

ВЫСШИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. I

А. А. Овчинников и Н. С. Эрихман

В работе рассматриваются колебательные состояния молекулы типа H_2O . Предположено, что молекулы такого типа описываются моделью двух одинаковых слабо связанных ангармонических квантовых осцилляторов. С помощью этой модели вычислено расщепление частот симметричного и антисимметричного колебаний (A_1 - и B -колебаний). Для колебания с $N=10$ это расщепление оказывается $\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$, что много меньше основной частоты 3900 см^{-1} . Время перехода возбуждения с одной ОН-связи на другую порядка 10^{-3} сек. Ввиду малости расщепления делается вывод о возможности замораживания колебательной энергии на одной из ОН-связей.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности локализации колебательной энергии на валентной связи в молекулах типа XY_2 . С этой целью получена и исследована зависимость времени перехода колебательной энергии с одной связи на другую от номера уровня, константы ангармонизма валентного колебания и константы взаимодействия между связями.

Рассмотрим молекулу типа XY_2 . Будем считать, что масса центрального атома m_X много больше m_Y . К числу таких молекул относятся молекулы H_2O , D_2O , H_2S и некоторые другие. В этом случае молекулярные колебания хорошо описываются моделью трех слабо связанных ангармонических осцилляторов,¹ два из которых соответствуют колебаниям валентных связей, а третий — изменению угла между ними. Причиной этого является то, что потенциальная энергия в нулевом приближении представляется моделью валентных сил [1, 2], а кинематическое взаимодействие мало ввиду малости отношения масс ($m_Y/m_X \ll 1$). Можно показать, что влияние деформационного колебания на время перехода энергии высоко-возбужденного колебания с одной связи на другую пренебрежимо мало [3]. Поэтому при расчете можно ограничиться моделью двух слабо связанных ангармонических осцилляторов. Гамильтониан такой системы имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W},$$

$$\hat{H}_0 = \omega \left\{ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U(y) \right\}, \hat{W} = \left(-2\beta_k \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + 2\beta_d xy \right), \quad (1)$$

где x и y — изменения длины связей, ω — частота валентного колебания, β_k и β_d — константы кинематического и динамического взаимодействия. В формуле (1) частота ω и параметры β_k и β_d выражены в обратных сантиметрах. Слабая связь означает, что $|\beta_k/\omega| \ll 1$ и $|\beta_d/\omega| \ll 1$ (для молекулы H_2O эти величины ~ 0.01). В качестве кривых потенциальной энергии $U(x)$ и $U(y)$ мы выбираем потенциал Морзе.

Как показано в работе [4], при наличии ангармонизма и слабой связи между двумя одинаковыми осцилляторами возможна локализация колебательной энергии на одном из них.

¹ Это верно, если энергия колебаний не слишком близка к энергии диссоциации.

Физическая причина этого явления состоит в следующем. Представим, что первый осциллятор находится на n -м уровне, а второй — на нулевом, тогда в силу соотношения $E_n - E_{n-1} \neq E_1 - E_0$ (осцилляторы ангармонические) и закона сохранения энергии первый осциллятор не может отдать один квант энергии другому осциллятору и таким образом передать часть энергии (что вполне осуществимо для гармонических осцилляторов). Для ангармонических осцилляторов возможна только передача всей энергии от одного осциллятора к другому. Однако, как показано в настоящей работе, время такой передачи для высоковозбужденных колебаний оказывается на несколько порядков больше, чем время перехода для колебаний с номером $n=1$.

Для вычисления времени перехода колебательной энергии с одной связи на другую достаточно вычислить энергетическое расщепление $\epsilon_n(N)$ симметричного и антисимметричного колебательных состояний [5], которые состояются из вырожденных состояний гамильтониана \hat{H}_0 . Этим состояниям соответствуют собственные функции вида

$$\begin{aligned} |n, N-n\rangle_{(S)} &= \frac{|n, N-n\rangle + |N-n, n\rangle}{\sqrt{2}}, \\ |n, N-n\rangle_{(A)} &= \frac{|n, N-n\rangle - |N-n, n\rangle}{\sqrt{2}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где вектор состояния $|n, N-n\rangle$ описывает возбуждение, при котором n квантов находится на первом осцилляторе и $N-n$ квантов — на втором. Следует подчеркнуть, что благодаря ангармонизму валентных колебаний вырожденными состояниями в нулевом приближении по β являются лишь состояния $|n, N-n\rangle$ и $|N-n, n\rangle$, а не все состояния вида $|m, N-m\rangle$, как это было бы в гармоническом случае. Это приводит к тому, что собственные функции имеют вид (2). Сделанные замечания показывают, что ангармонизм колебаний в системе двух слабо связанных одинаковых осцилляторов приводит не к малым поправкам в стационарных волновых функциях, а радикально меняет их вид и характер колебания. Математические условия ангармоничности колебаний можно выразить с помощью неравенства

$$|E_{n, N-n} - E_{n+1, N-n-1}| \geq 2\beta, \quad (3)$$

где $E_{n, N-n}$ — энергия состояния $|n, N-n\rangle$ при $\beta=0$. В случае потенциала Морзе $E_{n, N-n}$ имеет вид

$$E_{n, N-n} = \omega \left\{ (N+1) - \frac{x_e}{\omega} \left[\left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \left(N - n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \right\}, \quad (4)$$

где ω и x_e — параметры потенциала (для молекулы H_2O $\omega=3900$, $x_e=100 \text{ см}^{-1}$). Из (3) и (4) следует, что при увеличении полного числа квантов N и фиксированном n наступает момент, когда стационарные волновые функции имеют вид (2) и характер колебаний существенно отличается от гармонического, даже если при малых N ангармонические поправки малы.

Перейдем к вычислению энергетического расщепления $\epsilon_n(N)$, которое с временем перехода $\tau_n(N)$ связано соотношением [5]

$$\tau_n(N) = \frac{\pi}{\epsilon_n(N)}. \quad (5)$$

Расчет энергетического расщепления $\epsilon_n(N)$ в первом порядке по константам взаимодействия β_k и β_d сводится к вычислению матричных элементов ${}_{(S)}\langle n, N-n | \hat{W} | n, N-n \rangle_{(S)}$ и ${}_{(A)}\langle n, N-n | \hat{W} | n, N-n \rangle_{(A)}$. Результаты такого расчета приведены в работе [6] и дают следующее выражение для величины $\epsilon_n(N)$:

$$\epsilon_n(N) = \frac{(N-2n)(\beta_k/\omega) + (\beta_d/\omega)}{(x_e/\omega)} \frac{(x_e/\omega)^{N-2n} (N-n)!}{(N-2n)^2 n!}. \quad (6)$$

Подставляя в (6) параметры молекулы H_2O и D_2O [7], $\omega = 3900 \text{ см}^{-1}$, $\beta_k/\omega = 0.016$, $\beta_d/\omega = -0.01$, $x_e/\omega = 0.025$ и $\omega = 3000 \text{ см}^{-1}$, $\beta_k/\omega = -0.032$, $\beta_d/\omega = 0.006$, $x_e/\omega = 0.013$ соответственно, получим при $N=10$ и $n=0$ следующие значения для $\varepsilon_0(10) = \varepsilon_{10}$:

$$\varepsilon_{10} = -0.14 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1} (\text{H}_2\text{O}); \quad \varepsilon_{10} = -0.56 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1} (\text{D}_2\text{O}). \quad (7)$$

Такие малые значения величины расщепления ε_{10} возникают из-за малости параметра $x_e/\omega \sim 0.025$, который в формуле (6) для энергетического расщепления $\varepsilon_n(N)$ входит в $(N-2n)$ -й степени. Естественно поэтому вычислить вклад в расщепление $\varepsilon_n(N)$, возникающий от членов более высокого порядка по константам взаимодействия (β_k/ω) и (β_d/ω) , но зато более низкого порядка по параметру (x_e/ω) .

Вычисление вклада таких членов сводится к диагонализации матрицы, составленной из матричных элементов оператора \hat{H} между всеми возможными состояниями $|n, N-n\rangle$, в которых полное число квантов N остается неизменным. Поскольку мы хотим получить вклад от членов наименьшего порядка по параметру (x_e/ω) , вычисление матричных элементов $\langle n, N-n | \hat{H} | m, N-m \rangle$ можно проводить с гармоническими функциями. Обозначая через v_{mn} ту часть матричного элемента $\langle n, N-n | \hat{H} | m, N-m \rangle$, которая зависит от индексов m и n , получим следующее выражение для величины v_{mn} :

$$v_{mn} = 2x_e(nN - n^2)\delta_{mn} + \beta\{\sqrt{n(N-n+1)}\delta_{mn-1} + \sqrt{(n+1)(N-n)}\delta_{mn+1}\}, \quad (8)$$

где $\beta = \beta_k + \beta_d$. Секулярное уравнение, соответствующее матрице (8), имеет вид

$$2x_e(Nn - n^2)C_n + \beta\sqrt{n(N-n+1)}C_{n-1} + \beta\sqrt{(n+1)(N-n)}C_{n+1} = EC_n. \quad (9)$$

Уравнение (9) инвариантно относительно замены $n \rightarrow N-n$. Это означает, что все его решения распадаются на симметричные, не меняющие знак при такой подстановке, и антисимметричные, меняющие знак при этой замене. Можно показать, что симметричные и антисимметричные термы при изменении параметра β не пересекаются.

Для вычисления $\varepsilon_n(N)$ необходимо диагонализировать матрицу (8). Аналитическое решение этой задачи в общем случае невозможно. Однако во многих практически интересных случаях выполнено условие

$$x_e \gg \beta. \quad (10)$$

Это позволяет рассматривать недиагональную часть матрицы V_{mn} как возмущение (см. ниже), причем малым параметром является величина

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{\beta}{2x_e}. \quad (11)$$

В уравнении (9) удобно сделать замену

$$C_n = \frac{\psi_n}{\sqrt{n!(N-n)!}}, \quad (12)$$

тогда система (9) преобразуется к виду

$$(Nn - n^2)\psi_n + \frac{1}{\gamma}(n\psi_{n-1} + (N-n)\psi_{n+1}) = \varepsilon\psi_n \quad (13)$$

или

$$\left(\hat{\varepsilon}_0 + \frac{1}{\gamma}\hat{Z}\right)\psi = \varepsilon\psi, \quad (14)$$

где $\hat{\varepsilon}_0$ и \hat{Z} — диагональная и недиагональная части ядра линейной системы (13) и $\varepsilon = E/2x_e$. Матрица оператора в базисе симметричных и антисимметричных состояний имеет вид

$$\begin{array}{|c|c|c|c|}
 \hline
 \begin{array}{c} 0, N, 0, \dots \\ 1, 0, N-1, 0, \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots 0, \frac{N}{2} + 2, 0 \\ \dots \frac{N}{2} - 1, 0, \frac{N+2}{\sqrt{2}} \\ \dots 0, \frac{N}{\sqrt{2}}, 0 \end{array} & 0 & \begin{array}{c} 0, N, 0, \dots \\ 1, 0, N-1, \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots 0, 0, \frac{N+3}{3} \\ \dots 0, \frac{N-1}{2}, \frac{N+1}{2} \end{array} & 0 \\
 \hline
 0 & \begin{array}{c} 0, N, 0, \dots \\ 1, 0, N-1, \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots 0, \frac{N}{2} + 2 \\ \dots \frac{N}{2} - 1, 0 \end{array} & 0 & \begin{array}{c} 0, N, 0, \dots \\ 1, 0, N-1, \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots 0, \frac{N+3}{2} \\ \dots \frac{N-1}{2}, \frac{N-1}{2} \end{array} \\
 \hline
 \end{array} \quad (15)$$

$N - \text{четно}$
 $N - \text{нечетно}$

или

$$\hat{Z} = \begin{pmatrix} Z^{(S)} & 0 \\ 0 & Z^{(A)} \end{pmatrix}, \quad (16)$$

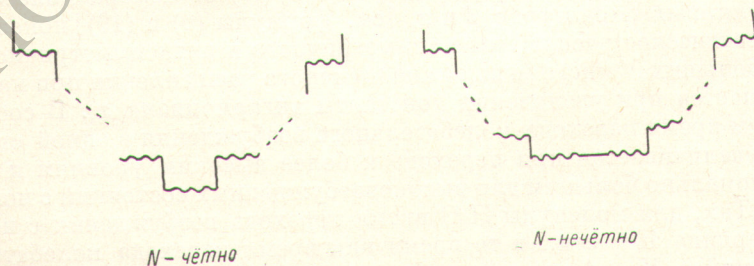
где матрицы операторов $Z^{(S)}$ и $Z^{(A)}$ очевидным образом получаются из (15). Поправки l -го порядка к энергиям симметричного и антисимметричного термина выражаются через операторы $Z^{(S)}$ и $Z^{(A)}$ с помощью следующих формул:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_n^{(l, S)} &= {}_{(S)}\langle n, N-n | \hat{Z}^{(S)} \left[\frac{1}{\varepsilon_n^{(0)} - \hat{\varepsilon}_0} \hat{Z}^{(S)} \right]^{l-1} | n, N-n \rangle_{(S)} \left(\frac{1}{\gamma} \right)^l, \\ \varepsilon_n^{(l, A)} &= {}_{(A)}\langle n, N-n | \hat{Z}^{(A)} \left[\frac{1}{\varepsilon_n^{(0)} - \hat{\varepsilon}_0} \hat{Z}^{(A)} \right]^{l-1} | n, N-n \rangle_{(A)} \left(\frac{1}{\gamma} \right)^l. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Используя (17), можно вычислить энергетическое расщепление симметричного и антисимметричного термов $\varepsilon_n^{(l)}$, которое дается выражением

$$\varepsilon_n^{(l)} = \varepsilon_n^{(l, S)} - \varepsilon_n^{(l, A)}. \quad (18)$$

При вычислении $\varepsilon_n^{(l)}$ использовался диаграммный метод. При этом трудно убедиться, что величина $\varepsilon_n^{(l)}$ будет отлична от нуля только при $l \geq N - 2n$. Таким образом, главный вклад в расщепление $\varepsilon_n(N)$ дают члены $(N - 2n)$ -го порядка по параметру $(1/\gamma)$. Соответствующие диаграммы показаны на рисунке.



На этом рисунке волнистая линия обозначает величину $1/\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}$, вертикальная черточка — матричный элемент $\hat{Z}_{j, j+1}/\gamma$ и горизонтальная —

матричный элемент $\hat{Z}_{(N-1)/2 (N-1)/2/\gamma}$, причем в случае четного N имеется одна диаграмма $(N - 2n)$ -го порядка, отличная от нуля, а при нечетном — две одинаковые диаграммы $(N - 2n)$ -го порядка. Вычисление этих диаграмм приводит к следующей формуле для расщепления:

$$\epsilon_n(N) = (-1)^{N+1} \frac{2(N-n)!}{n! [(N-2n-1)!]^2} \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{N-2n} (2x_e). \quad (19)$$

При $N \gg n$, учитывая следующий член разложения по $(1/\gamma)$, получим

$$\epsilon_n(N) = (-1)^{N+1} \frac{2(N-n)!}{n! [(N-2n-1)!]^2} \left\{ 1 + \frac{2 \ln N}{\gamma^2 N} \right\} \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{N-2n} (2x_e). \quad (20)$$

Из (20) видно, что следующий член разложения становится сравнимым с первым при $\gamma \sim \sqrt{2/N}$. Отсюда получаем условие применимости формул (19) и (20)

$$\gamma > \sqrt{\frac{2}{N}} \quad \text{или} \quad \frac{\beta}{2x_e} < \sqrt{\frac{N}{2}}. \quad (21)$$

Используя формулы (19) и (5), подсчитаем энергетическое расщепление и время перехода для уровня с $N=10$ и $n=0$. Результаты расчета приведены в таблице.

Молекула	ω , см ⁻¹	β , см ⁻¹	x_e , см ⁻¹	ϵ_{10} , см ⁻¹	τ_{10} , сек.
H ₂ O	3900	50	100	$0.18 \cdot 10^{-7}$	10^{-3}
D ₂ O	3000	50	50	$0.1 \cdot 10^{-4}$	10^{-6}
H ₂ Se	2500	8	42	10^{-10} *	10^2
H ₂ S	2797	5	50	10^{-10} *	10^2

* ϵ_{10} вычислено с помощью формулы (6).

Точность вычисленных значений ϵ_{10} можно оценить в 100%, ибо константа ангармонизма x_e для высоковозбужденных уровней экспериментально неизвестна и поэтому вычислялась по формуле $x_e = \omega^2/4(D + \omega/2)$, где D — энергия диссоциации радикала XY.

Приведенные численные результаты, а также вид аналитической зависимости энергетического расщепления $\epsilon_n(N)$ от номера колебаний N и молекулярных параметров β и x_e [см. формулы (6) и (19)] показывают, что энергетическое расщепление симметричного и антисимметричного термов при больших N много меньше аналогичного расщепления при малых N и уменьшается при увеличении константы ангармонизма x_e . В соответствии с этим время перехода колебательного возбуждения с одной связи на другую увеличивается при переходе к более высоким уровням и оказывается аномально большим для высоковозбужденных состояний с номерами $N \sim 10$. Так, для молекулы H₂O время перехода возбуждения с номером $N=10$ порядка 10^{-3} сек., в то время как время перехода колебательных возбуждений с $N \sim 1$ есть величина порядка 10^{-12} сек. Таким образом, мы приходим к выводу, что в молекулах типа XY₂ наличие ангармонизма приводит к локализации энергии высоковозбужденного колебания на валентной связи.

В заключение отметим, что учет спина тождественных ядер не меняет сделанных выводов.

Авторы благодарны М. А. Ельяшевичу и И. А. Мисуркину за интерес к работе и критические замечания.

Литература

- [1] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [2] М. А. Ельяшевич. Тр. ГОИ, 12, вып. 106, 1938.
- [3] А. А. Овчинников, Н. С. Эрихман. Опт. и спектр., 34, в. 5, 1973.
- [4] А. А. Овчинников. ЖЭТФ, 57, 263, 1969.
- [5] М. И. Подгорецкий, О. А. Хрусталева. Усп. физ. наук, 81, 217, 1963.
- [6] H. S. Hears, G. Herzberg. Z. Phys., 133, 48, 1952.
- [7] Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурзюзов, В. А. Медведев, И. В. Вейц, Г. А. Бергман, В. С. Юнгман, Н. П. Ртищева, Л. Ф. Куратова. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Изд. АН СССР, М., 1962.

Поступило в Редакцию 18 августа 1969 г.
