующих им переходов в зависимости от размера базиса для выбранных молекул. Для всех зависимостей выбрано  $\varepsilon = 0.1 \text{ см}^{-1}$  и шаг  $k = 1$  (3.5).

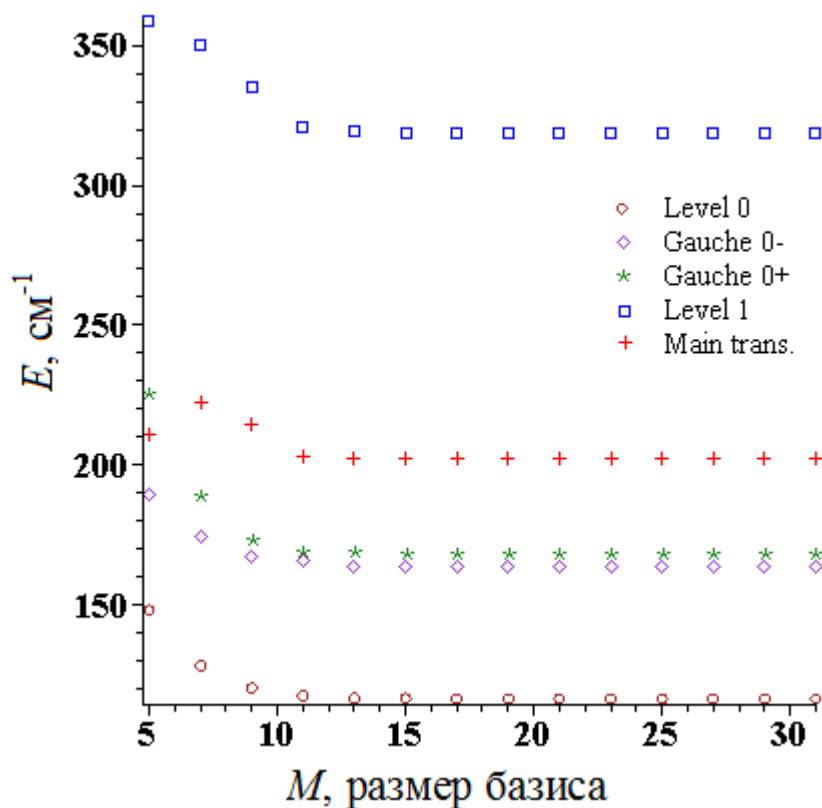


Рис. 3.9. Зависимость значений энергии торсионных уровней и основного перехода во вращательном спектре этанола от размера базиса

На рис. 3.9 представлены результаты расчетов энергии нулевого уровня этанола в различных конформациях в зависимости от количества базисных функций. Из представленных данных видно, что уже при  $M = 15$  энергии нижних торсионных уровней и основного перехода достигают вариационного предела. Это означает, что такой размер базиса оказывается достаточным для вычисления нижних уровней в этаноле с заданной точностью. Нарушение монотонности в зависимости основного перехода обусловлено наличием расщепления у двух *gou* уровней, находящихся очень близко к основному

уровню. Такая особенность является следствием строения молекулы этанола и поэтому отсутствует у двух других молекул, здесь рассмотренных.

На рис. 3.10 представлены аналогичные результаты для уровней 24 и 25 и соответствующего перехода. Вариационный предел этих уровней достигается примерно при  $M = 31$ .

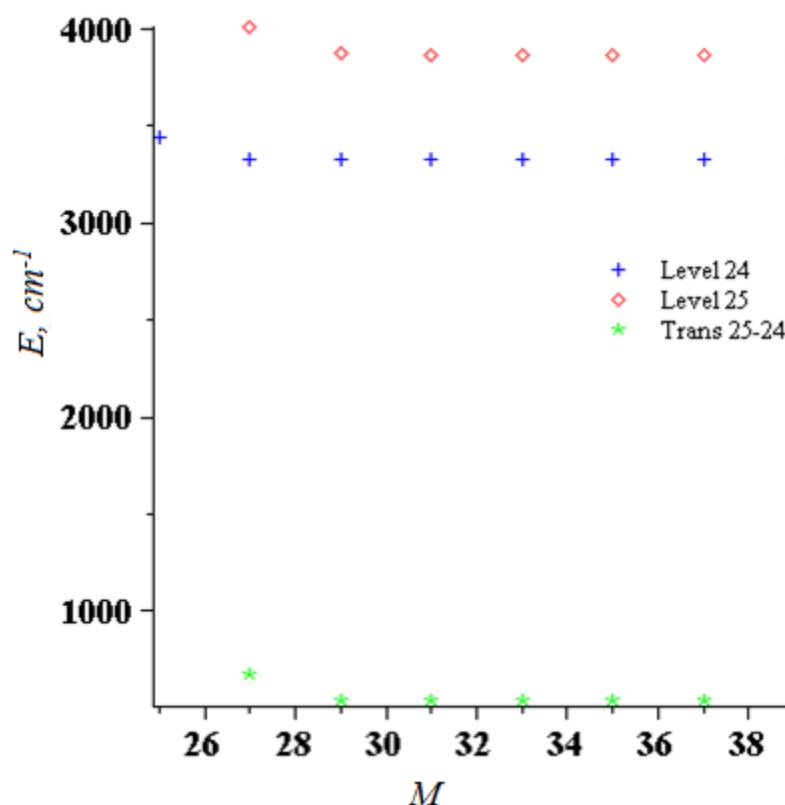


Рис. 3.10. Зависимость значений энергий 24, 25 торсионных уровней и перехода 25→24 во вращательном спектре этанола от размера базиса

Рис. 3.11 показывает картину сходимости энергий нулевого, первого торсионных уровней и основного перехода в молекуле метакролеина. Видно, что вариационный предел нулевого и первого уровней достигается при  $M = 27$  и  $M = 35$  соответственно. Вариационный предел основного перехода равен таковому для первого уровня (наступают при одинаковых  $M=27$ ).

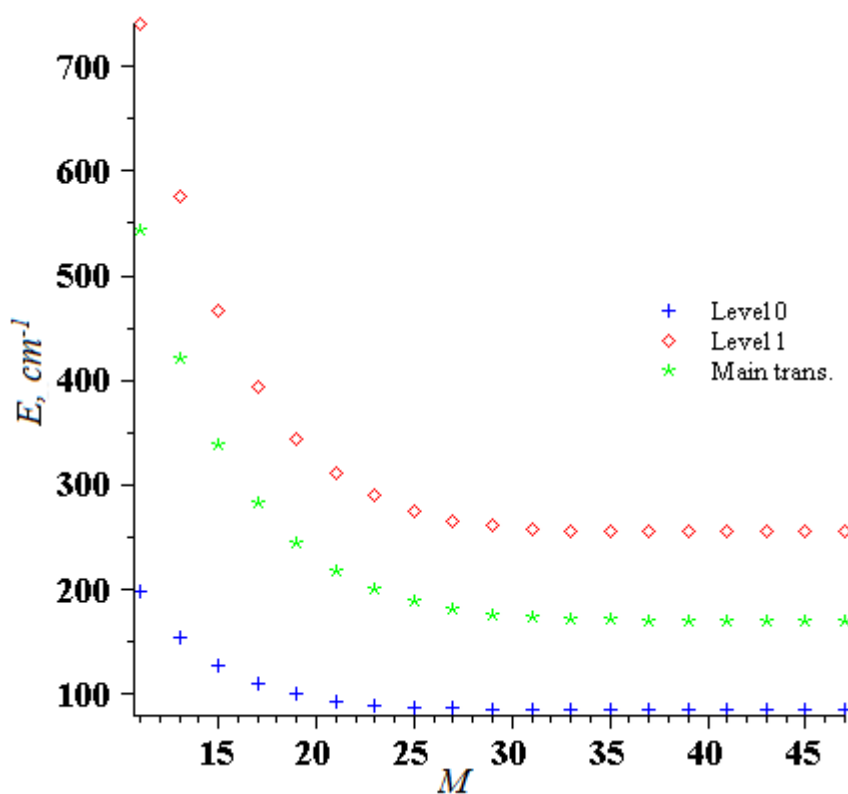


Рис. 3.11. Зависимость значений энергии торсионных уровней и основного перехода во вращательном спектре метакролеина от размера базиса

На Рис. 3.12 построены зависимости, аналогичные как на Рис. 3.11, показывающие характер сходимости уровней 24, 25 и перехода  $25 \rightarrow 24$  к вариационному пределу для молекулы метакролеина. Значения  $M$ , необходимых для достижения вариационных пределов уровней 24 и 25 существенно отличаются – 77 и 63 соответственно.

Характер сходимости уровней 0, 1 и основного перехода  $1 \rightarrow 0$  для примера молекулы с несимметричным внутренним вращением показан на Рис. 3.13, из чего следует, что для получения достоверных значений уровней 0 и 1 в молекуле с несимметричным вращением требуется большее количество базисных функций по сравнению с молекулой этанола, имеющей элементы симметрии.

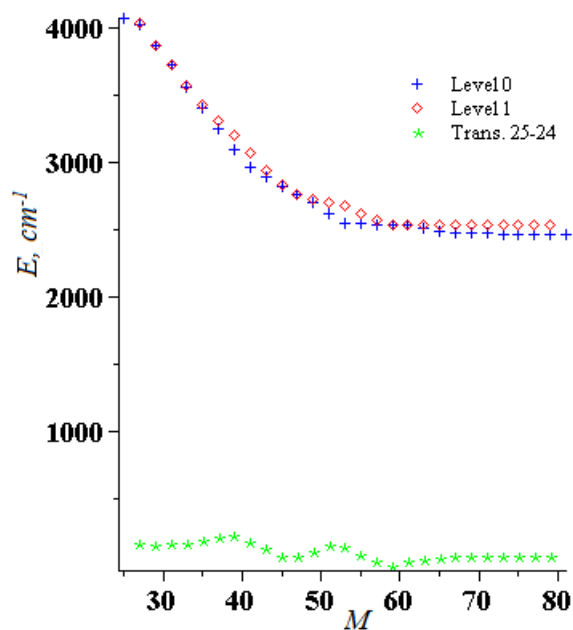


Рис. 3.12. Зависимость энергий 24, 25 торсионных уровней и перехода  $25 \rightarrow 24$  во вращательном спектре метакролеина от размера базиса  $M$

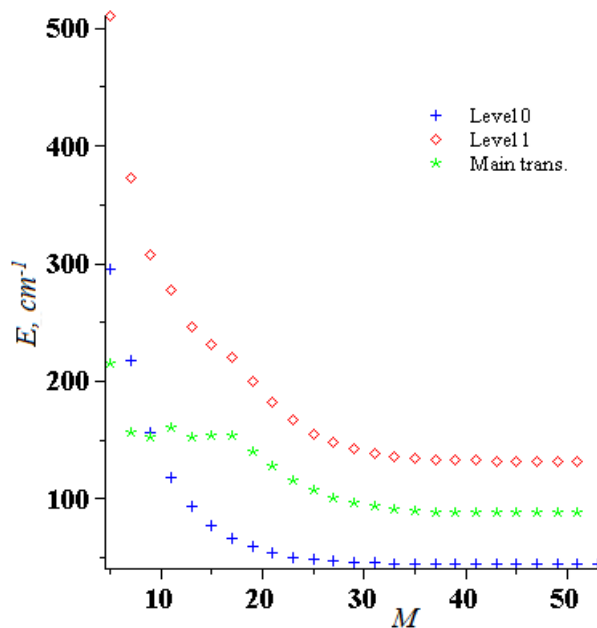


Рис. 3.13. Зависимость энергии торсионных уровней и основного перехода во вращательном спектре  $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$  от размера базиса  $M$

Следует отметить более медленную сходимость энергии перехода по сравнению с энергиями уровней. Наличие ровного горизонтального участка для основного перехода легко объясняется тем, что на участке примерно от  $M = 11$  до  $M = 21$  скорость сходимости двух уровней примерно одинакова, а значит разность между ними будет близка к константе. Видно, что для получения достоверных значений нулевого уровня необходимо примерно  $M = 29$ , а для первого уровня и энергии перехода –  $M = 37$ .

Достижение вариационного предела уровней 24, 25 и перехода между ними в соединении с несимметричным потенциалом внутреннего вращения  $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$  показано на Рис. 3.14.

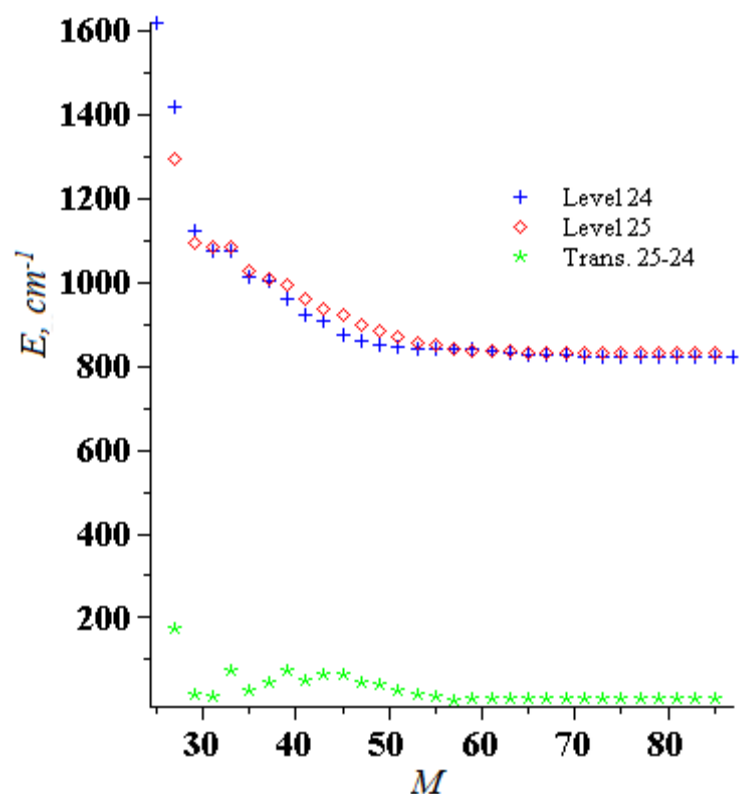


Рис. 3.14. Зависимость значений энергий 24, 25 торсионных уровней и перехода 25→24 во вращательном спектре FC•Н-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> от размера базиса

Из графиков видно, что скорость сходимости энергий торсионных уровней к вариационному пределу в симметричной молекуле превосходит таковую для несимметричной. Энергии переходов также убывают с увеличением базиса, и достижение вариационного предела происходит либо при одинаковой сходимости энергий уровней (разность  $E_{m+1}$  и  $E_m$  и постоянна), либо при сходимости обоих уровней. При этом, вариационные пределы переходов в областях высоких уровней достигаются быстрее, чем в низких.



## ГЛАВА 4. БАЗИС ФУНКЦИЙ МАТЬЕ: ЭНЕРГИИ ПЕРЕХОДОВ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

В этой главе методика базисных функций Матье будет применяться для расчета торсионных уровней и переходов в молекулах со сложным внутренним строением, в том числе с несимметричными торсионными потенциалами. В качестве примера рассматривается внутреннее вращение в молекулах 1-монофторалканов  $\text{FCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $1 \leq n \leq 4$  и в радикалах  $\text{FC}^\bullet\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ,  $n=2, 3, 4$ . Значения энергий переходов, как и в главе 2, будем получать в базисах функций Матье и плоских волн. Отдельно выделено рассмотрение вариационного предела как показателя эффективности разработанной методики базиса функций Матье. Расчеты в базисе плоских волн как раз необходимы для сравнения скорости достижения вариационного предела по отношению к базису функций Матье

### 4.1. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛЕ 1-МОНОФТОРАЛКАНА $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$

#### 4.1.1. Энергии торсионных переходов

Потенциальная функция внутреннего вращения для волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}$  1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$  получена и аппроксимирована тригонометрическим рядом в [19]. Структурная функция  $F(\varphi)$  получена из геометрии и также аппроксимирована тригонометрическим рядом вида (1.11). На рис. 4.1 и 4.2 показаны полученные аппроксимации функций  $F(\varphi)$  и  $V(\varphi)$ . Из рисунков видно, что в обоих случаях отсутствует симметрия.

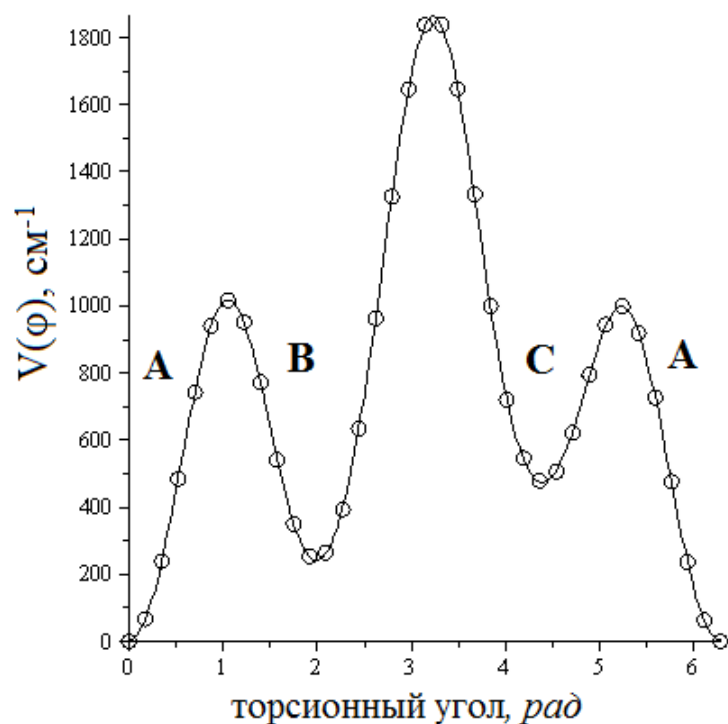


Рис. 4.1. Аппроксимация потенциальной функции внутреннего вращения  $V(\varphi)$  для волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ . Для конформационных состояний введены обозначения А, В, С, соответствующие трем потенциальным ямам.

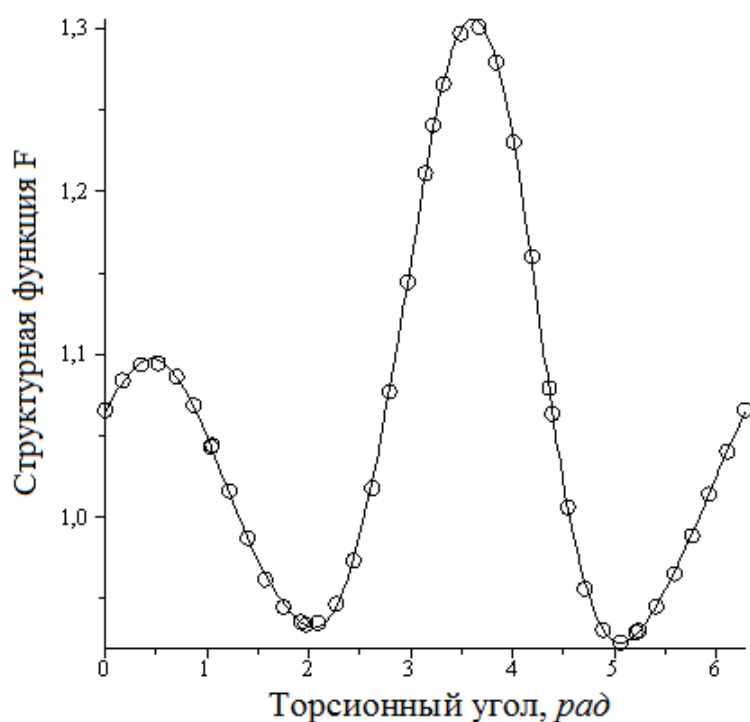


Рис. 4.2. Аппроксимация структурной функции внутреннего вращения  $F(\varphi)$  для волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$  в молекуле монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$

Для данной аппроксимации были найдены численные решения торсионного уравнения Шрёдингера (1.10) в базисах плоских волн и функций Матье при различных параметрах  $q$ . Полученные отсюда значения энергий торсионных переходов в различных базисах сведены в таблицу 4.1. При вычислении значений, приведенных в таблице 4.1 переходов, учитывалось распределение (1.83) торсионных уровней по конформациям (потенциальным ямам), полученное в базисе функций Матье. Так, рассмотрены уровни  $E_0, E_1, E_2, E_6$ , находящиеся в яме А с вероятностью, близкой к единице.

Таблица 4.1.

Энергии торсионных переходов между основным и начальными уровнями в разных базисах,  $\text{см}^{-1}$  для волчка  $\text{FCH}_2\text{CH}_2$ - в молекуле  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ .

<i>Переход</i>	<i>Расчет в ПВ</i>	<i>Базис ФМ <math>q=1</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=5</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=10</math></i>
1→0	91,2	91.5	91,1	91,1
2→0	180,5	180.1	180,2	180,3
6→0	353,1	352.5	352,5	352,6
2→1	89,3	88.6	89,2	89,2
6→1	262.9	261.0	261.4	261.5
6→2	172.6	172.4	172.3	172.3

В целом, для значения энергий переходов, между соседними уровнями, полученные в разных базисах достаточно близки друг к другу. Особо необходимо отметить сохраняющуюся вычислительную устойчивость при различных значениях параметра  $q$ , наблюдавшуюся также в примерах, приведенных в главе 2.

#### **4.1.2. Вариационный предел вычисления торсионных уровней как показатель эффективности базисов функций Матъе и плоских волн для волчка $FC_2H_4-(C)$ в молекуле 1-монофторалкана.**

В главе 3 был рассмотрен вариационный предел для численного решения торсионного уравнения Шрёдингера в базисе плоских волн. Было показано, что достижение вариационного предела не зависит от вида потенциала внутреннего вращения и имеет вид линейной зависимости. В соответствующих разделах данной главы рассматривается сравнение данных линейных зависимостей для различных базисов – функций Матъе и плоских волн. По аналогии с примерами из раздела 3.3 исследуем вариационный предел для волчка  $FC_2H_4-(C)$  в молекуле 1-монофторалкана. Как и прежде исследовалась зависимости числа уровней  $m_{max}$ , достигших вариационного предела, от количества базисных функций  $M$  в различных базисах. Для этого в базисах функций Матъе и плоских волн был проведен численный эксперимент по проверке условия (3.5) при разных размерах базиса  $M=2N+1$ , где  $N$ -количество базисных функций. Его результаты при значении  $\varepsilon=0.1$  для критерия (3.5) и шаге наращивания  $k=10$  (что соответствует увеличению размера матрицы гамильтониана на 20 строк/столбцов) приведены на рис. 4.3, где показан полученный график указанной зависимости.

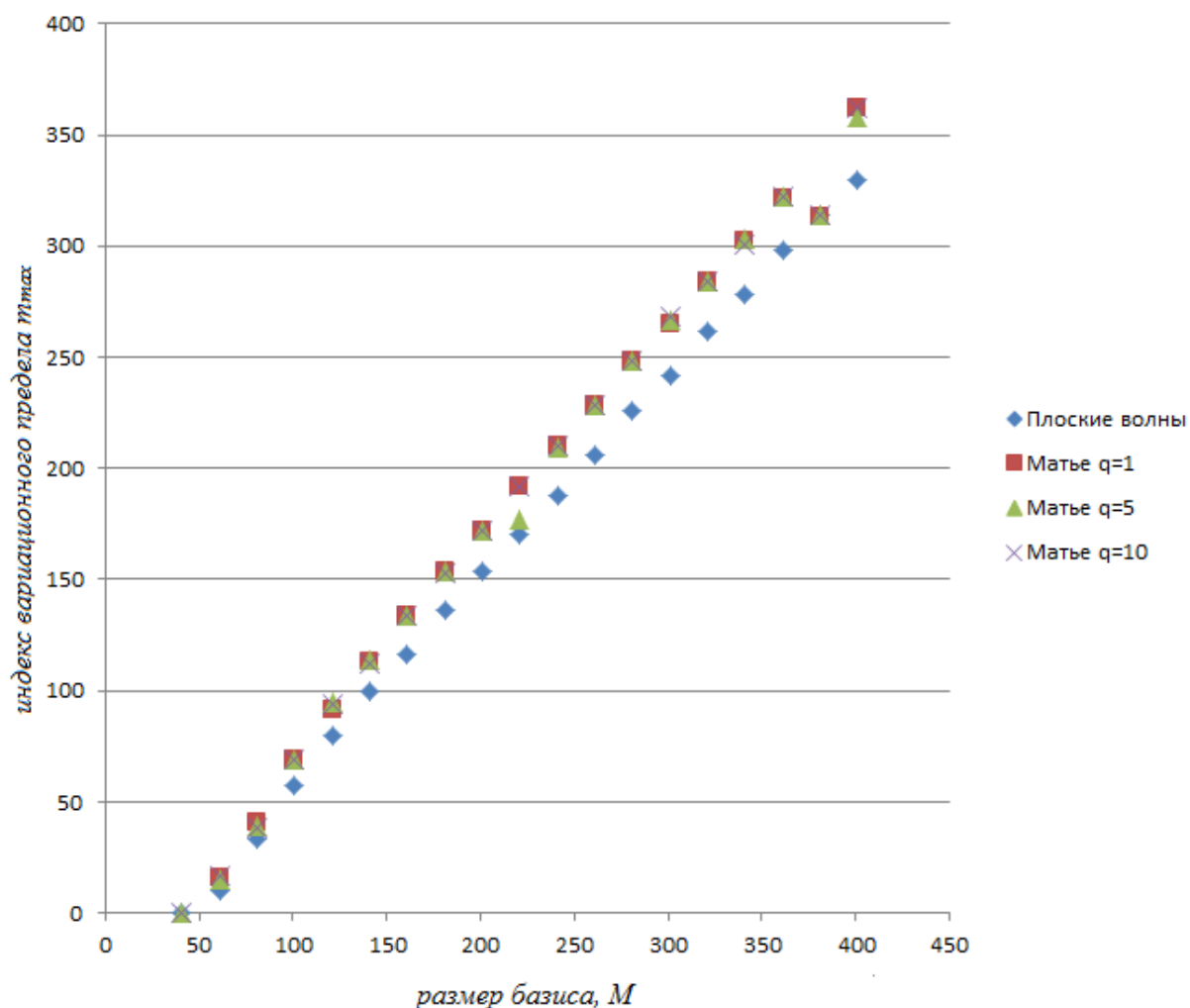


Рис. 4.3. Зависимость индекса  $m_{\max}$  наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon = 0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $k = 10$  для торсионных уровней волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$  в молекуле 1-монофторалкана, вычисленных в базисах плоских волн и функций Матье.

Как и в примерах, рассмотренных в главе 3, зависимость количества достоверно вычисленных уровней от размера базиса функций Матье оказалась линейной. Причем, зависимости, полученные для различных значений параметра  $q$  в базисе функций Матье практически одинаковы, и на графике совпадают друг с другом. Выполненная аппроксимация линейной функцией полученных зависимостей привела к результатам  $m_{\max} = 0.9268M - 36.392$  и  $m_{\max} = 0.9634M - 27.271$  для базисов плоских волн и функций Матье при  $q=1$

соответственно. Из графиков зависимостей и аппроксимаций видно, что угловой коэффициент для случая базиса функций Матъе больше, чем для случая базиса плоских волн.

В главе 3 было показано, что значение углового коэффициента в этой зависимости может выступать мерой эффективности применения базиса при численном решении торсионного уравнения Шрёдингера (1.10). Действительно, при одинаковом размере базисов плоских волн и функций Матъе, последний обеспечивает большее количество достоверно вычисленных торсионных уровней. Например, при  $M=401$  в базисе плоских волн получено 330 торсионных уровней, тогда как в базисе функций Матъе при  $q=1$  получено 361 торсионных уровня. Используя приведенные линейные зависимости, получаем, что для вычисления 330 торсионных уровней, размер базиса функций Матъе при  $q=1$  составит примерно 370 базисных функций. Тогда, в первом случае получаем матрицу гамильтониана из  $401^2=160801$  элементов, а во втором  $370^2=136900$ , что в 1.17 раза больше.

Проведем оценку для сравнения эффективности использования базиса плоских волн и функций Матъе при  $q=1$ . Как правило, для нахождения статистической суммы необходимо достоверно вычислить не менее  $n=100$  уровней. При этом размеры базисов плоских волн и функций Матъе будут примерно  $M_1=147$  и  $M_2=132$ , а размеры матриц гамильтониана  $147^2=21609$  и  $132^2=17424$  элементов соответственно. В базисе плоских волн для формирования матрицы гамильтониана придется дополнительно, по сравнению с базисом функций Матъе, вычислить около 4000 комплекснозначных элементов. Вместе с этим, для нахождения энергий торсионных уровней потребуется проводить процедуру вычисления собственных значений и собственных векторов матрицы гамильтониана. Как правило, это реализуется QR-алгоритмом [73], сложность которого зависит кубически от количества строк/столбцов. В приводимом примере для этого придется выполнить примерно в 1,38 раза больше операций. Очевидно также,

что QR-алгоритм матрицы большего размера потребует также и значительно больше объемов памяти.

В представленной работе рассмотрен случай одномерного торсионного уравнения Шрёдингера. Торсионный потенциал в двумерном случае представляет собой зависимость от двух торсионных углов. В этом случае получают набор матриц гамильтониана, каждая из которых получена для текущего «среза» поверхности торсионного потенциала при фиксации одного из торсионных углов. Как правило, получают не менее 10 таких сечений поверхности торсионного потенциала. Понятно, что в этом случае использование базиса функций Матье приводит к увеличению эффективности на порядок и более.

## **4.2. ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ $\text{FC}^*\text{H}-(\text{C})$ В РАДИКАЛЕ $\text{FC}^*\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$**

### **4.2.1. Энергии торсионных переходов**

Как и в предыдущем разделе, расчет потенциальной кривой функции внутреннего вращения был выполнен с применением программы GAUSSIAN 03 [17]. Полученные в результате этого точки были аппроксимированы тригонометрическим рядами (1.5) и (1.11). На рис. 4.4 и 4.5 приведены указанные аппроксимации функций  $V(\varphi)$  и  $F(\varphi)$  соответственно.

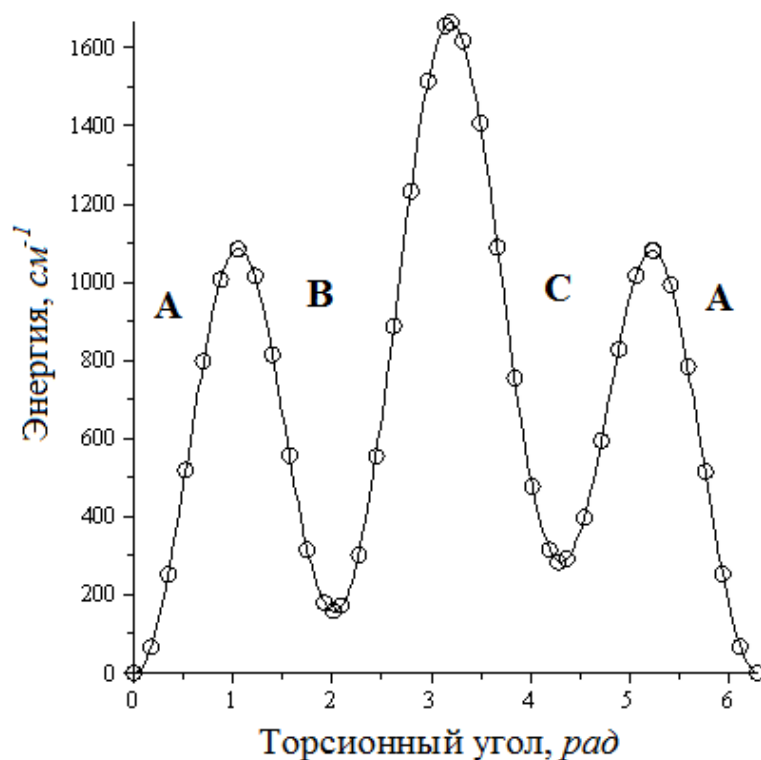


Рис. 4.4. Аппроксимация потенциальной функции внутреннего вращения  $V(\varphi)$  волчка  $\text{FC}\cdot\text{H}(\text{C})$  в радикале  $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$ . Для конформационных состояний введены обозначения А, В, С, соответствующие трем потенциальным ямам.

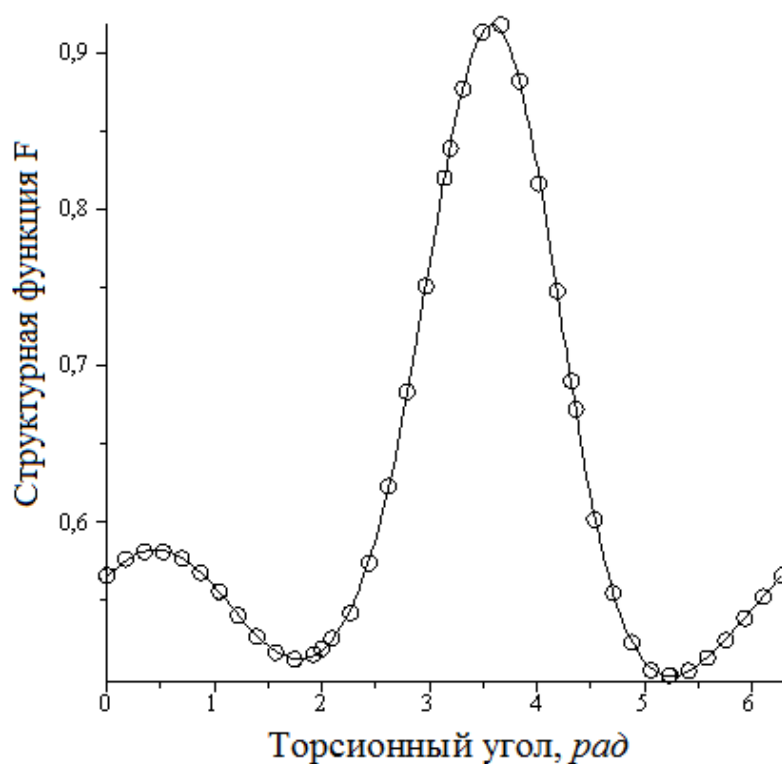


Рис. 4.5. Аппроксимация структурной функции внутреннего вращения  $F(\varphi)$  волчка  $\text{FC}\cdot\text{H}(\text{C})$  в радикале  $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$



Значения энергий переходов между уровнями, лежащими в соответствующих ямах вычислены в различных базисах (ПВ и ФМ при различных  $q$ ). В таблице 4.2 приведены значения энергий переходов между уровнями в яме В. Как и в предыдущем разделе, значения вероятности нахождения в состоянии А (соответствующем диапазоне торсионного угла), полученные из (1.83) в базисе ФМ, близки к единице.

Таблица 4.2.

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов волчка  $\text{FC}^*\text{H}-(\text{C})$  в радикале  $\text{FC}^*\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7$  между основным и начальными уровнями в разных базисах.

Переход	Базис ПВ	Базис ФМ $q=1$	Базис ФМ $q=2$	Базис ФМ $q=3$
1→0	70.3	73.3	73.2	73.2
2→0	139.3	145.1	145.2	145.2
4→0	207.2	216.3	216.2	216.2
2→1	69.0	71.8	72.0	72.0
4→1	136.9	143.0	143.0	143.0
4→2	67.9	71.2	71.0	71.0

Анализ полученных значений энергий переходов позволяет сделать следующие выводы. Все величины в таблице 4.2 полученные в базисах ФМ при трех значениях параметра  $q=1$ ,  $q=2$ ,  $q=3$ , достаточно близки друг к другу и к результатам вычислений в базисе плоских волн. Это свидетельствует о вычислительной устойчивости метода, которая также наблюдается и в результатах главы 2 и раздела 4.1.

#### 4.2.2. Вариационный предел вычисления торсионных уровней как показатель эффективности базисов функций Матье и плоских волн вращения волчка $FC^*H-(C)$ в радикале $FC^*H-C_3H_7$

По аналогии с разделом 4.1.2 были проведены расчеты по исследованию достижения вариационного предела вычисления торсионных уровней вращения волчка  $FC^*H-(C)$  в радикале  $FC^*H-C_3H_7$  в различных базисах. На рис. 4.6 приведена полученная зависимость числа уровней  $m_{max}$ , достигших вариационного предела, от количества базисных функций  $M$  в различных базисах.

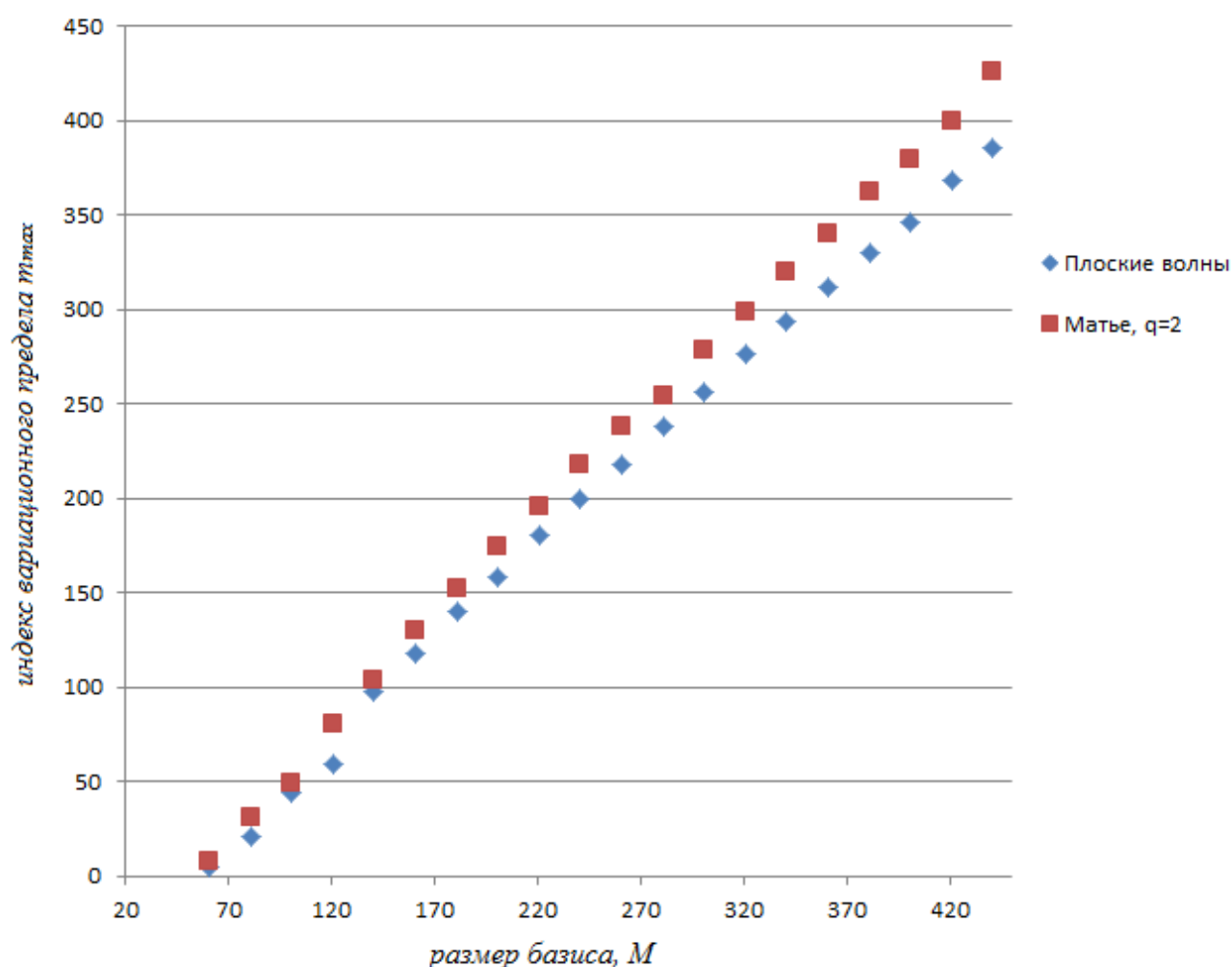


Рис. 4.6. Зависимость индекса  $m_{max}$  наибольшего уровня, достигающего вариационного предела, от размера базиса  $M$  при  $\varepsilon = 0.1 \text{ см}^{-1}$  и  $k = 10$  для торсионных уровней волчка  $FC^*H-(C)$  в радикале  $FC^*H-C_3H_7$ , вычисленных в базисах плоских волн и функций Матье при различных значения параметра  $q$ .

Несмотря на близкие значения угловых коэффициентов линейных аппроксимаций, их разница несколько больше, чем в разделе 4.1.2, а значит, использование базиса функций Матье в данном случае еще более эффективно. Приведем примеры и оценки, аналогично тому, как это сделано в разделе 4.1.2. Так при  $M=401$  в базисе плоских волн получено 346 торсионных уровней, тогда как в базисе функций Матье при  $q=2$  получено 380 торсионных уровней. Для получения 346 торсионных уровней в базисе функций Матье достаточно примерно 367 базисных функций. Тогда, в базисе плоских волн получаем матрицу гамильтониана размером  $401^2=160801$  элементов, а для базиса функций Матье  $367^2=134689$ , что почти в 1.2 раза больше.

Приведем оценки сравнения эффективности базисов для гарантированного вычисления  $n=100$  торсионных уровней. Тогда, размеры базисов плоских волн и функций Матье будут  $M_1=149$  и  $M_2=139$  соответственно. Размеры матриц гамильтониана будут  $149^2=22201$  и  $139^2=19321$ , а значит для базиса плоских волн придется вычислить примерно на 2800 элементов больше, чем при использовании базиса функций Матье. Отношение количества операций при реализации QR-алгоритма [73] составит 1.24 в пользу базиса функций Матье.

Важно отметить, что в отличии от примеров из предыдущего раздела, при увеличении количества вычисляемых торсионных уровней, эффективность базиса функций Матье увеличивается. Следует ожидать, что прирост эффективности использования базиса функций Матье в многомерном случае внутреннего вращения в молекулах со сложным внутренним строением, где необходимо учитывать несколько торсионных углов, будет еще значительнее.

### 4.3. ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИЙ ПЕРЕХОДОВ В БАЗИСЕ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ

В качестве примеров применения базиса функций Матье было рассмотрено внутреннее вращение в молекулах 1-монофторалканов и в радикалах  $\text{FC}\cdot\text{H}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . Величины энергий переходов между уровнями вычислены с учетом вероятности распределения по потенциальным ямам. Ниже, в таблицах, показаны результаты расчетов в базисах функций Матье при различных значениях параметра  $q$ .

Таблица 4.3

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) основных торсионных переходов для молекул монофторалканов, вычисленная в базисах функций Матье при различных  $q$

Вращение	$\Phi\text{M } q=1$	$\Phi\text{M } q=5$	$\Phi\text{M } q=10$
волчок $\text{FCH}_2\text{CH}_2$ - 1- монофторалкана $\text{FC}_2\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_7$	82,6	82,3	82,3
волчок $\text{FCH}_2\text{CH}_2$ - 1-монофторалкана $\text{FC}_2\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$	66,5	66,2	66,2

Таблица 4.4

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при вращении волчка  $\text{FCH}_2$  в молекуле монофторалкана  $\text{FCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$  в базисах функций Матье при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам.

Переход	Базис $\Phi\text{M } q=1$	Базис $\Phi\text{M } q=5$	Базис $\Phi\text{M } q=10$
1 trans $\rightarrow$ 0 trans	121.9	121.9	121.9
2 trans $\rightarrow$ 0 trans	240.5	240.5	240.5
3 trans $\rightarrow$ 0 trans	355.4	355.4	355.4
4 trans $\rightarrow$ 0 trans	466.5	466.5	466.5
5 trans $\rightarrow$ 0 trans	573.1	573.1	573.1

Таблица 4.5

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при вращении волчка  $\text{FCH}_2$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$  в базисах функций Матье при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам для *gauche*-конформаций

<i>Переход</i>	<i>Базис ФМ <math>q=1</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=5</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=10</math></i>
1 gauche→0 gauche	145,1	145,1	145,1
2 gauche→1 gauche	140,8	140,8	140,8
3 gauche→2 gauche	136,3	136,3	136,3
4 gauche→3 gauche	131,2	131,2	131,2
5 gauche→4 gauche	125,6	125,6	125,6

Таблица 4.6

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при вращении волчка  $\text{FCH}_2$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{CH}_3$  в базисах функций Матье при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам.

<i>Переход</i>	<i>Базис ФМ <math>q=1</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=5</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=10</math></i>
1 trans → 0 trans	111,1	111,1	111,1
2 trans → 0 trans	219	219	219
3 trans → 0 trans	323,6	323,6	323,6
4 trans → 0 trans	424,6	424,6	424,6

Таблица 4.7

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при вращении волчка  $\text{FCH}_2$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{CH}_3$  в базисах функций Матье при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам для *gauche*-конформаций.

<i>Переход</i>	<i>Базис ФМ <math>q=1</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=5</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=10</math></i>
1 gauche→0 gauche	134,3	134,3	134,3
2 gauche→1 gauche	130,5	130,5	130,5
3 gauche→2 gauche	126,3	126,3	126,3
4 gauche→3 gauche	121,9	121,9	121,9

Таблица 4.8

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при вращении волчка  $\text{FCH}_2$  в молекуле монофторалкана  $\text{FCH}_2-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  в базисах функций Матъе при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам.

Переход	Базис ФМ $q=1$	Базис ФМ $q=5$	Базис ФМ $q=10$
1 trans $\rightarrow$ 0 trans	93,7	93,7	93,7
2 trans $\rightarrow$ 0 trans	185,4	185,4	185,4
3 trans $\rightarrow$ 0 trans	274,8	274,8	274,8
4 trans $\rightarrow$ 0 trans	361,9	361,9	361,9

Таблица 4.9

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при вращении волчка  $\text{FCH}_2$  в молекуле монофторалкана  $\text{FCH}_2-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  в базисах функций Матъе при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам *gauche*-конформаций.

Переход	Базис ФМ $q=1$	Базис ФМ $q=5$	Базис ФМ $q=10$
1 gauche $\rightarrow$ 0 gauche	114,2	114,2	114,2
2 gauche $\rightarrow$ 1 gauche	111,6	111,6	111,6
3 gauche $\rightarrow$ 2 gauche	108,8	108,8	108,8
4 gauche $\rightarrow$ 3 gauche	105,8	105,8	105,8

Таблица 4.10

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при вращении волчка  $\text{FCH}_2$  в молекуле монофторалкана  $\text{FCH}_2-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  в базисах функций Матъе при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам.

Переход	Базис ФМ $q=1$	Базис ФМ $q=5$	Базис ФМ $q=10$
1 trans $\rightarrow$ 0 trans	81,7	81,7	81,7
2 trans $\rightarrow$ 1 trans	81,7	81,7	81,7
1 gauche $\rightarrow$ 0 gauche	98,4	98,4	98,4

Таблица 4.11

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при внутреннем вращении вокруг третьей от фтора связи С-С в молекуле монофторалкана  $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{CH}_3$  в базисах функций Матъе при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам.

<i>Переход</i>	<i>Базис ФМ <math>q=1</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=5</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=10</math></i>
1→0	100.3	100.3	100.3
2→0	198.2	198.3	198.3
4→0	293.8	293.8	293.8
7→0	386.7	386.7	386.7
10→0	476.9	476.9	476.9

Таблица 4.12

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при внутреннем вращении вокруг третьей от фтора связи С-С в молекуле монофторалкана  $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$  в базисах функций Матъе при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам.

<i>Переход</i>	<i>Базис ФМ <math>q=1</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=5</math></i>	<i>Базис ФМ <math>q=10</math></i>
1→0	88.1	88.1	88.1
2→0	174.5	174.6	174.6
3→0	259.3	259.3	259.3
6→0	342.3	342.3	342.3
8→0	423.2	423.2	423.2
11→0	502.0	502.0	502,0

Таблица 4.13

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при внутреннем вращении вокруг третьей от фтора связи С-С в радикале  $\text{FC}\cdot\text{H}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  в базисах функций Матье при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам.

Переход	Базис $\Phi M q=1$	Базис $\Phi M q=5$	Базис $\Phi M q=10$
1 $\rightarrow$ 0	91.4	91.3	91.3
2 $\rightarrow$ 0	180.4	180.3	180.3
3 $\rightarrow$ 0	267.7	267.6	267.6
6 $\rightarrow$ 0	353.4	353.3	353.3
9 $\rightarrow$ 0	437.2	437.1	437.1

Таблица 4.14

Энергии ( $\text{см}^{-1}$ ) торсионных переходов при внутреннем вращении вокруг третьей от фтора связи С-С в радикале  $\text{FC}\cdot\text{H}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  в базисах функций Матье при различных  $q$  с учетом распределения по потенциальным ямам

Переход	Базис $\Phi M q=1$	Базис $\Phi M q=5$	Базис $\Phi M q=10$
1 $\rightarrow$ 0	92.4	92.4	92.4
2 $\rightarrow$ 0	182.6	182.6	182.6
3 $\rightarrow$ 0	271.7	271.7	271.7
6 $\rightarrow$ 0	359.9	351.7	351.7

Близкие результаты энергий переходов при различных  $q$  в базисах функций Матье, как и в предыдущих разделах, указывают на вычислительную устойчивость при различных значениях параметра  $q$  предложенной методики функций Матье.



## ГЛАВА 5. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ В ЗАДАЧАХ КОНФОРМАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Проведение конформационного анализа химическими экспериментальными методами – задача трудоемкая, а зачастую невозможная. Основные трудности заключаются в проблеме разделения одинаковых по химическому составу, но разных по внутреннему строению конформеров внутреннего вращения. Именно поэтому актуально совершенствование теоретических методов конформационного анализа. В текущей главе на примерах конкретных молекул показано применение методики базиса функций Матье, разработанной в настоящей работе.

### 5.1. ПРИМЕРЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В разделе 1.4.3 приведены основные выражения для определения энергий конформационных превращений. В качестве иллюстрации использования результатов вычисления уровней энергии и торсионных состояний в базисе ФМ, рассмотрим тепловой эффект (1.90) на примерах молекул из главы 4 с несимметричным потенциалом внутреннего вращения. В таблице 5.1 приведены значения теплового эффекта, вычисленные из (1.90) в ФМ для волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$  молекул 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$  и волчка  $\text{FC}^*\text{H-CH}_2$  в радикале  $\text{FC}^*\text{H-C}_3\text{H}_7$ . При вычислениях учитывалось распределение уровней по ямам (конформациям), полученное из (1.83). Как и указано в 1.4.3 для вычисления теплового эффекта необходимо было определить вероятности состояний нижних уровней и их вероятность нахождения в соответствующих потенциальных ямах.

Таблица 5.1

Тепловой эффект (в  $\text{см}^{-1}$  и  $\text{кДж/моль}$ ) для волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$  молекул 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$  и волчка  $\text{FC}^*\text{H-CH}_2$  в радикале  $\text{FC}^*\text{H-C}_3\text{H}_7$ , вычисленные в базе ФМ при  $q=1$ .

$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$		
Переход 0→4 (A→B)	Переход 0→7 (A→C)	Переход 4→7 (B→C)
269.9 $\text{см}^{-1}$ (3.19 $\text{кДж/моль}$ )	432.6 $\text{см}^{-1}$ (5.11 $\text{кДж/моль}$ )	162.7 $\text{см}^{-1}$ (1.92 $\text{кДж/моль}$ )
$\text{FC}^*\text{H-C}_3\text{H}_7$		
Переход 0→3 (A→B)	Переход 0→6 (A→C)	Переход 3→6 (B→C)
169.3 $\text{см}^{-1}$ (2 $\text{кДж/моль}$ )	266.8 $\text{см}^{-1}$ (3.15 $\text{кДж/моль}$ )	97.5 $\text{см}^{-1}$ (1.15 $\text{кДж/моль}$ )

Так при рассмотрении внутреннего вращения волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$  в соединении  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$  нижними уровнями в ямах А, В, С являются 0, 7, 4. А для волчка  $\text{FC}^*\text{H-CH}_2$  в радикале  $\text{FC}^*\text{H-C}_3\text{H}_7$  – 0, 6, 3. Отсутствие информации о распределении торсионных состояний по потенциальным ямам (1.83) не позволило бы получить приведенные в таблице 5.1 результаты.

## 5.2. ПРИМЕР РАСЧЕТА МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ МАТЬЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОРСИОННЫХ СОСТОЯНИЙ, МОЛЬНЫХ ДОЛЕЙ И ВКЛАДА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Внутреннее вращение волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ , разобранные в разделе 4.1, приводит к возникновению трех конформационных состояний. На рис. 4.1 они обозначены А, В, С и соотнесены по трем потенциальным ямам. На рис. 5.1 приведены схематичные изображения для указанных трех конформеров.

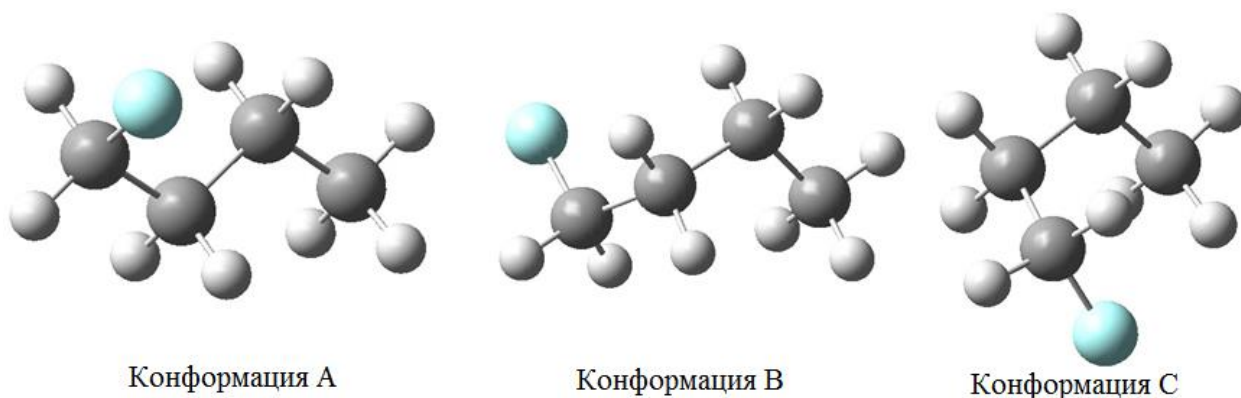


Рис. 5.1. Молекулярные графы вращательных конформеров, соотнесенные по потенциальным ямам А, В, С для волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-(C)}$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$

Отсутствие симметрии у потенциальной функции внутреннего вращения рассматриваемого волчка и разные высоты потенциальных барьеров дает основания предположить о неравномерном распределении мольных долей конформеров. Все вышеприведенные соображения применимы также и к волчку  $\text{FC}^*\text{H}$  радикала  $\text{FC}^*\text{H-C}_3\text{H}_7$ .

Для найденных в базисе ФМ торсионных состояний и их энергий, используя полученные выше результаты (1.83) и (1.86), были получены вероятности состояний в диапазонах, соответствующим трем конформационным состояниям А, В, С (обозначения конформационных состояний приведены на рис. 4.1). Это позволило найти мольные доли конформеров с помощью (1.88). Полученные результаты для разных температур сведены в таблицу 5.2.

Таблица 5.2

Вычисленные в базисе ФМ мольные доли конформеров внутреннего вращения для волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$  и волчке радикала  $\text{FC}\cdot\text{H-C}_3\text{H}_7$ , соотнесенные по потенциальным ямам. Параметр базиса ФМ  $q=5$  и  $q=3$  соответственно.

T, K	Яма А		Яма В		Яма С	
	$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{FC}\cdot\text{H-C}_3\text{H}_7$	$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{FC}\cdot\text{H-C}_3\text{H}_7$	$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{FC}\cdot\text{H-C}_3\text{H}_7$
100	0.9738	0,8893	0.0243	0,0602	0.0018	0,0506
200	0.8184	0,6690	0.1458	0,1719	0.0358	0,1592
298.15	0.6852	0,5585	0.2319	0,2244	0.0829	0,2171
300	0.6832	0,5571	0.2331	0,2250	0.0837	0,2179
400	0.6012	0,5006	0.2790	0,2507	0.1197	0,2487
500	0.5516	0,4687	0.3041	0,2648	0.1442	0,2665
600	0.5198	0,4487	0.3191	0,2734	0.1611	0,2780
700	0.4982	0,4352	0.3286	0,2790	0.1732	0,2858
800	0.4827	0,4256	0.3351	0,2830	0.1821	0,2915
900	0.4712	0,4184	0.3398	0,2859	0.1890	0,2957
1000	0.4623	0,4128	0.3433	0,2881	0.1944	0,2991
1100	0.4552	0,4084	0.3460	0,2898	0.1988	0,3017
1200	0.4495	0,4048	0.3481	0,2912	0.2024	0,3039
1300	0.4448	0,4019	0.3498	0,2924	0.2054	0,3057
1400	0.4408	0,3994	0.3513	0,2933	0.2079	0,3073
1500	0.4375	0,3973	0.3524	0,2942	0.2101	0,3086

Из результатов, представленных в таблице 5.2 видно, что в приведенных примерах наибольшую концентрацию имеет конформер, относящийся к яме А, где расположен глобальный потенциальный минимум. Особенно это характерно для сравнительно невысоких температур, включая 298.15 К. При повышении температуры концентрации двух других конформеров начинают увеличиваться, но по-прежнему, молекул вращательной конформации А (см. рис. 5.1 для молекулы 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ ) остается большинство.

Неравномерное распределение амплитуды вероятности по вращательным гош-конформациям, приводит к различию в значениях статистических сумм, а значит и к различию во вкладах в термодинамические свойства. Используя известные соотношения статистической физики из

раздела 1.4.4, были вычислены значения для ряда термодинамических величин. Основные результаты сведены в таблицах 5.3-5.5.

Таблица 5.3

Вычисленный в базисе ФМ вклад внутреннего вращения в энтальпию  $H_{вр}$  (кДж/моль) для вращательных конформеров волчка  $FC_2H_4-(C)$  в молекуле монофторалкана  $FC_2H_4-C_2H_5$  и волчке радикала  $FC\cdot H-C_3H_7$ . Параметр базиса ФМ  $q=5$  и  $q=3$  соответственно.

Т, К	Яма А		Яма В		Яма С		Общий вклад	
	$FC_2H_4-C_2H_5$	$FC\cdot H-C_3H_7$	$FC_2H_4-C_2H_5$	$FC\cdot H-C_3H_7$	$FC_2H_4-C_2H_5$	$FC\cdot H-C_3H_7$	$FC_2H_4-C_2H_5$	$FC\cdot H-C_3H_7$
100	1,1	0,9	4,2	3,1	6,2	3,2	1,1	1,1
200	2,4	1,6	5,0	3,9	6,9	4,1	2,4	2,4
298.15	3,6	2,3	5,6	4,5	7,5	4,7	3,6	3,3
300	3,6	2,3	5,6	4,5	7,5	4,7	3,6	3,4
400	4,5	2,8	6,1	4,9	7,8	5,1	4,5	3,9
500	5,1	3,2	6,4	5,1	8,0	5,4	5,1	4,3
600	5,5	3,5	6,6	5,3	8,1	5,6	5,5	4,6
700	5,8	3,7	6,8	5,5	8,3	5,7	5,8	4,8
800	6,1	3,9	6,9	5,6	8,3	5,8	6,1	5,0
900	6,2	4,0	7,3	5,6	8,4	5,9	6,2	5,1
1000	6,4	4,2	7,1	5,7	8,4	6,0	6,4	5,2
1100	6,5	4,3	7,2	5,8	8,5	6,0	6,5	5,3
1200	6,6	4,3	7,3	5,8	8,3	6,1	6,6	5,3
1300	6,7	4,4	7,3	5,8	8,6	6,1	6,7	5,4
1400	6,8	4,5	7,3	5,8	8,6	6,1	6,8	5,4
1500	6,8	4,5	7,4	5,9	8,6	6,2	6,8	5,5

Отметим, что в большом количестве работ по расчету термодинамических функций органических соединений, вклад внутреннего вращения рассчитывают в гармоническом приближении в пакете Gaussian [74-

77], либо вводят эмпирические поправки, корректирующие соответствующие значения [78].

Таблица 5.4

Вычисленный в базисе ФМ вклад внутреннего вращения в энергию Гиббса  $G_{вн\ вр}$  (равна вращательному вкладу в свободную энергию Гельмгольца  $F_{вн\ вр}$ ) (кДж/моль) *g<sub>0</sub>*-конформеров волчка  $FC_2H_4-(C)$  в молекуле 1-монофторалкана  $FC_2H_4-C_2H_5$  и волчка  $FC\cdot H-(C)$  радикала  $FC\cdot H-C_3H_7$ . Параметр базиса ФМ  $q=5$  и  $q=3$  соответственно.

Т, К	Яма А		Яма В		Яма С		Общий вклад	
	$FC_2H_4-C_2H_5$	$FC\cdot H-C_3H_7$	$FC_2H_4-C_2H_5$	$FC\cdot H-C_3H_7$	$FC_2H_4-C_2H_5$	$FC\cdot H-C_3H_7$	$FC_2H_4-C_2H_5$	$FC\cdot H-C_3H_7$
100	0,3	0.1	3,4	2.3	5,5	2.5	0,3	-7.9
200	-0,7	-1.0	2,2	1.2	4,5	1.4	-1,0	-1.7
298.15	-2,0	-2.5	0,7	-0.2	3,2	-0.1	-2,9	-3.9
300	-2,0	-2.5	0,7	-0.3	3,2	-0.2	-3,0	-4.0
400	-3,6	-4.2	-1,1	-1.9	1,7	-1.9	-5,3	-6.5
500	-5,4	-6.0	-2,9	-3.7	0,2	-3.7	-7,9	-9.2
600	-7,2	-7.9	-4,8	-5.4	-1,4	-5.5	-10,5	-11.9
700	-9,2	-9.8	-6,7	-7.2	-3,0	-7.4	-13,2	-14.7
800	-11,1	-11.8	-8,7	-9.1	-4,6	-9.3	-15,9	-17.5
900	-13,1	-13.8	-10,6	-10.9	-6,3	-11.2	-18,7	-20.3
1000	-15,1	-15.7	-12,6	-12.7	-7,9	-13.1	-21,5	-23.4
1100	-17,1	-17.8	-14,6	-14.6	-9,5	-15.0	-24,3	-26.0
1200	-19,1	-19.7	-16,6	16.4	-11,2	-16.9	-27,1	-28.8
1300	-21,2	-21.7	-18,6	-18.3	-12,8	18.8	-30,0	-31.7
1400	-23,2	-23.8	-20,1	-20.2	-14,5	-20.7	-32,8	-34.5
1500	-25,3	-25.8	-22,6	-22.0	-16,1	-22.6	-35,6	-37.4

Таблица 5.5

Вычисленный в базисе ФМ вклад внутреннего вращения в теплоемкость  $C_{p, \text{вр}}$  ( $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) *gou*-конформеров волчка  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-}(C)$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$  и волчка  $\text{FC}\cdot\text{H}\text{-}(C)$  радикала  $\text{FC}\cdot\text{H}\text{-C}_3\text{H}_7$ . Параметр базиса ФМ  $q=5$  и  $q=3$  соответственно.

T, K	Яма А		Яма В		Яма С		Общий вклад	
	$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{FC}\cdot\text{H}\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{FC}\cdot\text{H}\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{FC}\cdot\text{H}\text{-C}_3\text{H}_7$	$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	$\text{FC}\cdot\text{H}\text{-C}_3\text{H}_7$
100	7,2	7.3	8,0	9.4	8,4	11.4	10,8	13.4
200	7,7	7.2	7,3	7.3	6,6	7.7	13,9	11.2
298.15	7,1	5.9	5,3	4.7	4,1	4.8	10,5	7.4
300	7,0	5.9	5,2	4.7	4,1	4.8	10,5	7.3
400	5,7	4.5	3,7	3.1	2,5	3.1	7,1	4.8
500	4,5	3.3	2,6	2.1	1,7	2.2	4,9	3.3
600	3,5	2.5	1,9	1.5	1,2	1.6	3,5	2.3
700	2,8	1.9	1,5	1.2	0,9	1.2	2,6	1.7
800	2,2	1.5	1,2	0.9	0,7	0.9	2,0	1.4
900	1,8	1.3	0,9	0.7	0,6	0.7	1,6	1.1
1000	1,5	1.0	0,8	0.6	0,5	0.6	1,3	0.9
1100	1,3	0.9	0,6	0.5	0,4	0.5	1,1	0.7
1200	1,0	0.7	0,5	0.4	0,3	0.4	0,9	0.6
1300	0,9	0.6	0,5	0.4	0,3	0.4	0,7	0.5
1400	0,8	0.5	0,4	0.3	0,2	0.3	0,6	0.4
1500	0,7	0.5	0,4	0.3	0,2	0.3	0,6	0.4

Из соотношений, приведенных в разделе 1.4.4 видно, что основой для вычисления термодинамических вкладов является статистическая сумма. Очевидно, что вклад высоковозбужденных состояний  $E_n$  в величину статистической суммы при нормальных температурах невелик. Из таблиц 5.3-5.5 видно, что в широком диапазоне температур основной вклад в значения термодинамических функций вносит вращательный конформер Б. Например, на величину общей энтальпии соединения в диапазоне 100 К – 1500 К в случае

волчка в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ , наличие вращательных конформеров А и В вообще не сказывается.

### 5.3. РОЛЬ ПЛОТНОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ПРИ РАСЧЕТАХ ЭНЕРГИЙ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

В данном разделе на примере расчетов энергий конформационных переходов в молекуле  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ . показано, что наряду с выявлением первого уровня над потенциальным барьером, также необходимо рассматривать вероятность состояния данного уровня для обоих конформеров, где осуществляется переход.

Учитывать вероятность той или иной конформации для заданного торсионного состояния необходимо при вычислении энергии активации, которая, строго говоря, не равна высоте барьера, а также определяется [50] из (1.89) как разница между уровнями (основным в данной потенциальной яме и первым над барьером). Классически, для хода реакции необходима энергия, не менее разности (1.89). Однако, простое превышение точки «перевала» для определения значения  $E_{act}$  (т.е. точки локального максимума между двумя потенциальными ямами) в (1.89) недостаточно. Необходима также локализация состояния (вероятность состояния в соответствующих потенциальных ямах) с энергией  $E_n$  между двумя конформациями. В качестве примера рассмотрим переход для конформаций  $B \rightarrow A$  в молекуле 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$ .



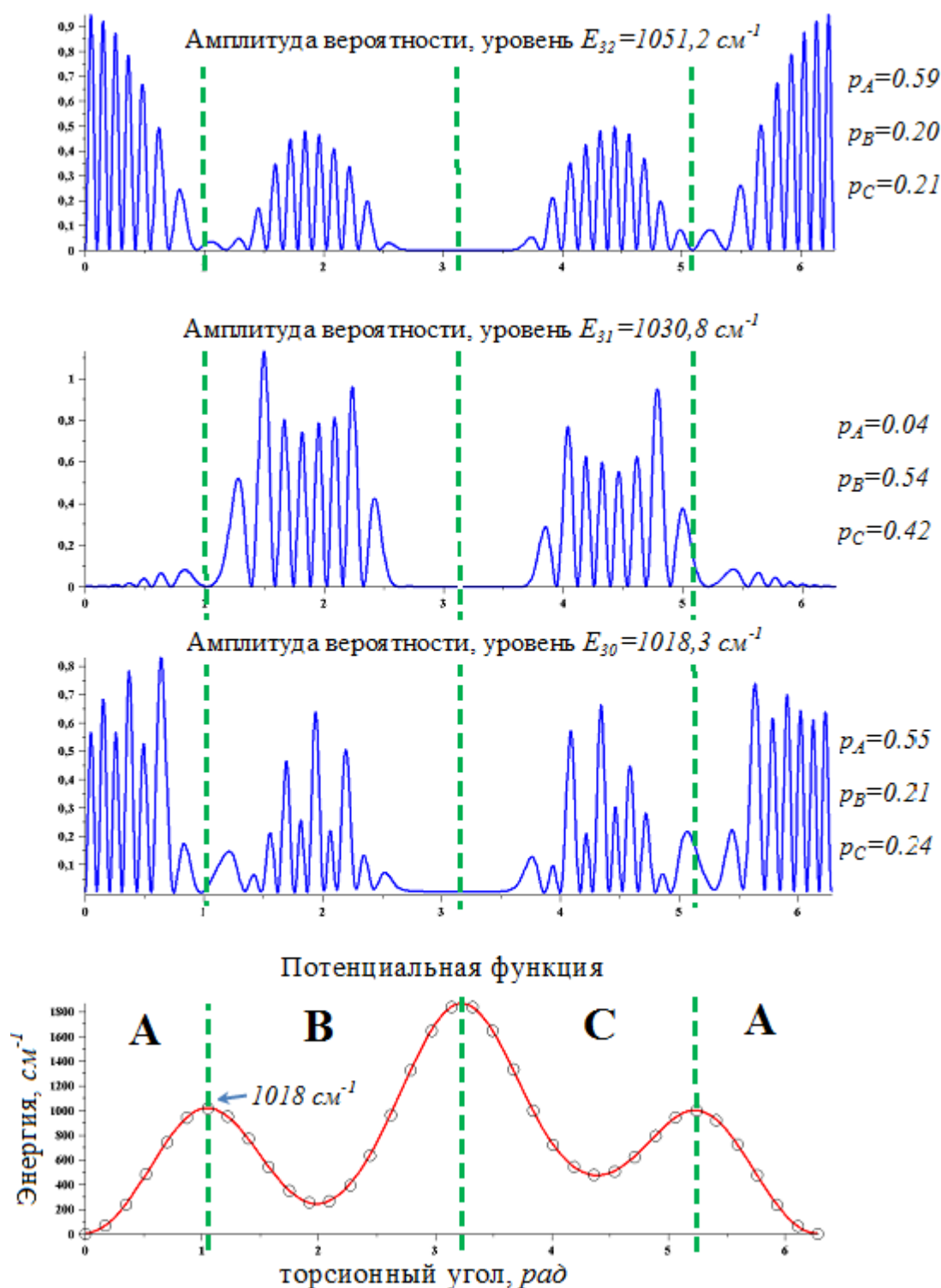


Рис. 5.2. Преодоление потенциального барьера при конформационном переходе В→А с учетом локализации торсионных состояний. Амплитуда вероятности получена в базисе функций Матье при значении параметра  $q=5$ .

Торсионный уровень с энергией  $E_{30}=1018.3 \text{ см}^{-1}$  является минимальным значением, лежащим выше потенциального барьера (локального максимума – точки перевала на срезе ППЭ)  $1018 \text{ см}^{-1}$  при конформационном переходе  $A \rightarrow B$ . Превышающее значение точки локального максимума уровня  $E_{30}=1018.3 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_{31}=1030,8 \text{ см}^{-1}$ ,  $E_{32}=1051,2 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие торсионные состояния и плотности вероятности были получены в базисе ФМ при значении параметра  $q=5$ . Основные результаты проиллюстрированы на рис. 5.2. Из значений энергий следует, что требуемый для перехода уровень может начинаться с  $E_{30}$ . Однако, уровень  $E_{30}=1018.3 \text{ см}^{-1}$  незначительно ( $\approx 0.3\%$  от значения  $E_{30}$ ) находится выше точки локального максимума, превышая её энергию лишь на  $0.3 \text{ см}^{-1}$ , что находится в рамках реальной погрешности и не может являться «гарантией» осуществления конформационного перехода. Следующий уровень  $E_{31}$  обеспечивает достаточное превышение точки «перевала», однако не удовлетворяет условию локализации торсионных состояний. На рис. 5.2, приведены вероятности локализаций 31-го уровня в соответствующих потенциальных ямах. Видно, что для  $E_{31}$  вероятность нахождения в конформации А составляет лишь  $p_A=0.04$ , тогда как вероятности конформаций В и С на порядок выше и составляют  $p_B=0.54$  и  $p_C=0.42$ . Это означает, что переход с уровня из ямы А (конформации А) на уровень с энергией  $E_{31}$  имеет достаточно низкую вероятность. То есть, реализацию такого перехода затрудняет чрезвычайно малая концентрация конформера А в состоянии с уровнем  $E_{31}$ . Это означает, даже в случае реализации конформационного перехода через уровень  $E_{31}$ , концентрация продуктов чрезвычайно (в данном случае, пренебрежимо) мала. Следующий уровень, с энергией  $E_{32}$ , удовлетворяет вышеперечисленным условиям для энергии реагирующей молекулы при реализации мономолекулярной реакции конформационного перехода  $A \rightarrow B$ . Значение  $E_{32}=1051.2 \text{ см}^{-1}$  обеспечивает превышение точки «перевала» между конформациями А и В. Вероятность реализации состояния с уровнем  $E_{32}$  для конформации А составляет  $p_A=0.59$ , что делает возможным

переход с уровня из ямы А на уровень  $E_{32}$ . Концентрация конформеров А в диапазоне умеренных температур существенно (на порядки) превосходит концентрацию конформеров В и С, создавая благоприятные условия для переходов с уровней ямы А на уровень  $E_{32}$ .

Суммируя вышесказанное, можно оценить уровень  $E_{32}$  как энергию реагирующей молекулы для мономолекулярной реакции конформационного перехода А→В. Тогда, энергию активации (1.89) можно вычислить как разность между энергиями уровней 0 и 32, что составляет  $1002 \text{ см}^{-1}$  (11,8 кДж/моль). Показанная на приведенном примере особенность реализации конформационного перехода является своего рода «селективностью уровней» с точки зрения вероятности конформационного превращения и демонстрирует необходимость подробного конформационного анализа на основе квантовомеханических расчетов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика позволила применять ФМ в качестве базиса в квантовомеханических расчетах характеристик конформационного анализа и получения термодинамических свойств органических соединений. Данное положение иллюстрирует таблица 6, где приведены задачи, успешно решаемые в рамках метода функций Матъе и находимые таким способом величины.

Таблица 6.

Задачи конформационного анализа, решаемые в рамках метода функций Матъе и рассчитываемые при этом величины

<i>Задачи конформационного анализа</i>	<i>Величины</i>
Определение состояния $\psi_n$ (волновой функции) и соответствующего ему торсионного уровня энергии $E_n$	<ul style="list-style-type: none"><li>• Энергии переходов между уровнями (спектральные линии)</li><li>• Барьеры конформационных превращений</li><li>• Тепловой эффект конформационных превращений</li></ul>
Локализация состояний по конформерам (распределение уровней по потенциальным ямам)	<ul style="list-style-type: none"><li>• Мольные доли конформеров</li><li>• Энергии активации конформационных превращений</li></ul>
Вращательный вклад в термодинамические величины	<ul style="list-style-type: none"><li>• Энергия Гиббса</li><li>• Энтальпия</li><li>• Теплоемкость</li></ul>

Важным шагом реализации метода функции Матъе при получении аналитического вида элементов матрицы гамильтониана, является аппроксимация потенциальной и структурной функции. При этом, следует отметить, что для реализации методики в качестве входной информации необходимы результаты расчетов вида и числа конформаций, а также

потенциальных и структурных функций, которые могут быть определены в рамках широко известных и реализованных в доступных пакетах прикладных программ (Gaussian, GAMESS).

Полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать следующие **выводы**:

1. Впервые в базисе ФМ получены аналитические соотношения для интегрирования при вычислении элементов матрицы гамильтониана одномерного торсионного уравнения Шрёдингера, что позволяет вычислять торсионные уровни энергии, волновые функции и получаемые из них конформационные и термодинамические характеристики органических соединений.

2. Произведена апробация предложенной методики на основании сравнения рассчитанных в базисе ФМ торсионных переходов с экспериментальными данными для молекул этанола, 2,2,2-трифторэтанола и их дейтерированных аналогов  $C_2H_5OD$ ,  $CF_3CH_2OD$ ,  $CF_3CD_2OH$ ,  $CF_3CD_2OD$ , метакролеина. Хорошее согласие расчетов и данных спектроскопии указывает на адекватность и применимость разработанного в настоящей работе метода. Исследованы возможности применения ФМ для молекул органических соединений различного строения - с симметричными и несимметричными торсионными потенциалами. Приведены расчеты энергий переходов для внутреннего вращения в молекулах монофторалканов  $FC_2H-(CH_2)_nCH_3$ ,  $1 \leq n \leq 4$ , и радикалах  $FC^{\bullet}H-(CH_2)_nCH_3$ ,  $n=2, 3, 4$ .

3. Предложен способ оценки погрешностей для элементов матрицы гамильтониана при численном решении одномерного ТУ в базисе ФМ. Приведенные величины погрешностей указывают на их незначительность для расчета торсионных уровней и состояний в базисе ФМ.

4. В базисе ФМ получены аналитические выражения для распределения торсионных уровней по КВВ, что позволяет производить расчет долей конформеров при различных температурах.

5. Для внутренних вращений в соединениях  $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2)_2\text{CH}_3$  и  $\text{FC}^\bullet\text{H-(CH}_2)_2\text{CH}_3$  соответственно, в базисе ФМ получены следующие величины:

- распределение уровней торсионных энергий по потенциальным ямам
- тепловые эффекты конформационных превращений
- функции состояния  $\psi_n$  и соответствующие им энергии торсионных уровней
- мольные доли конформеров и их зависимость от температуры
- вращательный вклад в термодинамические характеристики конформеров и вещества в целом

С учетом локализации торсионных состояний рассмотрены энергии активации мономолекулярной реакции конформационного превращения.

6. Обосновано использование вариационного предела как меры эффективности выбранного базиса при численном решении одномерного ТУ в матричном виде.

## Список опубликованных по теме диссертации работ

*Статьи в журналах, индексируемых в Web of Science / Scopus*

*и/или входящих в список ВАК*

1. **Котомкин А.В.** Исследование структурной функции внутреннего вращения монофторалканов и их радикалов / А.В Котомкин, **А.Н. Белов**, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Химия. 2021. №4. с. 90-96
2. **Belov, A.N.** Solution of the Schrödinger torsion equation in the basis set of Mathieu functions: verification by numerical experiment / **A.N. Belov**, V.V. Turovtsev, Yu. A. Fedina, Yu.D. Orlov // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. V. 2052. art.№.012004
3. **Belov, A.N.** Measure of basis efficiency at solving the Schrödinger torsion equation. Reaching the variational limit / **A.N. Belov**, V.V. Turovtsev, Yu. A. Fedina, Yu.D. Orlov // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. V. 1658. Issue 1. art.№.012003
4. **Белов, А.Н.** Меры эффективности базиса в задаче внутреннего вращения / **А.Н. Белов**, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. №12. – с. 338-447
5. **Белов, А.Н.** Оценка погрешностей численного решения торсионного уравнения Шрёдингера в базисе функций Матъе / **А.Н. Белов**, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вычислительные технологии. – 2019. №3. – с. 33-43
6. **Белов, А.Н.** Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шрёдингера в комплекснозначном базисе функций Матъе / **А.Н. Белов**, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. т.60. №6. с. 7-12

### ***Регистрация программных продуктов***

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ “Программа поиска собственных значений функций Матъе для квантовомеханических расчетов” №2015661473 от 29.10.2015 Номер и дата поступления заявки: 2015618363 14.09.2015. Автор: Белов Александр Николаевич

### **Статьи в других научных журналах и материалы конференций**

1. **Белов, А.Н.** Оценка погрешности метода функций Матъе при решении торсионного уравнения Шредингера / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, О.И. Коробейничева // Вестник Новгородского Государственного Университета им. Ярослава Мудрого. – 2017. №5. – с. 9-12
2. **Белов, А.Н.** Особенности вычисления функций Матъе произвольных порядков / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Прикладная математика. – 2016. №4. – с. 45-59
3. **Белов, А.Н.** Поиск собственных значений функций Матъе как часть алгоритма численного расчета спектров внутреннего вращения молекул / А.Н. Белов А.Н., Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев, А.Н. Цирулёв // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Прикладная математика. – 2015. №2. – с. 25-34
4. **Белов, А.Н.** Использование базиса функций Матъе для численного решения двумерного торсионного уравнения Шрёдингера / А.Н. Белов, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев // VI Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" Сборник научных трудов. Под ред. Ю. Д. Орлова. 2016, с. 48
5. **Белов, А.Н.** Оценка погрешности метода функций Матъе при решении торсионного уравнения Шрёдингера / А.Н. Белов, О.И. Коробейничева //



Химическая термодинамика и кинетика Сборник докладов Седьмой Международной научной конференции. 2017, Великий Новгород

6. **Белов, А.Н.** Проверка адекватности модели вычисления торсионных состояний в базисе функций Матъе / А.Н. Белов, П.А. Захаров, Ю.Д. Орлов // Химическая термодинамика и кинетика Сборник докладов Седьмой Международной научной конференции. 2017, Великий Новгород с. 36

7. **Белов, А.Н.** Создание программного комплекса по решению торсионного уравнения Шредингера в базисе функций Матъе / А.Н. Белов, П.А. Захаров, В.В. Туровцев // Химическая термодинамика и кинетика сборник научных трудов VIII Международной научной конференции. 2018 Издательство: Тверской государственный университет (Тверь), с. 58-59

8. **Белов, А.Н.** Аппроксимация структурной функции и потенциала внутреннего вращения в действительном базисе функций Матъе / А.Н. Белов // Физико-математическое моделирование систем Материалы XIX Международного семинара. 2018 Издательство: Воронежский государственный технический университет (Воронеж) с. 30-32

9. **Белов, А.Н.** Особенности вычисления интегралов от произведения двух функций Матъе / А.Н. Белов, П.А. Захаров, В.В. Туровцев // Физико-математическое моделирование систем Материалы XIX Международного семинара. 2018 Издательство: Воронежский государственный технический университет (Воронеж), с. 26-29

10. **Белов, А.Н.** Численный эксперимент как часть тестирования метода решения торсионного уравнения Шредингера в базисе функций Матъе / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Девятая международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" Сборник научных трудов. 2019 Издательство: Тверской государственный университет (Тверь), с. 66

11. **Белов, А.Н.** Влияние ортогональности базиса функций Матъе с различным значением параметра на численное решение задачи внутреннего

вращения / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, О.И. Коробейничева // Девятая международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" Сборник научных трудов. 2019 Издательство: Тверской государственный университет (Тверь), с.64-65

12. **Белов, А.Н.** Оценка эффективности базиса при решении торсионного уравнения Шрёдингера / А. Н. Белов, В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов // Химическая термодинамика и кинетика Сборник материалов Десятой Международной научной конференции. Великий Новгород, 2020, Издательство: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород), с. 27-28

13. **Белов, А.Н.** Достижение вариационного предела при решении торсионного уравнения Шрёдингера / А. Н. Белов, В. В. Туровцев, Ю. Д. Орлов // Сборник материалов Десятой Международной научной конференции. Великий Новгород, 2020, Издательство: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого (Великий Новгород), с. 25-27

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Волькенштейн, М.В.** Колебания молекул / М.В. Волькенштейн, Л.А. Грибов, М.А. Ельяшевич, Б.И. Степанов – М.: «Наука», 1972. – 700 с.
2. **Тюлин, В.И.** Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул: (Введение в теорию) / В.И. Тюлин – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 208 с.
3. **Грибов, Л.А.** Колебания молекул / Л.А. Грибов – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 544 с.
4. **Пентин, Ю.А.,** Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков – М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.
5. **Орвилл-Томас, В. Дж.** Внутреннее вращение молекул / под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса – М.: Мир. 1977. – 510 с.
6. **Pitzer, K.S.** Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation I. Rigid Frame with Attached Tops / K.S. Pitzer, W.D. Gwinn // J. Chem. Phys. – 1942. – V. 10. – P. 428-440
7. **Pitzer, K.S.** Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation: II. Unsymmetrical Tops Attached to a Rigid Frame / K.S. Pitzer // J. Chem. Phys. – 1946. – V. 14. – P. 239-243
8. **Kilpatrick, J.E.** Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. III. Compound Rotation / J.E. Kilpatrick, K.S. Pitzer // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17. – P. 1064-1075
9. **Strekalov, M.L.** Energy levels and partition functions of internal rotation: Analytical approximations / M.L. Strekalov // Chemical Physics – 2009. – V. 362. – №1-2. – P. 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 / M.L. Strekalov // J. Math. Chem. – 2010. – V. 47. – №4. – P. 1468-1475

11. **Likar, M.D.** Vibrationally mediated photodissociation of tbutyl hydroperoxide: Vibrational overtone spectroscopy and photodissociation dynamics / M.D. Likar, J.E. Baggott, F.F. Crim // The Journal of Chemical Physics – 1989. – V. 90. – P. 6266-6274

12. **Bitencourt, Ana C. P.** Level distributions. partition functions. and rates of chirality changing processes for the torsional mode around O–O bonds / Ana C. P. Bitencourt, Mirco Ragni, Glauciete S. Maciel, Vincenzo Aquilanti, Frederico V. Prudente // The journal of chemical physics – 2008. – V. 129. – P.154316-1 – 154316-9

13. **Bauder, A.** Theory of rotation and torsion spectra for a semi-rigid model of molecules with an internal rotor of  $C_{2v}$  symmetry. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between / A. Bauder. E. Mathier. R. Meyer. M. Ribeaud // Chemistry and Physics – 1968. – V. 15. – №6. – P. 597-614.

14. **Quade, C.R.** Internal rotation in completely asymmetric molecules. I. A general theory and analysis of the microwave rotation spectrum of  $CH_2DCOH$ ,  $CD_2HCOH$ , and  $CHOOCH_2D$  / C.R. Quade, C.C. Lin // The Journal of Chemical Physics – V. 38. – №2. – P. 540-550

15. **Quade C.R.** Internal rotation in completely asymmetric molecules. III. Theory for molecules with twofold potential barriers / C.R. Quade // The Journal of Chemical Physics – V. 47. – №3. P. 1073-1090

16. **Hunt, R.H.** Internal-rotation in hydrogen peroxide: the far-infrared spectrum and the determination of the hindering potential / Robert A. Hunt, Robert A. Leacock, C. Wilbur Peters, Karl T. Hecht // The Journal of Chemical Physics – V. 42. – №6. – P. 1931-1946

17. Frisch M.J., Trucks G.W. et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1 SMP). Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007

18. **Котомкин, А.В.** Изучение внутреннего вращения в радикалах  $FC^{\bullet}H-C_nH_{2n+1}$  / А.В. Котомкин, Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Казанского технологического университета – 2016. Т. 19. – №2. – с. 20-22
19. **Котомкин, А.В.** Изучение внутреннего вращения в молекулах 1-монофторалконов / А.В. Котомкин. Н.П. Русакова. В.В. Туровцев. Ю.Д. Орлов // Вестник Казанского технологического университета – 2016. – Т. 19. – №18. – с. 5-8
20. **Орлов, М.Ю.** Зависимость расчетных значений длин связей от метода расчета и базиса / М.Ю. Орлов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Башкирского университета – 2008. – Т. 13. – №3. (I). – с. 758-760.
21. **Хемминг, Р.В.** Численные методы для научных работников и инженеров / Р.В. Хемминг. – М., 1972. – 400 с.
22. **Котомкин, А.В.** Исследование структурной функции внутреннего вращения монофторалканов и их радикалов / А.В. Котомкин, А.Н. Белов, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Химия. – 2021. – №4. – с. 90-96
23. **McLachlan, N.W.** Theory and application of Mathieu functions / N. W. McLachlan. – 2-d edition. Oxford University Press. Oxford. – 1951
24. **Абрамовиц, М** Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и таблицами / под ред. М. Абрамовица. И. Стиган. пер. с англ. под ред. В.А. Диткина. Л.Н. Карамзиной – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979. – 832 с.
25. **Янке, Е** Специальные функции (Формулы, графики, таблицы). / Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш. – М., 1964. – 344 с.
26. **Морс, Ф. М.** Методы теоретической физики. Т. 1, 2. / Ф. М. Морс, Г. Фешбах. перев. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит. 1958. 1960.
27. **Cunliffe, A.V.** The analysis of infrared torsional data / A.V. Cunliffe // Journal of molecular structure – 1970. – №6. – P. 9-22

28. **Туровцев, В.В.** Решение одномерного торсионного уравнения Шрёдингера с периодическим потенциалом общего вида / В.В. Туровцев, А.В. Белоцерковский, Ю.Д. Орлов // Оптика и спектроскопия 2014. – Т. 117. – №5. с. 731-733
29. **Durig, J.R.** Torsional vibrations and barriers to internal rotation for ethanol and 2,2,2-trifluoroethanol / J. R. Durig, R. A. Larsen // Journal of Molecular Structure. – 1989. – V. 238, P. 195-222
30. **Kakar, Ramesh K.** Microwave rotational spectrum and internal rotation in gauche ethyl alcohol / Ramesh K. Kakar, C. Richard Quade // J. Chem. Phys. – 1980, V. 72, P. 4300-4307
31. **Lovas, F.J** Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest. XXI. Ethanol ( $C_2H_5OH$ ) and Propionitrile ( $C_2H_5CN$ ) / F. J. Lovas // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1982. –V. 11. – №2. – P. 251-311
32. **Lewis, J. D.** Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation / J. D. Lewis, Thomas B. Malloy, Taina H. Chao, J. Laane // Journal of Molecular Structure. – 1972. – V. 12. – P. 427-449
33. **Lewis, J. D.** Periodic Potential Energy Functions with Sine and Cosine Terms / J. D. Lewis, J. Laane // Journal of molecular spectroscopy. – 1977. – V. 65. – p. 147-154
34. **Allen, Harry C.** Cross Molecular Vib-rotors: The Theory and Interpretation of High Resolution Infra-red Spectra / C. Allen Harry, C. Paul. – Wiley, New York. – 1963. – P. 324
35. **Березман, А.В.** О вычислении собственных значений уравнения Матъе с комплексным параметром / А.В. Березман, В.К. Керимов, С.Л. Скороходов, Г.А. Шадрин // Журнал вычисл. матем. и матем. физ. –1986. – Т.26. – №9. – с. 1350-1361
36. **Белов, А.Н.** Поиск собственных значений функций Матъе как часть алгоритма численного расчета спектров внутреннего вращения молекул / А.Н. Белов, Ю.Д. Орлов, В.В. Туровцев, А.Н. Цирулёв // Вестник Тверского

Государственного Университета. Серия: Прикладная математика. – 2015. – №2. – с. 25-34

37. **Белов, А.Н.** Особенности вычисления функций Матье произвольных порядков / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Вестник Тверского Государственного Университета. Серия: Прикладная математика. – 2016. – №4. – с. 45-59

38. **Хинчин, А.Я.** Цепные дроби / А.Я. Хинчин. – Государственное издательство физико-математической литературы. Москва, 1961. – 112 с.

39. URL: <http://www.maplesoft.com/products/Maple/>

40. **Blanch, G.** Numerical evaluation of continued fractions / G. Blanch // SIAM Review. October. – 1964. – V. 6. – №4. – P. 383-421

41. **Скоробогатько, В.Я.** Теория ветвящихся цепных дробей и её применение в вычислительной математике / В.Я. Скоробогатько – М.: Наука, 1983. – 312 с.

42. **Туровцев, В.В.** Потенциал и матричные элементы гамильтониана внутреннего вращения в молекулах в базисе функций Матье / В.В. Туровцев Ю.Д. Орлов, А.Н. Цирулев // Оптика и спектроскопия. – 2015. – т. 119. – № 2. – с. 199–203

43. **Белов, А.Н.** Аппроксимация структурной функции и потенциала внутреннего вращения в действительном базисе функций Матье / А.Н. Белов // Физико-математическое моделирование систем Материалы XIX Международного семинара. Издательство: Воронежский государственный технический университет (Воронеж). – 2018. – с. 30-32

44. **Белов, А.Н.** Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шрёдингера в комплекснозначном базисе функций Матье / В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60. – №6. – с. 7-12

45. **Двайт, Г. Б.** Таблицы интегралов и другие математические формулы. / Г. Б.Двайт, пер. с англ., под ред. К.А. Семендяева. – М., 1966. – 228 с.

46. **Белов, А.Н.** Особенности вычисления интегралов от произведения двух функций Матье / А.Н. Белов, П.А. Захаров, В.В. Туровцев // Физико-математическое моделирование систем. Материалы XIX Международного семинара. – 2018 Издательство: Воронежский государственный технический университет (Воронеж), – с. 26-29

47. **Белов, А.Н.** Гамильтониан одномерного торсионного уравнения Шрёдингера в комплекснозначном базисе функций Матье / А.Н. Белов, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. т. 60. – №6. – с. 7-12

48. **Соколов, А.А.** Квантовая механика / А.А. Соколов, И.М. Тернов, В.Ч. Жуковский – М.: Наука, 1979. – 528 с.

49. **Туровцев, В.В.** Решение торсионного уравнения Шрёдингера с периодическим потенциалом общего вида. Амплитуда вероятности и плотность вероятности / В.В. Туровцев, М.Ю. Орлов, Ю.Д. Орлов // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – №2. – с. 207-215

50. **Робинсон, П.** Мономолекулярные реакции / П. Робинсон, К. Холбрук, пер. с англ. А.И. Резникова. С.Я. Уманского. под ред. проф. Е.Е. Никитина. – изд-во Мир, 1975. – 380 с.

51. **Кузнецов, Н.М.** Кинетика мономолекулярных реакций / Н.М. Кузнецов. – М.: Наука, 1982. – 224 с.

52. **Эткинс, П.** Физическая химия / П. Эткинс пер. с англ. т. 2. – изд-во Мир, 1980. – 584 с.

53. **Замараев, К.И.** Химическая кинетика. Курс лекций: в 3 ч. / К.И. Замараев – Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2004. – Ч 2. 102 с.

54. **Сталл, Д.** Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971



55. **Хачкурузов, Г.А.** Основы общей и химической термодинамики: Учебное пособие для студентов вузов / Г.А. Хачкурузов – М.: Высш. школа, 1979, – 268 с.
56. **Годнев, И.Н.** Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным / И.Н. Годнев – М.: Гостехтеориздат, 1956. – 420 с.
57. **Ландау, Л.Д.** Статистическая физика. Часть 1: Учебное пособие для вузов / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Физматлит, 2010. – 616 с.
58. **Румер, Ю.Б.** Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин – М.: Наука, 1977. – 400 с.
59. **Туровцев, В.В.** Создание и применение квантовомеханической модели расчета термодинамических свойств веществ в широком интервале температур: дис. ... д-ра физ-мат. наук: 02.00.04 / Туровцев Владимир Владимирович. – Тверь., 2014. – 372 с.
60. **Barnes, A.J.** Infra-red cryogenic studies. Parte 5. – Ethanol and ethanol-d in argon matrices / A.J. Barnes, H.E. Hallan // Transaction of the Faraday Society. – V. 66. – 1970. – P. 1932-1940
61. **Durig, J. R.** Raman spectra of gases. Torsion transitions in ethanol and ethanethiol / J. R. Durig, W. E. Bucy, C. J. Wurrey, and L.A. Carreira // The Journal of physical chemistry. – V.79. – №10. – 1975. – P. 988-993
62. **Senent, M. L.** Ab initio determination of the far infrared spectra of some isotopic varieties of ethanol / M. L. Senent, Y. G. Smeyers, R. Domínguez-Góme, M. Villa // J. Chem. Phys. – V. 112. –2000. – P. 5809-5819
63. **Пицевич, Г.А.** Особенности взаимодействия гидроксильного и метильного волчков в молекуле этанола: 2D-расчет энергии торсионных состояний / Г.А. Пицевич, Малевич А.Э. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2015. – Т. 82. – №4. – с. 505-518
64. Л. А. Королева, С. В. Краснощеков, В. К. Матвеев, Ю. А. Пентин  
Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы метакролеина в

основном ( $S_0$ ) электронном состоянии // Журнал физической химии. 2016. том 90. № 8. с. 1223–1227

65. **Durig, J.R.** Conformational stability and barriers to internal rotation of methacrolein (CHO and CDO) from far infrared spectral data. ab initio calculations and the microwave spectrum of methacrolein- $d_1$  / J.R. Durig, J. Qiu, B. Dehoff, T.S. Little // Spectr. Acta. – 1986. – V.42A. – № 2/3. – P. 89-103

66. **Соколов, А.А.** Квантовая механика / Соколов А.А. Лоскутов Ю.М. Тернов И.М. – Москва: Просвещение, 1965. – 638 с.

67. **Эпштейн, С.** Вариационный метод в квантовой химии / С. Эпштейн. – М.: Мир, – 1977. – 364 с.

68. **Грибов, Л.А.** Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул / Л.А. Грибов, А.И. Павлючко – М.: Наука, – 1998. – 334 с.

69. **Павлючко, А.И.** Численное исследование вариационного решения ангармонической колебательной задачи в смешанном Морзевском-гармоническом базисе // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. Т. 56. вып. №3. с. 474-481

70. **Фларри, Р.** Квантовая химия. Введение / Р. Фларри – М.: Мир, – 1985. – 472 с.

71. **Грибов, Л.А.** Вариационное решение ангармонической задачи для молекул  $CO_2$  и  $HCN$  / Грибов Л.А., Павлючко А.И., Лозенко Г.Ф. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1982. – Т.36. – в. I. – стр. 87-93

72. **Павлючко, А.И.** О возможностях применения вариационного метода для расчета широковозбужденных колебательных уровней энергии многоатомных молекул и оценки барьеров диссоциации вдоль концевых связей / Павлючко А.И. Лозенко Г.Ф. Грибов Л.А. // Оптика и спектроскопия. – 1985. – т. 58. – №5. – с. 1175-1178

73. **Воеводин, В.В.** Вычислительные основы линейной алгебры / В.В. Воеводин Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука», – 1977. – 304 с.

74. **Honguan Sun** Structures, rotational barriers, thermochemical properties, and additivity groups for 2-propanol, 2-chloro-2-propanol and the corresponding alkoxy and hydroxyalkyl radicals / Sun Honguan, Joseph W. Bozzelli // J. Phys. Chem. A – 2002. – V.106. – P.3947-3956

75. **Chiung-Chu, Chen** Structures, rotational barriers, thermochemical properties of methyl ethyl, methyl isopropyl, and tert-butyl ethers and the corresponding radicals / Chen Chiung-Chu, Joseph W. Bozzelli // J. Phys. Chem. A – 2003. – V.107. – P. 4531-4546

76. **Zhu, Li** Structures, rotational barriers, and thermochemical properties of chlorinated aldehydes and the corresponding acetyl ( $\text{CC}^*=\text{O}$ ) and additivity groups / Li Zhu, Joseph W. Bozzelli // J. Phys. Chem. A – 2002. – V.106. – P. 345-355

77. Yamada, Takahiro Ab initio and internal rotor: contribution for thermodynamic properties  $S^0_{298}$  and  $C_p(T)$ 's ( $300 < T/\text{K} < 1500$ ): group additivity for fluoroethanes / Takahiro Yamada, Tsan H. Lay, Joseph W. Bozzelli // J. Phys. Chem. A – 1998. – V.102. – P. 7286-7293

78. **Дорофеева, О.В.** Развитие и применение методов расчета термодинамических свойств газообразных соединений: дис. ... д-ра физ-мат. наук: 02.00.04 / Дорофеева Ольга Витальевна. – Москва., 2008. – 318 с.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А. СТРУКТУРНЫЕ ФУНКЦИИ 1-  
МОНОФТОРАЛКАНОВ  $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$  И РАДИКАЛОВ  $\text{FC}\bullet\text{H-}$   
 $\text{(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$**

Подробно рассмотрим аппроксимацию структурной функции  $F(\alpha)$  внутреннего вращения вокруг вокруг С-С связей в молекулах монофторалканов  $\text{FCH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$  и в радикалах  $\text{FC}\bullet\text{H-(CH}_2\text{)}_n\text{CH}_3$ , где  $1 \leq n \leq 4$ . Равновесные состояния были найдены [18, 19] в виде массива точек  $\{\alpha_i, F_i\}$  методом ВЗLYP в базисе 6-311++g (3df, 3pd) 6d 10f с помощью GAUSSIAN 03 [17] с шагом двугранного угла  $\Delta\alpha=10^\circ$ . В [20] приведено обоснование использование такого метода как оптимального для требуемой достоверности и трудоемкости. Методом наименьших квадратов [21] табличные значения  $F(\alpha)$  были аппроксимированы рядом (1.11) с невязкой

$$\Delta = \sqrt{\frac{\left( \sum_{i=1}^K F(\varphi_i) - F_{i \text{ approx}} \right)^2}{n}}, \quad (1.14)$$

где  $F(\varphi_i)$  – значения, рассчитанные с помощью [17] в узлах  $\varphi_i$ ,  $K$  - количество узлов (значений торсионного угла),  $F_{i \text{ approx}}$  – значения результата аппроксимации в узлах. В таблицах А.1.-А.3 приведены значения коэффициентов аппроксимаций рядом (1.11) для структурных функций  $F(\varphi)$  внутреннего вращения вокруг С-С связей для 1-монофторалкана  $\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$  и радикала  $\text{FC}\bullet\text{H-C}_3\text{H}_7$ . Подробно аппроксимация структурной функции и случаи ее возможного приближения константой рассмотрены в [22].

Таблица А.1.

Значения коэффициентов аппроксимации (1.13) при  $N=3$  и невязок  $\Delta$  для вращений волчков  $\text{FCH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -, в молекулах и радикалах.

	$f_0'$	$f_1'$	$f_2'$	$f_3'$	$f_4'$	$f_5'$	$f_6'$
$\text{FCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	1,851	-0,255	0,170	-0,051	0,017	-0,003	0,000
$\text{FCH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$	1,611	-0,168	0,106	-0,028	0,010	-0,001	0,000
$\text{FCH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$	1,255	-0,238	0,131	-0,039	0,013	-0,003	0,000
$\text{FCH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11}$	1,159	-0,172	0,091	-0,024	0,008	-0,001	0,000
	$f_0'$	$f_3'$	$f_6'$	$f_9'$	$f_{12}'$	$f_{15}'$	$f_{18}'$
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-CH}_3$	5,691	0,000	-0,001	-0,023	0,001	0,000	0,000
$\text{FC}_3\text{H}_6\text{-CH}_3$	5,823	0,000	-0,001	-0,024	0,001	0,000	0,001
$\text{FC}_4\text{H}_8\text{-CH}_3$	5,613	0,000	0,000	-0,023	0,000	0,000	0,001
$\text{FC}_5\text{H}_{10}\text{-CH}_3$	5,661	0,000	0,000	-0,023	0,000	0,000	0,001
$\text{FC}^\bullet\text{HCH}_2\text{-CH}_3$	5,701	-0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$\text{FC}^\bullet\text{HC}_2\text{H}_4\text{-CH}_3$	5,868	-0,023	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
$\text{FC}^\bullet\text{HC}_3\text{H}_6\text{-CH}_3$	5,633	-0,023	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
$\text{FC}^\bullet\text{HC}_4\text{H}_8\text{-CH}_3$	5,678	-0,023	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000

Таблица А.2.

Значения коэффициентов  $F(\varphi)$  (свободный член и коэффициенты  $f_i'$ ) ряда (1.11) и невязок  $\Delta$ , в  $\text{см}^{-1}$

	$\Delta$	$f_0$	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$	$f_5$	$f_6$
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	0,002	1,055	-0,069	0,088	-0,005	-0,007	0,000	0,002
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7$	0,002	1,123	-0,007	0,021	-0,005	0,002	-0,001	-0,001
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_9$	0,001	0,604	-0,101	0,079	-0,008	-0,004	0,000	0,001
$\text{FC}_3\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_5$	0,003	0,909	-0,057	0,085	-0,004	-0,004	-0,001	0,001
$\text{FC}_3\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_7$	0,004	0,978	-0,042	0,024	-0,006	0,004	-0,001	-0,002
$\text{FC}_4\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_5$	0,001	0,882	-0,131	0,085	-0,018	0,004	-0,002	0,001
$\text{FC}^*\text{H-C}_2\text{H}_5$	0,001	2,255	-0,380	0,251	-0,083	0,026	-0,005	0,002
$\text{FC}^*\text{H-C}_3\text{H}_7$	0,001	1,920	-0,247	0,139	-0,040	0,011	-0,001	0,001
$\text{FC}^*\text{H-C}_4\text{H}_9$	0,001	1,532	-0,323	0,176	-0,055	0,016	-0,003	0,002
$\text{FC}^*\text{H-C}_5\text{H}_{11}$	0,001	1,400	-0,232	0,117	-0,034	0,008	0,000	0,001
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	0,001	1,086	-0,108	0,090	-0,003	-0,006	0,000	0,001
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$	0,002	0,929	-0,087	0,083	-0,003	-0,004	-0,001	0,001
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$	0,002	0,619	-0,122	0,079	-0,007	-0,004	0,002	0,000
$\text{FC}^*\text{HC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	0,003	1,161	-0,022	0,024	-0,004	0,001	-0,001	-0,001
$\text{FC}^*\text{HC}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7$	0,004	1,007	-0,060	0,028	-0,005	0,003	-0,001	-0,003
$\text{FC}^*\text{HC}_3\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_5$	0,001	0,903	-0,152	0,089	-0,019	0,003	-0,002	0,001

Таблица А.3.

Значения коэффициентов  $F(\varphi)$  аппроксимации (коэффициенты  $f_i''$ ) ряда (1.11) и невязок  $\Delta$ , в  $\text{см}^{-1}$

	$f''_1$	$f''_2$	$f''_3$	$f''_4$
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	-0,030	0,105	-0,031	0,008
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7$	0,089	-0,019	0,007	0,005
$\text{FC}_2\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_9$	-0,035	0,083	-0,028	0,011
$\text{FC}_3\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_5$	-0,020	0,094	-0,021	0,007
$\text{FC}_3\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_7$	0,102	-0,027	0,008	0,004
$\text{FC}_4\text{H}_8\text{-C}_2\text{H}_5$	-0,037	0,038	-0,013	0,003
$\text{FC}^*\text{H-C}_2\text{H}_5$	-0,032	0,036	-0,019	0,006
$\text{FC}^*\text{H-C}_3\text{H}_7$	-0,025	0,021	-0,008	0,002
$\text{FC}^*\text{H-C}_4\text{H}_9$	-0,025	0,022	-0,011	0,003
$\text{FC}^*\text{H-C}_5\text{H}_{11}$	-0,019	0,015	-0,006	0,002
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	0,054	-0,115	0,035	-0,007
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$	-0,039	0,102	-0,025	0,006
$\text{FC}^*\text{HCH}_2\text{-C}_4\text{H}_9$	-0,050	0,090	-0,033	0,011
$\text{FC}^*\text{HC}_2\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_5$	0,106	-0,030	0,011	0,007
$\text{FC}^*\text{HC}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7$	0,118	-0,037	0,011	0,005
$\text{FC}^*\text{HC}_3\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_5$	-0,046	0,040	-0,015	0,003

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б. ФУНКЦИИ МАТЬЕ: ВЫЧИСЛЕНИЕ И ПОГРЕШНОСТИ

### Б.1. Вычисление собственных значений функций Матье по заданному параметру

В [23] рассмотрена методика вычисления собственных значений функций Матье в предположении, что их зависимость от параметра  $q$  является монотонной. Несмотря на то, что интервалы монотонности такой зависимости достаточно велики, но как видно из справочных таблиц [23-25], она не является строго монотонной. Поэтому, применительно к задаче квантовомеханических расчетов и численному решению (1.10) требуется вычисление собственных значений при заданном параметре  $q$  с требуемой точностью.

В общем случае параметр  $q$  может быть произвольным, например комплекснозначным, как в [35]. В нашем случае  $q$  является действительным и как правило, положительным числом. При нахождении последовательной цепочки собственных значений для фиксированного  $q$  целесообразно использовать свойство

$$a_0 < b_1 < a_1 < b_2 < a_2 < \dots \text{ при } q > 0, \quad (\text{Б.1.1})$$

$$a_0 < a_1 < b_1 < b_2 < a_2 < \dots \text{ при } q < 0. \quad (\text{Б.1.2})$$

Собственные значения являются корнями характеристических уравнений [23-25], которые удобно записать в виде цепных дробей, как в [35]

$$a_0 = \frac{2q}{k_2 - \frac{1}{k_4 - \frac{1}{k_6 - \dots}}} \quad (\text{Б.1.3})$$

$$a_2 = 4 + q \left( \frac{2}{k_0} + \frac{1}{k_{2m+2} - \frac{1}{k_{2m+4} - \dots}} \right) \quad (\text{Б.1.4})$$



$$a_{2m} = (2m)^2 + q \left( \frac{1}{k_{2m-2} - \frac{1}{k_{2m-4} - \dots - \frac{1}{k_2 - \frac{2}{k_0}}}} + \frac{1}{k_{2m+2} - \frac{1}{k_{2m+4} - \dots}} \right) \quad (\text{Б.1.5})$$

для  $m=2, 3, \dots$ ,

$$a_1 = 1 + q + \frac{q}{k_3 - \frac{1}{k_5 - \dots}} \quad (\text{Б.1.6})$$

$$a_{2m+1} = (2m+1)^2 + q \left( \frac{1}{k_{2m-1} - \frac{1}{k_{2m-3} - \dots - \frac{1}{k_1 - 1}}} + \frac{1}{k_{2m+3} - \frac{1}{k_{2m+5} - \dots}} \right) \quad (\text{Б.1.7})$$

для  $m=1, 2, \dots$ ,

$$b_2 = 4 + \frac{q}{k_4 - \frac{1}{k_6 - \dots}} \quad (\text{Б.1.8})$$

$$b_{2m} = (2m)^2 + q \left( \frac{1}{k_{2m-2} - \frac{1}{k_{2m-4} - \dots - \frac{1}{k_2}}} + \frac{1}{k_{2m+2} - \frac{1}{k_{2m+4} - \dots}} \right) \quad (\text{Б.1.9})$$

для  $m=2, 3, \dots$ ,

$$b_1 = 1 - q + \frac{q}{k_3 - \frac{1}{k_5 - \dots}} \quad (\text{Б.1.10})$$

$$b_{2m+1} = (2m+1)^2 + q \left( \frac{1}{k_{2m-1} - \frac{1}{k_{2m-3} - \dots - \frac{1}{-k_1 + 1}}} + \frac{1}{k_{2m+3} - \frac{1}{k_{2m+5} - \dots}} \right) \quad (\text{Б.1.11})$$

для  $m=1, 2, \dots$ , где  $k = \frac{p-m^2}{q}$ ,  $p$  - собственное значение, соответствующее текущей итерации. Проверка условия для заданной малой  $\varepsilon$

$$\left| \frac{k_{i-2} - \frac{1}{k_i}}{k_{i-2}} \right| \in [1 - \varepsilon, 1 + \varepsilon] \quad (\text{Б.1.12})$$

позволяет вычислять бесконечные цепные дроби в (Б.1.3)-(Б.1.11). Значение  $a_0$ , с которого начинается итерационный процесс, можно найти, как предлагается в [23]. Вслед за найденным  $a_0$  ищем  $b_1$ . Для этого локализуем корень на интервале, найденном последовательной подстановкой  $\tilde{b}_n = a_0 + n \cdot \Delta \tilde{b}$  в (Б.1.10). Поиск корня внутри заданного интервала можно выполнить традиционными численными методами. Затем аналогично, по возрастанию как в (Б.1.1) ищутся следующие собственные значения.

В таблице Б.1.1 приведен численный пример результата поиска собственных значений для  $q \approx 3.5636037734187$  при удержании 14 разрядов после запятой (что соответствует наиболее распространенному формату чисел с плавающей запятой), полученным при аппроксимации потенциала внутреннего вращения  $n$ -бутана в базисе функций Матье, которая будет рассмотрена в следующих разделах.

Таблица Б.1.1.

Собственные значения функций Матье при  $q \approx 3.5636037734187$ ,  $\varepsilon = 10^{-6}$ ,  $\Delta = 10^{-5}$

Порядок функции Матье, $n$	$a_n$	$b_n$
0	-3,63830579983039	
1	2,44263150243847	3,60790829983033
2	6,50384070645300	2,99365074316229
3	10,3208008041005	9,25165703064244
4	16,4985150188643	16,3706358040864
5	25,270696570052	25,2631750188438
6	36,182251092306	36,1819790572999

Из численного примера в таблице Б.1.1 видно, что при увеличении порядка  $n$  функции Матъе, собственные значения  $a$  и  $b$  приближаются друг к другу.

## Б.2. Аппроксимация функций Матъе и алгоритмы вычисления

В большинстве практических задач удобно представить функции Матъе рядами Фурье [23]

$$ce_n(\varphi, q) = \sum_{r=0}^{\infty} A_{r,n} \cos(r\varphi), \quad (\text{Б.2.1})$$

$$se_n(\varphi, q) = \sum_{r=0}^{\infty} B_{r,n} \sin(r\varphi). \quad (\text{Б.2.2})$$

На практике используют конечные наборы слагаемых

$$ce_n(q, \varphi) \approx ce_n(q, \varphi) = \sum_{r_n} A_{r_n,n} \cos(r_n \varphi), \quad (\text{Б.2.3})$$

$$se_n(q, \varphi) \approx se_n(q, \varphi) = \sum_{r_n} B_{r_n,n} \sin(r_n \varphi), \quad (\text{Б.2.4})$$

где  $r_n \in [r_{\min}, r_{\max}]$ , а индексы  $r_{\min}$  и  $r_{\max}$  определяются порядком функций  $n$ .

Коэффициенты Фурье-разложения связаны рекуррентными соотношениями

$$Ge_m = \frac{A_{m,n}}{A_{m-2,n}}, \quad (\text{Б.2.5})$$

$$Go_m = \frac{B_{m,n}}{B_{m-2,n}}, \quad (\text{Б.2.6})$$

где  $Ge_m, Go_m$  -элементы цепной дроби. Цепная дробь [38] имеет вид [23-26, 35]:

в случае  $n=0$  и четных порядков  $ce_n(q, x)$

$$Ge_2 = k_2, \quad Ge_4 = k_2 - \frac{2}{Ge_2}, \quad Ge_{m+2} = k_m - \frac{1}{Ge_m}, \quad m = 4, 6, \dots, \quad (\text{Б.2.7})$$

$$(2.19)$$

в случае нечетных порядков  $se_n(q, x)$

$$Ge_3 = k_1 - 1, \quad Ge_{m+2} = k_m - \frac{1}{Ge_m}, \quad m = 3, 5, \dots, \quad (\text{Б.2.8})$$

в случае четных порядков  $se_n(q, x)$

$$Go_4 = k_2, \quad Go_{m+2} = k_m - \frac{1}{Go_m}, \quad m = 4, 6, \dots, \quad (\text{Б.2.9})$$

в случае нечетных порядков  $se_n(q, x)$

$$Go_3 = k_1 + 1, \quad Go_{m+2} = k_m - \frac{1}{Go_m}, \quad m = 3, 5, \dots, \quad (\text{Б.2.10})$$

где  $k_m = \frac{a_n - m^2}{q}$  для  $ce_n(q, x)$  и  $k_m = \frac{b_n - m^2}{q}$  для  $se_n(q, x)$ . Условие нормировки для коэффициентов Фурье примем как в [23, 24]: для  $ce_{2n}(q, x)$

$$2[A_{0,2n}]^2 + \sum_{r=1}^{\infty} [A_{2r,2n}]^2 = 1 \quad (\text{Б.2.11})$$

и для  $ce_{2n+1}(q, x)$ ,  $se_{2n}(q, x)$  и  $se_{2n+1}(q, x)$

$$\sum_{r=0}^{\infty} [A_{2r+1,2n+1}]^2 = \sum_{r=0}^{\infty} [B_{2r+2,2n+2}]^2 = \sum_{r=0}^{\infty} [B_{2r+1,2n+1}]^2 = 1. \quad (\text{Б.2.12})$$

Нормировка функций Матье в Maple [39] такая же как (Б.2.11) и (Б.2.12), что делает удобной численную проверку.

Большинство источников рассматривают порядок функций Матье в диапазоне от 0 до 20. На примере четных порядков  $ce_{2n}(q, x)$  рассмотрим наиболее часто используемый алгоритм для вычисления функций Матье, математическая формализация которого представлена в [36, 37].

### Алгоритм 1.1

1. Введем  $2n$  - порядок функции Матье, значение параметра  $q$  и значение  $\varepsilon$ , определяющее количество удерживаемых звеньев цепной дроби (Б.2.7). Здесь и далее для определенности считаем  $q > 0$ . Собственное значение из цепочки (Б.1.1) получим изложенными выше методами.

2. Объявляем цикл с параметром  $j \in [0, j_{\max}]$ . На каждом шаге цикла при заданном небольшом положительном  $\varepsilon$ , начиная с  $j = 1$ , проверяем, если

$$d \in [1 - \varepsilon, 1 + \varepsilon], \quad (\text{Б.2.13})$$

где

$$d = \left| \frac{k_{2j} - \frac{1}{Ge_{2j}}}{k_{2j}} \right|, \quad (\text{Б.2.14})$$

то вкладом (Б.2.7) в значения коэффициентов ряда (Б.2.1) для таких звеньев можно пренебречь. Находим диапазон  $[j_{\min}, j_{\max}]$ , где условие (Б.2.13) перестает выполняться.

3. В цикле с параметром  $g \in [g_{\min}, g_{\max}]$ , где

$$g_{\min} = \begin{cases} j_{\min}, & \text{если } j_{\min} = 2 \\ j_{\min} + 2, & \text{если } j_{\min} > 2 \end{cases}, \quad g_{\max} = j_{\max} - 2, \quad (\text{Б.2.15})$$

вычисляем цепочку произведений

$$\tilde{G}_{2g} = \prod_{\tilde{g}=g_{\min}}^{\tilde{g}=g_{\max}} G_{2\tilde{g}}. \quad (\text{Б.2.16})$$

4. Вычисляем сумму квадратов каждого из произведений (Б.2.16).

5. Используя совместно (Б.2.5) и условие нормировки (Б.2.11), (Б.2.12) в зависимости от порядка находим коэффициенты Фурье.

6. Из двух полученных наборов коэффициентов для (Б.2.3) выбираем такой, чтобы выполнялось условие  $ce_{2n}(q, 0) > 0$ , что соответствует функциям Матье в пакете Maple [39].

7. Вычисление относительной разницы [23]

$$\tilde{\xi} = \left| \frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_1} \right| \cdot 100\%, \quad (\text{Б.2.17})$$

где  $\xi_1 = ce_n(q, \varphi_i)$ ,  $\xi_2 = -\frac{d^2}{d\varphi^2}(ce_n(q, \varphi)) \Big|_{\varphi=\varphi_i}$  в заданной точке  $\varphi = \varphi_i$  позволяет

оценить ошибку вычисления функции Матье. Для упрощения вычислений (Б.2.17), в [23] выбраны точки, кратные  $\pi$ , а для нашей задачи (Б.2.17), можно вычислять на интервале  $[0, 2\pi]$ , разбитом равномерной сеткой  $\varphi_i = i \cdot \Delta\varphi$ ,

$i = 0, 1, \dots, n-1$ . В точках такой сетки для оценки абсолютной ошибки (невязки) функции Матье (Б.2.3) и (Б.2.4) целесообразно использовать величину

$$\varepsilon_c = \frac{d^2}{d\varphi^2} \left( ce_n(q, \varphi_i) \right) + \left( a - 2q \cos(2\varphi_i) \right) ce_n(q, \varphi_i), \quad \tilde{\varepsilon}_c = \max \left\{ \left| \varepsilon_c \right| \right\}. \quad (\text{Б.2.18})$$

Реализация вышеприведенного алгоритма предполагает точное равенство единице суммы квадратов удерживаемых коэффициентов, поэтому оценивать ошибку нормировки не имеет смысла.

Для квантово-механических расчетов требуется вычисление функций Матье в широком диапазоне порядков. Это создает ряд трудностей при реализации алгоритма 1. Во-первых, как показывают результаты численных расчетов, при фиксированном параметре  $q$ , точность  $\varepsilon$  обрыва цепной дроби (Б.2.7)-(Б.2.10) порядков в диапазоне нескольких сотен, различна. Во-вторых, предлагаемая в [23] оценка ошибки вида (Б.2.17) неудобна для нашей задачи – на промежутке  $\varphi \in [0, \pi]$  количество нулей функции Матье равно ее порядку, т.е. для высоких порядков они являются сильно осциллирующими функциями. Понятно, что вблизи нулей  $\xi_1 \approx \xi_2 \approx 0$ , что приводит к резкому увеличению ошибки (Б.2.17), которая в этом случае перестает быть адекватным показателем.

Отметим, что расчет торсионных уровней выполняется с помощью вычисления определенных интегралов с пределами интегрирования от 0 до  $2\pi$ . Альтернативой (Б.2.18) может служить оценка в интегральном виде, например:

$$\tilde{\varepsilon} = \int_0^{2\pi} \left| -\frac{d^2}{d\varphi^2} \left( ce_n(q, \varphi) \right) + \left( a - 2q \cos(2\varphi) \right) ce_n(q, \varphi) \right| d\varphi. \quad (\text{Б.2.19})$$

Очевидно, что при замене в (Б.2.19)  $ce_n(q, \varphi)$  на  $ce_n(q, x)$ , подинтегральное выражение будет тождественно обращаться в ноль. Оценка вида (Б.2.19) позволяет оценить величину отклонения от нуля, что также может выступать критерием точности для аппроксимации функций Матье конечными суммами

(Б.2.3) и (Б.2.4). Введем наперед заданную небольшую величину  $\delta$  для оценки точности решения (Б.2.17)-(Б.2.19). Будем считать, если  $\varepsilon < \delta$ , то решение удовлетворяет заданной точности. Учитывая эти соображения, для вычисления функций Матье с последовательным увеличением порядка, при фиксированном значении параметра  $q$ , можно предложить *алгоритм 2*

1. Задаем цикл по порядку (отдельно для четных нечетных) функций Матье. Для каждого порядка при вычислении коэффициентов ряда Фурье (Б.2.3), (Б.2.4) задаем точность  $\varepsilon_0$  обрыва цепных дробей (Б.2.7)-(Б.2.10). Выполняем *алгоритм 1*.

2. Проверяем полученное решение в соответствии с критериями (Б.2.18), либо (Б.2.19). В случае, если  $\tilde{\varepsilon} > \delta$ , уменьшаем  $\tilde{\varepsilon}$  на небольшую величину  $\Delta\tilde{\varepsilon}$ , пока проверка не будет удовлетворительной.

Приведем численный пример, иллюстрирующий работу алгоритмов вычисления коэффициентов Фурье. Так для значения параметра  $q=3,56360377341871$ , для которого в предыдущем разделе вычислены собственные значения функций Матье, при удерживании 14 значащих разрядов в пакете МБре получена аппроксимация

$$\begin{aligned}
 ce_0 \approx & 0.80606748563473 - 0.82296467130127 \cos(2x) + \\
 & + 0.15182539625070 \cos(4x) - 0.13714642485397 \cdot 10^{-1} \cos(6x) + \\
 & + 0.72388457183060 \cdot 10^{-3} \cos(8x) - 0.24911389383490 \cdot 10^{-4} \cos(10x) + \\
 & + 5.9950523838203 \cdot 10^{-7} \cos(12x) + 7.4189924601985 \cdot 10^{-8} \cos(14x)
 \end{aligned} \quad (Б.2.19)$$

В (Б.2.19) выбрана точность обрыва цепной дроби (Б.2.13)  $\varepsilon=0,00055$ , что приводит к удержанию восьми слагаемых. Ошибка (Б.2.18) на сетке из 100 точек составила  $\varepsilon_c \approx 0.000017122877$ , относительная ошибка  $\tilde{\xi} \approx 0,018\%$ . Отметим, что как правило, наибольшим по модулю является коэффициент с индексом, равным порядку функции Матье.

### Б.3. Особенности аппроксимации функций Матье высоких порядков

Численное решение (1.9) и сведенного к общему виду (1.10) для высоких торсионных уровней требует аппроксимации соответствующих функций Матье высоких порядков. В качестве численного примера таких случаев, рассмотрим при  $q=3,56360377341871$  аппроксимацию, также полученную в пакете Maple

$$ce_{200} \approx 0.44767994326273 \cdot 10^{-2} \cos(198x) + 0.99998015649819 \cdot \cos(200x) - 0.44322541183791 \cdot 10^{-2} \cos(202x) - 4.0730181491828 \cdot 10^{-7} \cos(204x), \quad (\text{Б.3.1})$$

где удерживалось 14 разрядов (процедура *digits*) при  $\tilde{\varepsilon} \approx 0.025$  и  $\tilde{\xi} \approx 3.8 \cdot 10^{-4}\%$  на сетке из 100 точек.

Отметим ряд трудностей, возникающих в случае вычисления функций Матье высоких порядков. Нахождение коэффициентов Фурье-разложения требует вычисления цепной дроби, которая для высоких порядков функций Матье будет состоять из значительного количества звеньев вида (Б.2.7)-(Б.2.10). Каждое последующее звено зависит от предыдущего, поэтому при вычислении звеньев высоких порядков будет накапливаться значительная погрешность, которая, в свою очередь, будет увеличиваться при вычислении произведений вида (Б.2.16), суммы квадратов таких произведений, а в итоге и коэффициентов Фурье-разложения. При этом уменьшение не всегда может привести к адекватному результату. Дело в том, что для функций Матье высоких порядков относительная разница (Б.2.14) соседних звеньев с индексами значительно меньших порядка функции слишком мало отличается от единицы и меняется весьма медленно с ростом индекса  $j$ , что никак не влияет на все величины при обычной точности расчета. Поэтому лишь при достаточно малых  $\varepsilon$  в (Б.2.13) становится возможным учет большего количества звеньев цепной дроби, с помощью которых можно будет найти большее количество коэффициентов Фурье. Однако, большинство таких коэффициентов будут значительно меньше главных гармоник, а значит не внесут весомого вклада в аппроксимацию. Отметим, что для устранения



накапливаемой погрешности при малых  $\varepsilon$  приходится значительно увеличивать количество значащих разрядов в машинном представлении чисел.

На рис. Б.3.1- Б.3.4 показаны графики зависимости звеньев цепной дроби и их относительные разности  $d$  (Б.2.14) от индексов, используемые при получении аппроксимации (Б.3.1).

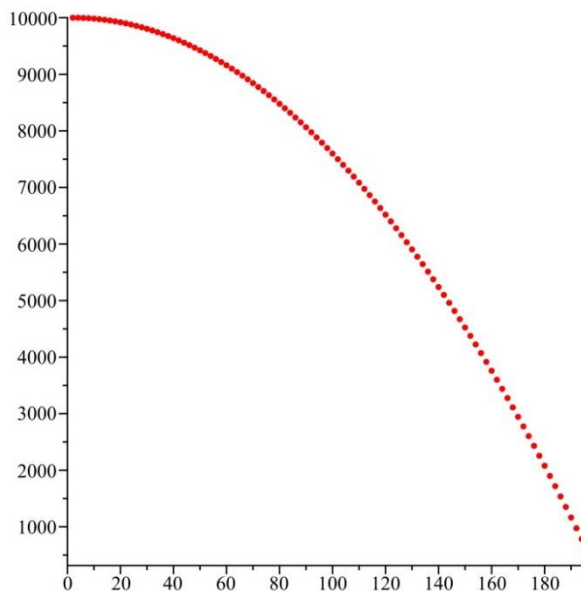


Рис. Б.3.1. Зависимость элементов цепной дроби  $Ge_{2j}$  от индекса  $2j$  при  $j \in [0, 110]$

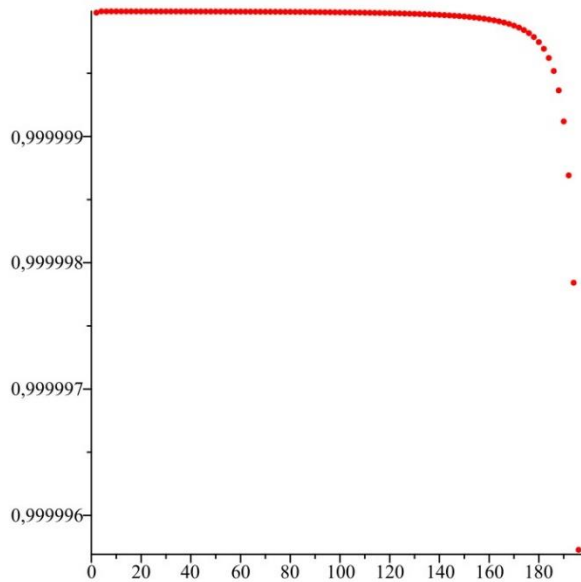


Рис. Б.3.2. Относительная разность  $d$  (Б.2.14) между пренебрегаемыми соседними звеньями цепной дроби, удовлетворяющих условию (Б.2.13) при  $\varepsilon = 10^{-5}$

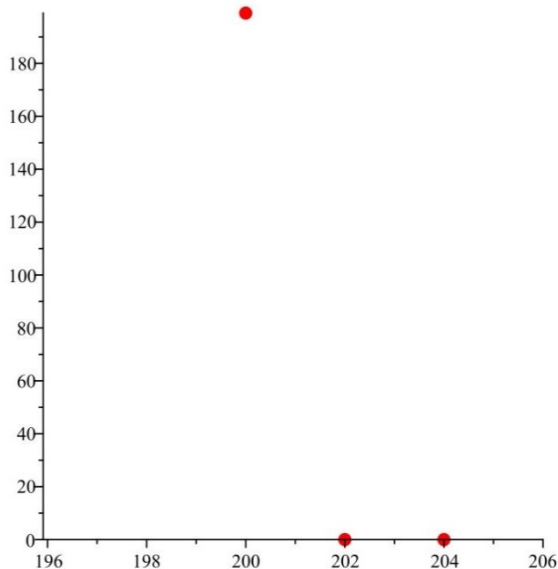


Рис. Б.3.3. Звенья цепной дроби, учитываемые в аппроксимации (Б.3.1)

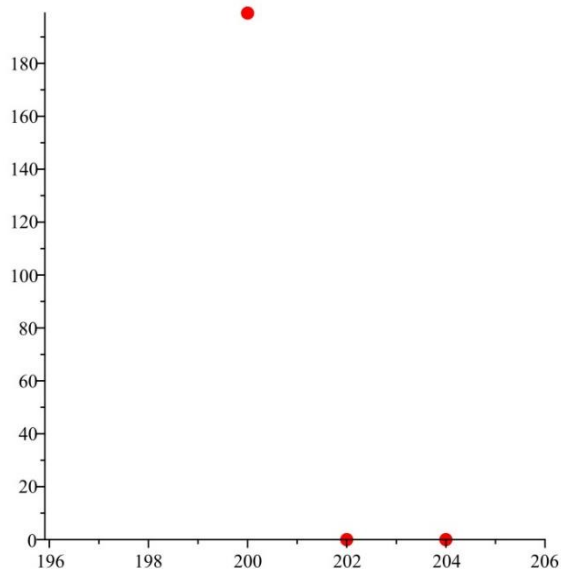


Рис. Б.3.4. Значения относительной разности  $d$  для учитываемых в аппроксимации (Б.3.11) звеньев цепной дроби

Из рисунков Б.3.1-Б.3.4 видно, что для всех звеньев, кроме  $Ge_{200}$ ,  $Ge_{202}$ ,  $Ge_{204}$ , относительная разность  $d$  (Б.2.14) мало отличается от 1, что приводит к выполнению условия (Б.2.13), а значит их вкладом в аппроксимацию (Б.3.1) пренебрегаем. Как показал ряд вычислительных экспериментов, фиксированное количество значащих разрядов накладывает ограничение на использование условия (Б.2.13) и точность аппроксимации. Дальнейшее уменьшение ошибок аппроксимации связано с большим количеством значащих разрядов и значительными вычислительными трудностями, несопоставимыми с приростом точности

Известно, [24], что количество нулей функции Матье на промежутке  $\varphi \in [0, 2\pi]$  совпадает с ее порядком, поэтому функции Матье высоких порядков являются сильно осциллирующими. Проведенные численные эксперименты работы алгоритма 2 показали, что в этом случае амплитуда одной из синусоид ряда Фурье-аппроксимации значительно (на несколько порядков величины) превосходит амплитуды остальных слагаемых ряда. Тогда, функцию Матье высокого порядка можно аппроксимировать этой синусоидой, при этом незначительно теряя в точности. Проиллюстрируем это, как было сделано выше, на примере  $ce_{200}$  при том же значении параметра  $q=3,56360377341871$ . Так из (Б.3.1) видно, что коэффициент  $A_{200} = 0.99998015649819$  по порядку величины значительно превосходит  $A_{198} = 0.44767994326273 \cdot 10^{-2}$ ,  $A_{202} = -0.44322541183791 \cdot 10^{-2}$ ,  $A_{204} = -4.0730181491828 \cdot 10^{-7}$ , поэтому допустима аппроксимация

$$ce_{200} \approx 0.99998015649819 \cos(200x), \quad (\text{Б.3.2})$$

для которой относительная ошибка (Б.2.17) на сетке из 100 точек составляет  $1.781 \cdot 10^{-20}\%$ , а относительная ошибка численной нормировки по сравнению с нормировкой (Б.2.12Б.2.12) 0.004%.

Аппроксимация функций Матье высоких порядков одной синусоидой позволяет существенно сократить количество операций при вычислении

элементов матрицы гамильтониана, оставляя, однако, открытыми вопросы о приемлемой точности, но возможность её использования для оценки результатов численного решения квантовомеханических задач очевидна. Основные результаты разделов Б.1-Б.3 представлены в работах [36, 37].

#### Б.4. Оценка погрешности аппроксимации функций Матье

Нахождение энергии и амплитуды вероятности торсионных уровней с большими квантовыми числами требует вычисление функций Матье высоких порядков, что в свою очередь, при реализации алгоритма 2, приводит к цепным дробям, состоящих из очень большого количества звеньев. В качестве примера рассмотрим накапливающуюся в алгоритме 2 вычислительную погрешность цепных дробей вида

$$Ge_m = k_m - \frac{1}{k_{m-2} - \frac{1}{k_{m-4} - \dots - \frac{1}{k_1 - 1}}}, \quad (\text{Б.4.1})$$

что соответствует нечетным порядкам функций Матье  $ce_n$ . Выкладки для функций нечетных порядков  $ce_n$  и функций  $se_n$  с порядком любой четности, носят аналогичный характер.

Как указано в [40], данная погрешность зависит от способа вычисления цепных дробей. Известно три способа [40], эквивалентных математически и отличающихся аналитическим видом. Для каждого из этих способов в [40] предложены свои алгоритмы расчета цепной дроби и оценки их погрешностей. Наименьшей вычислительной погрешностью обладает так называемый способ «снизу вверх» [40] («*backward recurrence*»), по которому в выражении (Б.4.1) сначала получают значение  $Ge_3$  и далее рекуррентно  $Ge_5$ ,  $Ge_7$  и т.д.. В [41], приведена теорема, согласно которой эквивалентные возмущения для цепной дроби вида (Б.4.1) при использовании данного способа не превышают величину  $2^{-t}$ , где  $t$  - число разрядов мантиссы числа. Например, при  $t=10^{14}$ ,

величина возмущения будет весьма незначительна (будет показано ниже), что позволяет считать рассматриваемый алгоритм достаточно точным.

Оценки вычислительных погрешностей цепных дробей в общем случае даны в [41]. Однако они трудно алгоритмизируются и неудобны в использовании в прикладных задачах, подобных (1.4), поэтому ниже нами предложен более практичный способ оценки погрешностей величин (Б.2.1), (Б.2.2), (Б.2.5), (Б.2.6) применительно как к вычислению функций Матье, используемых далее для численного решения торсионного уравнения Шрёдингера.

Рассмотрим малую константу  $c$ , указывающую на количество удерживаемых разрядов (режим расчетов с плавающей запятой). Так при сохранении 14 разрядов после запятой имеем  $c=10^{-14}$ . Тогда, абсолютная погрешность при вычислении  $k_m$ ,  $m=1,2,\dots$ , будет

$$\Delta k_m = |k_m|c. \quad (\text{Б.4.2})$$

Вычислительную погрешность элементов цепной дроби (Б.2.8) можно оценить как абсолютную погрешность функции двух переменных

$$\Delta Ge_{m+2} = \left| \frac{\partial Ge_{m+2}}{\partial k_m} \right| \Delta k_m + \left| \frac{\partial Ge_{m+2}}{\partial Ge_m} \right| \Delta Ge_m. \quad (\text{Б.4.3})$$

Для  $Ge_3$ - начального звена (Б.2.8), имеем

$$\Delta Ge_3 = \Delta k_1, \quad (\text{Б.4.4})$$

и далее, используя рекуррентное соотношение (Б.4.3)

$$\Delta Ge_{m+2} = |k_m|c + \frac{\Delta Ge_m}{Ge_m^2}, \quad m = 3, 5, 7, \dots \quad (\text{Б.4.5})$$

Отсюда получаем выражения для относительных погрешностей  $\varepsilon(k_m)$  и  $\varepsilon(Ge_m)$  величин  $k_m$  и  $Ge_m$  соответственно:

$$\varepsilon(k_m) = c, \quad m = 1, 3, 5, \dots, \quad (\text{Б.4.6})$$

относительная погрешность звеньев цепной дроби

$$\varepsilon(Ge_3) = \left| \frac{c}{k_1 - 1} \right|, \quad \varepsilon(Ge_m) = \left| \frac{\Delta Ge_m}{Ge_m} \right| \quad (\text{Б.4.5})$$

Используя (Б.4.4) и (Б.4.6) находим погрешности коэффициентов ряда Фурье (Б.2.3).

Пусть в (Б.4.1) удерживаются звенья цепной дроби в диапазоне индексов  $m \in [m_{\min}, m_{\max}]$ . Тогда, в (Б.2.3) будут удерживаться члены ряда с индексами коэффициентов  $m$  в диапазоне  $m \in [m_{\min} - 2, m_{\max}]$ , связанные со звеньями цепной дроби с помощью (Б.2.5). Далее необходимо вычислить сумму произведений квадратов удерживаемых элементов цепной дроби  $P$

$$g_{m_{\min}} = Ge_{m_{\min}}, \quad g_i = g_{i-2} Ge_i, \quad m \in [m_{\min} + 2, m_{\max}], \quad (\text{Б.4.6})$$

$$p = g_m^2, \quad P = \sum_m p_m. \quad (\text{Б.4.7})$$

Рекуррентные соотношения для их абсолютных погрешностей есть

$$\Delta g_3 = \Delta Ge_3, \quad \Delta g_i = |Ge_i| \Delta g_{i-2} + |g_{i-2}| \Delta Ge_i, \quad (\text{Б.4.8})$$

$$\Delta p_i = 2|g_i| \Delta g_i, \quad \Delta P = \sum_{i=m_{\min}}^{i=m_{\max}} \Delta p_i. \quad (\text{Б.4.9})$$

Из нормировки (Б.2.12) находим коэффициент  $A_{m_{\min}-2}$  с наименьшим индексом из удерживаемого диапазона  $[m_{\min} - 2, m_{\max}]$  и его абсолютную погрешность  $\Delta A_{m_{\min}-2}$

$$A_{m_{\min}-2} = \sqrt{\frac{1}{1+P}}, \quad (\text{Б.4.10})$$

$$\Delta A_{m_{\min}-2} = \frac{1}{2} (1+P)^{-\frac{3}{2}} \Delta P. \quad (\text{Б.4.11})$$

Для следующих удерживаемых коэффициентов и их погрешностей получаем рекуррентные соотношения

$$A_m = Ge_m A_{m-2}, \quad (\text{Б.4.12})$$

$$\Delta A_m = |Ge_m| \Delta A_{m-2} + |A_{m-2}| \Delta Ge_m, \quad (\text{Б.4.13})$$

$$\varepsilon(A_m) = \left| \frac{\Delta A_m}{A_m} \right|. \quad (\text{Б.4.14})$$

В качестве численного примера в таблице Б.4.1 приведены результаты оценки ошибок для аппроксимации  $ce_1$  при  $q=3,56360377341871$  (как это было рассмотрено в предыдущих численных примерах, разрядов после запятой в наиболее распространенном формате чисел с плавающей точкой) и малой величины  $10^{-3}$  из условия (Б.2.13) обрыва цепной дроби

$$\begin{aligned}
 ce_1 = & 0.85643950382 \cos(x) - 0.5097324379739 \cos(3x) + \\
 & + 0.81516465321734 \cdot 10^{-1} \cos(5x) - 0.62612200746195 \cdot 10^{-2} \cos(7x) + \\
 & + 0.28441625573785 \cdot 10^{-3} \cos(9x) - 0.85545774775362 \cdot 10^{-5} \cos(11x) + \\
 & + 1.8558521606273 \cdot 10^{-7} \cos(13x)
 \end{aligned}
 \tag{Б.4.15}$$

Таблица Б.4.1.

Относительные погрешности удерживаемых звеньев цепной дроби в (Б.4.15)

$m$	$\left  \frac{\Delta Ge_m}{Ge_m} \right  \cdot 100\%$	$A_m$	$\left  \frac{\Delta A_m}{A_m} \right  \cdot 100\%$
1		0.85643950382	$7.556229105 \cdot 10^{-14}$
3	$6.801746178 \cdot 10^{-13}$	-0.5097324379739	$6.046123266 \cdot 10^{-13}$
5	$1.865248183 \cdot 10^{-11}$	$0.81516465321734 \cdot 10^{-1}$	$1.925709408 \cdot 10^{-11}$
7	$1.600929481 \cdot 10^{-9}$	$-0.62612200746195 \cdot 10^{-2}$	$1.620186078 \cdot 10^{-9}$
9	$4.591700768 \cdot 10^{-7}$	$0.28441625573785 \cdot 10^{-3}$	$4.607497549 \cdot 10^{-7}$
11	$3.592186746 \cdot 10^{-4}$	$-0.85545774775362 \cdot 10^{-5}$	$3.365346598 \cdot 10^{-4}$
13	$5.635882272 \cdot 10^{-3}$	$1.8558521606273 \cdot 10^{-7}$	$6.235107506 \cdot 10^{-1}$

Из примера видно, что накапливающиеся вычислительные погрешности весьма незначительны и получаемые аппроксимации обладают достаточной степенью точности.