

В.И. Стариков

АППРОКСИМАЦИОННЫЕ ФОРМУЛЫ ДЛЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЛАБОАСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ С ВНУТРЕННИМ ВРАЩЕНИЕМ

Для слабоасимметричных молекул с внутренним вращением получены выражения для спектроскопических параметров $a_m(K)$, определяющих значения вращательной энергии молекулы. Эти выражения зависят от решения уравнения Шредингера, которое учитывает периодичность потенциальной функции и сильное взаимодействие внутреннего и внешнего вращений. Предложено искать решения этого уравнения на собственные значения в виде отношения рядов Фурье по вращательному квантовому числу K . Выражения для $a_m(K)$ были применены к молекуле CH_3OH , имеющей ось вращения третьего порядка.

Введение

Молекулы с внутренним вращением образуют достаточно большую группу нежестких молекул. Крутильное (торсионное) колебание большой амплитуды может проявляться уже в простых четырехатомных молекулах, таких, как H_2S_2 , N_2H_2 , H_2O_2 , ... В молекулах с большим числом атомов (CH_3NH_2 , CH_3OH , ...) оно, как правило, связано с вращением группы атомов (волчков) относительно какой-либо оси. Изучение таких молекул представляет большой интерес ввиду сложности тех проблем, которые возникают при интерпретации спектров этих молекул. Кроме того, некоторые из этих молекул (например, молекула H_2O_2) входят в состав атмосферы Земли, другие молекулы (например, молекула метанола, CH_3OH) представляют собой очень богатую и продуктивную среду для молекулярных лазеров.

В настоящее время можно выделить два основных подхода, используемых при теоретическом описании спектров рассматриваемых молекул. Первый подход основан на вариационных вычислениях, в которых потенциальная функция $V_0(\gamma)$ моделируется рядом Фурье [1–5]

$$V_0(\gamma) = \sum_l V_{lN}/2 (1 - \cos(Nl\gamma)) \quad (1)$$

по переменной γ , описывающей торсионное движение в молекуле с осью вращения N -го порядка. Второй подход, широко применяемый, в частности, для молекулы метанола, основан на эмпирической формуле для вращательной энергии [6–8]

$$E(K, q, J) = \sum_m a_m(K, q) [J(J+1)]^m + 1/2 + (J+K)! / (J-K)! [S(K, q) + J(J+1)T(K, q)]. \quad (2)$$

В этом выражении J есть главное вращательное квантовое число; K – проекция J на ось вращения волчка; q – совокупность остальных квантовых чисел. Второе слагаемое в (2) описывает расщепление энергетических уровней, связанное с асимметрией молекулы. Процедура идентификации спектра на основе (2) является простой и эффективной, однако число подгоночных параметров $a_m(K, q)$, определяемых для каждого K и q , является достаточно большим [8]. Разложение $a_m(K, q)$ в степенной ряд по квантовому числу K является расходящимся уже для малых значений K , и к настоящему времени других аналитических представлений для $a_m(K, q)$ не существует.

В настоящей статье показана аналитическая зависимость спектроскопических параметров $a_m(K, q)$ от вращательного квантового числа K . Аналитические выражения для $a_m(K, q)$ связаны, в свою очередь, с решением уравнения Шредингера, которое учитывает периодичность потенциальной функции и сильное торсионно-вращательное взаимодействие в молекуле.

Аналитическое представление для зависимости торсионных энергий от вращательного квантового числа K

Рассмотрим конкретный случай молекулы с осью внутреннего вращения третьего порядка, т.е. положим $N = 3$ в формуле (1) и учтем только первое слагаемое в этом разложении. Тогда уравнение Шредингера, описывающее торсионное движение, примет вид

$$H_0^{\text{tor}} \varphi_{n\sigma}(\gamma) = \left\{ -F \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + V_3/2 (1 - \cos 3\gamma) \right\} \varphi_{n\sigma}(\gamma) = E_{n\sigma} \varphi_{n\sigma}(\gamma). \quad (3)$$

В этом выражении коэффициент $F = h/8\pi^2 c I_\gamma$ (I_γ – тензор инерции относительно оси внутреннего вращения [1]; V_3 характеризует высоту потенциального барьера для этого вращения; n – главное торсионное квантовое число, а индекс σ описывает симметрию (периодичность) волновой функции и для $N = 3$ принимает три значения: $0, \pm 1$. Уравнение (3) есть уравнение Маттье [9], решение которого находят численными методами. Рассмотрим также слагаемое $W = 2pFKJ_\gamma$ [1, 3] из исходного гамильтониана молекулы, которое описывает взаимодействие торсионного движения (оператор $J_\gamma = -i\partial/\partial\gamma$) и полного вращения (квантовое число K). В выражении для W параметр $p = I_\gamma/I_z$ определяет отношение тензора инерции I_γ к тензору инерции I_z относительно главной оси вращения z . Если слагаемое W рассматривается как возмущение к (3), то в теории возмущений оно генерирует ряд

$$E_n(K) = E_n + \sum_m \kappa_m (2pFK)^m, \quad (4)$$

в котором $\kappa_1 = V_{nn}$; $\kappa_2 = -\sum_{i \neq n} V_{ni} V_{in} / (E_i - E_n)$, (выражения для κ_3, κ_4 могут быть найдены, например, в [10]).

Здесь индекс σ опущен из-за краткости, $V_{ni} = \langle n\sigma | J_\gamma | i\sigma' \rangle$, и для $\sigma = 0$ все $\kappa_{2m+1} = 0$. Используя максимальный матричный элемент $V_{n, n\pm 1}$, можно оценить (условно) радиус $R_k = K_{\text{max}}$ сходимости серии (4) из выражения

$$|V_{n, n\pm 1} / (E_n - E_{n\pm 1})| 2pFK_{\text{max}} = 1,$$

которое ведет к следующей формуле:

$$R_k = |(E_n - E_{n\pm 1}) / V_{n, n\pm 1}| (2pF)^{-1}. \quad (5)$$

Используя метод непрерывных дробей [1] и значения параметров F и V_3 , можно оценить первые коэффициенты Фурье для волновых функций $\varphi_{n\sigma=0}$ и, следовательно, радиус R_k . Если радиус сходимости достаточно большой, то зависимость торсионных энергий от квантового числа K может быть выражена сериальной формулой (4). При малом R_k пользоваться теорией возмущения нельзя, и слагаемое W должно рассматриваться в нулевом приближении совместно с H_0^{tor} . Такая ситуация возникает, например, для молекулы метанола. Оценка радиуса сходимости R_k для этой молекулы показывает, что $R_k \cong 5$ для основного состояния ($n = 0, \sigma = 0$) и $R_k \cong 0,5$ для ($n = 1, \sigma = 0$), а также для состояния с $n = 2, \sigma = 0$. Для таких молекул зависимость торсионных энергий $E_{n\sigma}(K)$ от квантового числа K должна быть найдена из уравнения

$$\{ F J_\gamma^2 + 2 F p K J_\gamma + V_3 / 2(1 - \cos(3\gamma)) \} \psi_{n\sigma}(\gamma; K) = E_{n\sigma}(K) \psi_{n\sigma}(\gamma; K), \quad (6)$$

которое также является уравнением Маттье [9]. Для нахождения вида $E_{n\sigma}(K)$ может быть использовано свойство периодичности потенциальной функции $V_0(\gamma)$ так, как это сделано в [2, 11]. Волновая функция $\psi_{n\sigma}(\gamma; K)$ может быть записана в виде [5,11]

$$\psi_{n\sigma}(\gamma; K) = \exp [i (\sigma + K p) \gamma] \sum_m b_m^{n K s} \exp (i 3 m \gamma). \quad (7)$$

Из этой формулы видно, что любое изменение величины

$$\sigma(K) = \sigma + p K$$

на целое число, кратное трем, оставляет неизменным решение для волновой функции. Этот факт может быть использован для поиска $E_{n\sigma}(K)$ в виде периодической функции по величине $\theta = a' K$ ($a' = 2\pi p/3$). В [2,11] было предложено использовать для внутренней энергии $E_{n\sigma}$ разложение в ряд Фурье, которое для молекул с осью вращения 3-го порядка принимает вид

$$E_{n\sigma}(K) = \sum_l w_l \cos l(\theta - \theta_0). \quad (8)$$

В этом выражении $\theta_0 = -(2\pi/3)\sigma$, а w_l – не зависящие от σ параметры.

В настоящей статье предлагается использовать следующее выражение для торсионных уровней энергии:

$$E_{n\sigma}(K) = \sum_l b_l \cos l(\theta - \theta_0) / (1 + \sum_l z_l \cos l(\theta - \theta_0)), \quad (9)$$

которое также является периодической функцией величины θ и которое позволяет, как показало приложение к молекуле метанола CH_3OH , существенно улучшить сходимость (9) в сравнении с (8). Выражение (9) может быть получено в приближении, аналогичном приближению <сильной связи>, широко применяемом в квантовой теории твердого тела при рассмотрении движения электрона с заданным импульсом в периодическом поле кристаллической решетки (см., например, [12, 13]). В данном случае это приближение справедливо для торсионных уровней энергии, лежащих ниже вершины потенциального барьера. В рассматриваемом приближении потенциальная функция $V_0(\gamma)$ представляется в виде суммы одномерных потенциалов, отстоящих друг от друга на величину $a = 2\pi/3$

$$V_0(\gamma) \cong \sum_m W_m(\gamma - a m),$$

а волновая функция в виде суммы волновых функций

$$\psi_n(\gamma; K) \cong \sum_m \exp[i \sigma(K) m a] \phi_n(\gamma - a m), \quad (10)$$

локализованных над отдельными потенциалами. Подстановка (10) в формулу для энергии

$$E_n(K) = \langle \psi_n | H_0^{\text{от}} | \psi_n \rangle / \langle \psi_n | \psi_n \rangle,$$

в которой $H_0^{\text{от}}$ определяется из (3), приводит к выражению (9), в котором знаменатель появляется из-за перекрытия волновых функций $\phi_n(\gamma - a m)$ и $\phi_n(\gamma - a l)$. Внутренняя энергия $E_n(K)$ является плавной функцией квантового числа K для фиксированных значений торсионных квантовых чисел n и τ . Квантовое число τ для данного n принимает три значения: 1, 2 или 3 и связано с индексом σ соотношением [5]: для $\sigma = 0$ $K + \tau = 3 N + 1$, для $\sigma = 1$ $K + \tau = 3 N$, для

$\sigma = -1$ $K + \tau = 3N + 2$, N – любое целое число. Введением в формулу (9) параметра $\alpha = (2\pi/3)(1 - p)$ выражение для $E_{n\tau}(K)$ можно записать в виде

$$E_{n\tau}(K) = \sum_l a_l \cos l(\alpha K - \theta'_0) / (1 + \sum_l z_l \cos l(\alpha K - \theta'_0)),$$

в котором $\theta'_0 = 0$ для $\tau = 1$; $\theta'_0 = 2\pi/3$ для $\tau = 2$ и $\theta'_0 = -2\pi/3$ для $\tau = 3$. Из этой формулы можно получить удобное для практического приложения выражение для комбинаций торсионных энергий

$$\begin{aligned} E_n^{(\pm)}(K) &= \{E_{n\tau=2}(K) - E_{n\tau=3}(K)\} / 2 = \sum_l a'_l \sin(\alpha K l) / (1 + \sum_l z'_l \cos(\alpha K l) + \dots) = \\ &= \sum_l a_l \sin(\alpha K l) / (1 + \sum_l z_l K^{2l} + \dots). \end{aligned} \quad (11)$$

Аналитическое представление для спектроскопических параметров $a_m(K)$

Полученное выражение для торсионных уровней энергий $E_{n\tau}(K)$ позволяет относительно просто установить аналитический вид для спектроскопических параметров $a_m(K)$. Для слабо-асимметричных молекул с внутренним вращением поправки к уровням энергий, связанные с асимметрией молекулы, могут быть учтены по теории возмущения, при этом недиагональная в базисе торсионно-вращательных волновых функций матрица гамильтониана молекулы сводится к диагональной форме. Матричные элементы этой матрицы совпадают по форме с выражением (2). Для $m = 0$ параметр $a_0(K)$ определяет значение вращательной энергии (для гипотетического уровня с $J = 0$), т.е.

$$a_0(K) = E_{n\tau}(K) + E_{\text{rot}}(K), \quad (12)$$

в котором второе слагаемое описывает вращение всей молекулы и может быть представлено обычным способом

$$E_{\text{rot}}(K) = A K^2 - D_\kappa K^4 + H_\kappa K^6 + \dots$$

Для торсионных состояний с $\tau = 2, 3$ удобно перейти к комбинациям

$$a_0^{(\pm)}(K) = \{a_0(K, \tau = 2) \pm a_0(K, \tau = 3)\} / 2 \quad (13)$$

и воспользоваться соотношением (11). При диагонализации матрицы по теории возмущений (ТВ) в формулах для спектроскопических постоянных $a_m(K)$ появляются знаменатели $a_0(K, \tau) - a_0(K', \tau')$, которые предполагаются <достаточно большими> и позволяют использовать ТВ (отсутствуют случайные резонансы). В противном случае матрица гамильтониана должна быть диагонализирована численно. Не останавливаясь подробно на выводе параметров $a_m(K)$, приведем конечные выражения для первых коэффициентов $a_1(K)$ и $a_2(K)$, которые получены с использованием либо представления (9) для торсионных энергий, либо степенного представления для этих энергий. Так, вращательная <постоянная> $a_1(K)$ имеет вид

$$a_1(K) = \frac{\sum_i a_i K^i}{1 + \sum_i z_i \cos l(\alpha K + \theta_0) + \sum_i \tilde{z}_i \sin l(\alpha K + \theta_0)}$$

либо

$$a_1(K) = \sum_i a_i K^i / (1 + \sum_i z_i K^i), \quad (14)$$

причем здесь в числителях использовано разложение тригонометрических функций в ряд по K , чтобы избежать смешивания этих функций с полиномиальными. Формула для кватеричной <постоянной> $a_2(K)$ имеет вид

$$a_2(K) = \sum_i a_i K^i / (1 - K^2 + \sum_i z_i K^i) \quad (15)$$

В приведенных формулах a_i, z_i, \tilde{z}_i – варьируемые параметры, которые должны быть определены из экспериментальных значений для $a_m(K)$.

Приложение к молекуле метанола

Для молекулы метанола к настоящему времени известно большое количество экспериментальных значений параметров $a_m(K)$ (полученных в результате обработки экспериментальных данных), которые можно использовать для проверки аналитических выражений для этих параметров. Результаты такой проверки представлены в табл. 1 – 3, которые устроены следующим образом.

Таблица 1

Качество подгонки параметров $a_0(K)$ (из [8]) для основного состояния молекулы метанола CH_3OH

Модель	L	$a_0^{\max} \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$	K
$a_0 + \frac{P(8)}{1 + z_4 K^4 + z_6 K^6}$ $P(8) = \sum_{i=1}^8 a_i K^{2i}$	7	$a_0(n=0, \tau=1)$ 26,35	$K \leq 14$
	7	2,6	$K \neq 9, K \neq 12$
$a_0 + \frac{P(8)}{1 + z_1 K + z_2 K^2 + z_3 K^3}$ $P(8) = a_1 K + a_2 K^2 + a_4 K^4 + a_6 K^6 + a_8 K^8$	8	$a_0^{(+)} = \frac{1}{2} \{ a_0(\tau=2) + a_0(\tau=3) \}$ 33,4	$K \leq 14$
	8	4,4	
$a_1 \frac{P(5)}{1 + z_1 K^2}$ $P(5) = a_1 \sin(\alpha K) + a_2 \sin(2\alpha K) + a_4 \sin(4\alpha K)$	5	$a_0^{(-)} = \frac{1}{2} \{ a_0(\tau=2) - a_0(\tau=3) \}$ 13100	$K \leq 10$
	5	7,1	$K \leq 10$
$\frac{\sum_{i=1}^4 a_i \sin(\alpha i K)}{1 + z_1 K^2 + z_2 K^4}$	7	4,4	$K \leq 14$ $K \neq 13$

Примечания: $a_0^{\max} = \max |a_0^{\text{выч}} - a_0^{\text{экс}}|$; L – число подгоночных параметров $a_i, z_i, \alpha, P(N) = \sum_{i=0}^N a_i K^{2i}$. Для параметра α было найдено значение 0,3970871. Для параметров a_0 были использованы значения из [8].

В первом столбце таблицы представлены аналитические формулы для $a_m(K)$, во втором столбце – число варьируемых параметров, в третьем – максимальная погрешность в подгонке экспериментальных данных, и, наконец, в последнем столбце приведены значения квантовых чисел K , для которых использовались экспериментальные $a_m(K)$ (при наличии случайных резонансов формула (2) не применима, и поэтому часть параметров $a_m(K)$ не может быть использована в обратной задаче). В табл. 1 – 3 также приведено сравнение с полиномиальными представлениями для этих параметров. В частности, из табл. 1, 3 видно, что использование полиномиальных представлений совершенно непригодно для описания комбинаций торсионных энергий $a_0^{(-)}(K)$ или квартичных <постоянных> $a_2(K)$. Более того, анализ показывает, что увеличение количества подгоночных параметров в этих представлениях не позволяет достичь приемлемой точности воспроизведения экспериментальных данных (такая точность достигается, когда число варьируемых параметров приближается к числу экспериментальных данных). Подгонка с новыми моделями представляется достаточно хорошей.

Качество подгонки параметров $a_1(K)$ (из [8]) для основного состояния молекулы метанола CH_3OH

Модель	L	$a_1^{\max} \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$	K
		$a_1(n=0, \tau=1)$	
	3	10,7	
$a_0 + \frac{P(3)}{1+z_2 K^2+z_4 K^4}$	4	7,9	$K \leq 14$ $K \neq 8, K \neq 9$ $K \neq 13$
$a_0 + \frac{a_2 K^2 + a_4 K^4}{1+z_1 \sin(\alpha K)}$	3	5,8	
		$a_1(n=0, \tau=2)$	
	4	12	$K \leq 14$
$a_0 + \frac{P(4)}{1+z_1 K+z_2 K^2}$	4	11,5	$K \neq 1, K \neq 7$
$a_0 + \frac{a_2 K^2 + a_4 K^4}{1+z_1 \sin(\alpha K - \theta_0)}$	3	12	
		$a_1(n=0, \tau=3)$	
	4	42,1	$K \leq 14$
$a_0 + \frac{P(4)}{1+z_1 K^2+z_2 K^4}$	4	8,7	$K \neq 1$ $K \neq 13$
$a_0 + \frac{a_2 K^2 + a_4 K^4}{1+z_1 \sin(\alpha K + \theta_0)}$	4	10,9	

Примечание: $\alpha = 0,3970871$ и $\theta_0 = 2\pi/3$.

Качество подгонки параметров $a_2(K)$ (из [8]) для основного состояния молекулы метанола CH_3OH

Модель	L	$a_2^{\max} \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$	K
		$a_2(n=0, \tau=1)$	
	5	8,3	$K \leq 14$ $K \neq 1, K \neq 9$
$a_0 + \frac{a_1 K + a_2 K^2 + a_4 K^4 + a_6 K^6}{1+z_1 K - K^2}$		$a_2(n=0, \tau=2)$	
	4	11	$K \leq 14$ $K \neq 1$
$a_0 + \frac{a_1 K + a_2 K^2 + a_4 K^4 + a_6 K^6}{1 - K^2}$		$a_2(n=0, \tau=3)$	
	4	5,9	$K \leq 14$ $K \neq 1$
$a_0 + \frac{a_1 K + a_2 K^2 + a_4 K^4}{1+z_1 K - K^2}$			
$P(5)$	5	1104,8	

В табл. 4 показано качество предсказания торсионных энергий $a_0(K)$ для основного состояния молекулы. На первом этапе подгонки экспериментальные данные были обработаны с помощью полученных соотношений для $a_0(K)$ до $K \leq 10$, на втором этапе полученные значения для варьируемых параметров были использованы для расчета $a_0(K)$ для варьируемых параметров были использованы для расчета $a_0(K)$ для $10 < K \leq 14$ и результаты сравнивались с экспериментальными значениями для этих постоянных. И, наконец, в табл. 5 представлены вычисленные значения параметров $a_m(K)$ ($m = 0, 1, 2$) при $K = 15$, которые могут быть использованы для поиска новых линий поглощения в молекуле.

В заключение выражаю благодарность проф. М. Винневиссеру, который предложил мне указанную тему для исследования, С.Н. Михайленко – за помощь, оказанную в работе, Б. Винневиссер и В.П. Качанову – за обсуждение различных аспектов этой работы.

Качество предсказания параметров $a_0(K)$ для основного состояния молекул метанола CH_3OH , полученных с использованием варьируемых параметров, найденных из подгонки до $K \leq 10$

	$a_0(\tau = 1)$	$a_0^{(+)}$	$a_0^{(-)}$
L	5	6	5
$\Delta a_0^{\text{max}} \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}, K \leq 10$	8	3,7	7,1
$K = 11$ эксперим. [8]	552,33	549,50	-9,72
$K = 11$ предск.	552,33	549,50	-9,73
$K = 12$ эксперим. [8]	628,92	629,74	-10,54
$K = 12$ предск.	628,96	629,75	-10,57
$K = 13$ эксперим. [8]	712,55	716,69	-9,49
$K = 13$ предск.	712,70	716,67	-9,75
$K = 14$ эксперим. [8]	803,49	810,19	-7,21
$K = 14$ предск.	803,83	809,93	-7,28

В предсказании использовались следующие модели:

$$a_0(\tau = 1) = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i K^{2i} / (1 + z_1 K + z_4 K^4);$$

$$a_0^{(+)} = a_0 + \sum_{i=1}^3 a_i K^{2i} / (1 + \sum_{i=1}^3 z_i K^{2i});$$

$$a_0^{(-)} = [a_1 \sin(\alpha K) + a_2 \sin(2\alpha K) + a_4 \sin(4\alpha K)] / (1 + z_2 K^2).$$

Вычисленные значения параметров $a_m(K)$ для основного состояния молекулы метанола CH_3OH для $K = 15$

Параметры	$\tau = 1$	$\tau = 2$	$\tau = 3$
$a_0, \text{ см}^{-1}$,	901,95	908,5	912,00
$a_1, \text{ см}^{-1}$,	0,804962	0,80480	0,80468
$a_2, 10^{-6} \text{ см}^{-1}$,	-2,6	-1,75	-1,6

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект N 93-02-3410), а также Международным научным фондом, грант N 3000.

1. Орвилл-Томас В.Д. // Внутреннее вращение в молекулах. М.: Мир, 1977. 510 с.
2. Koehler J.S. and Dennison D.M. // Phys. Rev. 1940. N 57. P. 1006-1021.
3. Necht K.T. and Dennison D.M. // J. Chem. Phys. 1957. N 26. P. 48-69.
4. Lees R.M. and Baker J.G. // J. Chem. Phys. 1968. N 48. P. 5299-5318.
5. Kwan Y.Y. and Dennison D.M. // J. Mol. Spectr. 1972. N 43. P. 291-319.
6. Henningsen J.O. // J. Mol. Spectrosc. 1981. N 85. P. 285-300.
7. Pickett H.M., Cohen E.A., Brinza D.E., Schaefer M.M. // J. Mol. Spectrosc. 1981. N 89. P. 542-547.
8. Moruzzi G., Riminucci P., Strumia F., et al. // J. Mol. Spectrosc. 1990. N 144. P. 139-200.
9. Абрамовиц М., Стиган И.А. // Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979. 831 с.
10. Рид М., Саймон Б. // Методы математической физики. IV. Анализ операторов. М.: Мир, 1982. 428 с.
11. Herschbach D.R. // J. Chem. Phys. 1959. N 31. P. 91-108.
12. Давыдов А.С. // Квантовая механика. М. 1963. 748 с.
13. Давыдов А.С. // Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. 640 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
12 октября 1994 г.

V. I. Starikov. Approximative Formulae for Spectroscopic Parameters of Weakly Asymmetric Molecules with Internal Rotation.

The expressions are obtained for spectroscopic parameters $a_m(K)$ of weakly asymmetric molecules with internal rotation. These parameters determine magnitude of rotational energy of a molecule. The expressions depend on solution of Schrödinger equation which takes into account the periodicity of potential function and strong interaction between internal and over-all rotations. It is proposed to seek the solution for eigenvalues of the Schrodinger equation as ratio of Fourier series with respect to rotational quantum number K . The expressions for $a_m(K)$ were applied to molecule CH_3OH having rotation axis of the third order.