

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КУБИЧНЫХ  
АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
ДЛЯ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ  
ИЗ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ  
С УЧЕТОМ ПОПРАВОК 4-ГО ПРИБЛИЖЕНИЯ  
ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ**

*М. Р. Расовский и Ю. И. Пономарев*

Методом контактных преобразований в 4-м приближении теории возмущений получены выражения для величин  $\gamma_{ss'}$ , входящих в формулу

$$B_v = B_e - \sum_s \alpha_s \left( v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_{ss'} \gamma_{ss'} \left( v_s + \frac{1}{2} \right) \left( v_{s'} + \frac{1}{2} \right),$$

через кубичные силовые ангармонические постоянные в нормальных координатах. На основе этого найдены новые значения постоянных колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha$  и кубичных ангармонических силовых постоянных.

Согласно общепринятой методике, кубические ангармонические силовые постоянные в нормальных координатах определяются из набора постоянных колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha$ . Последние в свою очередь отыскиваются из экспериментальной совокупности вращательных постоянных  $B_v$ . Теория возмущений приводит к следующей формуле:

$$B_v = B_e - \sum_s \alpha_s \left( v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_{ss'} \gamma_{ss'} \left( v_s + \frac{1}{2} \right) \left( v_{s'} + \frac{1}{2} \right) + \dots, \quad (1)$$

где  $v_s$  — колебательное квантовое число для  $s$ -го типа нормальных колебаний, а индекс  $e$  относится к равновесному состоянию молекулы. При этом вычисление кубичных ангармонических постоянных  $k_{ss's''}$  проводится обычно во 2-м приближении теории возмущений. Последнее означает, что в формуле (1) пренебрегают всеми  $\gamma_{ss'}$  и последующими членами разложения. Однако при наличии колебательных резонансов, а также в случае больших значений коэффициентов  $k$  отбрасывание в (1) членов с  $\gamma$  может привести к существенным ошибкам в определении  $\alpha_s$  из  $B_v$  и, как следствие, силовых постоянных в нормальных координатах  $k_{ss's''}$  и естественных координатах  $f_{ss's''}$ . Для симметричной трехатомной молекулы с симметрией  $C_{2v}$  такая ситуация может возникнуть, в частности, из-за больших значений коэффициентов  $k_{111}$  и  $k_{133}$ . Поэтому представляет интерес выяснить, как влияет на определение силового поля молекулы из экспериментальных данных учет поправок, обусловленных более высоким приближением теории возмущений.

В настоящей работе делается попытка оценить вклад во вращательные постоянные  $B_v$ , обусловленный наличием в формуле (1) членов с  $\gamma$ , и затем на основе уточненных значений постоянных колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha$  определить новые кубические силовые ангармонические

коэффициенты. В качестве конкретного примера рассмотрена молекула  $D_2O$ . Проведенные расчеты показывают, что постоянные колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha$  и вычисленные на их основе кубические ангармонические постоянные в нормальных и естественных координатах в общем случае заметно меняются по сравнению со своими значениями, полученными в пренебрежении величинами  $\gamma$ .

Заметим, что задача об отыскании постоянных  $\alpha$  и  $\gamma$  из уравнений типа (1) была бы чрезвычайно простой (сводилась бы к решению системы линейных уравнений), если бы в распоряжении исследователей имелось достаточное количество экспериментальных данных о колебательно-вращательных спектрах многоатомных молекул. В силу же весьма ограниченного количества такого рода данных проблема резко осложняется, требуя для своего решения тех или иных «обходных» путей. В данной работе — это метод последовательных приближений, описываемый ниже.

Для решения задачи в настоящей статье выбран метод контактных преобразований, суть которого подробно изложена, например, в работах [1-3]. Отметим лишь, что мы берем в общем выражении для однократно преобразованного гамильтониана  ${}^{(1)}H$  не два, как это сделано, скажем, в предыдущей работе [4], а четыре первых члена разложения унитарного оператора  $U = \exp(i\lambda S_1)$  по параметру малости  $\lambda$ . (Здесь оператор  $S_1$  является генератором первого контактного преобразования). Это сделано по той причине, что отдельные члены в  $S_1$  содержат большие по величине коэффициенты  $k_{ss's''}$ . С учетом всего сказанного имеем в 4-м приближении теории возмущений [2, 3] (мы ограничиваемся только одним контактным преобразованием)

$${}^{(1)}H_4 = H_4 + i[S_1, H_3] - \frac{1}{2}[S_1, [S_1, H_2]] - \frac{i}{8}[S_1, [S_1, [S_1, H_1]]], \quad (2)$$

где [4]

$$H_1 = \sum_s k_{sss} Q_s^3 + \sum_{s' \neq s} k_{ss's'} Q_s^2 Q_{s'} + \sum_{s'' \neq s' \neq s} k_{ss's''} Q_s Q_{s'} Q_{s''} + \sum_{i,s} C_s^i Q_s, \quad (3)$$

$$H_2 = \sum_{i,s} \mu_{ss}^i Q_s^2 + \sum_{i,s' \neq s} \mu_{ss'}^i Q_s Q_{s'}, \quad (4)$$

$$S_1 = S'_v + S''_v + S'_R + S_R, \quad (5)$$

$$S_v = - \sum_s \frac{k_{sss}}{3\omega_s} (P_s Q_s^2 + Q_s P_s Q_s + Q_s^2 P_s + 2P_s^3),$$

$$S'_v = \sum_{s' \neq s} \frac{k_{ss's'}}{\omega_{s'} (\omega_{s'}^2 - 4\omega_s^2)} \{ \omega_s \omega_{s'} Q_s (P_s Q_{s'} + Q_s P_{s'}) -$$

$$- (\omega_{s'}^2 - 2\omega_s^2) Q_s^2 P_{s'} + 2\omega_s^2 P_s^2 P_{s'} \},$$

$$S''_v = - \sum_{s'' \neq s' \neq s} D_{ss's''} k_{ss's''} \{ \omega_s (\omega_s^2 - \omega_{s'}^2 - \omega_{s''}^2) P_s Q_{s'} P_{s''} +$$

$$+ \omega_{s'} (\omega_{s'}^2 - \omega_{s''}^2 - \omega_s^2) Q_s P_{s'} Q_{s''} + \omega_{s''} (\omega_{s''}^2 - \omega_{s'}^2 - \omega_s^2) Q_s Q_{s'} P_{s''} -$$

$$- 2\omega_s \omega_{s'} \omega_{s''} P_s P_{s'} P_{s''} \},$$

$$S_R = - \sum_{i,s} \frac{C_s^i}{\omega_s} P_s$$

(6)

(всюду принято  $\hbar=1$ ).

В последних соотношениях  $C_s^i$  и  $\mu_{ss}^i$  — коэффициенты разложения обратного момента инерции по нормальным координатам (для каждой из главных осей). В выражениях (2)–(4) опущены слагаемые, содержащие квартичные силовые постоянные и силовые постоянные высших порядков, а также слагаемые, описывающие кориолисово взаимодействие, как имеющие более высокий порядок малости, чем оставшиеся члены.

Подстановка (3)–(6) в (2) позволяет получить выражения для величин  $\gamma$  как функций силовых ангармонических коэффициентов  $k_{ss's''}$  в общем виде; однако ввиду их значительной громоздкости мы не приводим здесь

этих соотношений. Ограничимся для простоты лишь одним частным примером — симметричной трехатомной молекулой. В этом случае будем иметь

$$\begin{aligned}
 \gamma_{ss}^i = C_s^i & \left\{ -\frac{81 k_{sss}^3}{2 \omega_s^3} - \frac{k_{sss}^2 k_{sss'} (747 \omega_s^4 - 453 \omega_s^2 \omega_{s'}^2 + 61 \omega_{s'}^4)}{4 \omega_s^2 \omega_{s'} (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2)^2} - \right. \\
 & - \frac{k_{sss'}^2 k_{sss''} (16 \omega_s^8 - 230 \omega_s^6 \omega_{s'}^2 + 765 \omega_s^4 \omega_{s'}^4 - 629 \omega_s^2 \omega_{s'}^6 + 132 \omega_{s'}^8)}{8 \omega_s \omega_{s'}^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2)^2 (\omega_{s'}^2 - 4 \omega_s^2)^2} + \left. \frac{9 k_{sss'} k_{s'ss'}^2}{4 \omega_s (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2)} \right\} + \\
 & + C_{s'}^i \left\{ \frac{3 k_{sss} k_{sss'}^2 (13 \omega_s^2 - 24 \omega_{s'}^2) \omega_s}{8 \omega_s^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2)^2} - \frac{3 k_{sss}^2 k_{sss'} (7 \omega_s^2 - 32 \omega_{s'}^2)}{2 \omega_s^2 \omega_{s'} (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2)} - \right. \\
 & - \frac{9 k_{sss}^2 k_{s'ss'} (8 \omega_s^4 - 5 \omega_s^2 \omega_{s'}^2 + \omega_{s'}^4)}{2 \omega_{s'}^3 (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2)^2} - \frac{k_{sss} k_{s'ss'}^2 (24 \omega_s^4 - 157 \omega_s^2 \omega_{s'}^2 + 107 \omega_{s'}^4)}{4 \omega_{s'}^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2)^2} + \\
 & + \left. \frac{k_{sss} k_{sss'} k_{s'ss'} (14 \omega_s^4 - 272 \omega_s^2 \omega_{s'}^2 + 93 \omega_{s'}^4)}{4 \omega_s \omega_{s'}^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_{s'}^2)} \right\}, \\
 \gamma_{ss}^{i3} = C_s^i & \left\{ -\frac{k_{s33}^3 (17 \omega_s^4 - 76 \omega_s^2 \omega_3^2 + 16 \omega_3^4) \omega_3^2}{\omega_s^3 (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)^3} - \frac{k_{s33}^2 k_{s33} (\omega_s^4 + 3 \omega_s^2 \omega_3^2 + 4 \omega_3^4)}{\omega_s^3 (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)^2} + \right. \\
 & + \frac{28 k_{s33} k_{s33}^2 (\omega_s^2 - 2 \omega_3^2) \omega_3}{\omega_s^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)^2} + \frac{k_{s33} k_{s33} k_{s'33} (\omega_s^2 - 2 \omega_3^2) \omega_3}{2 \omega_s \omega_{s'} (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)} - \\
 & - \frac{k_{s33} k_{s33} k_{s'33} (17 \omega_s^4 - 106 \omega_s^2 \omega_3^2 + 406 \omega_s^2 \omega_3^2 - 68 \omega_3^2 \omega_s^2)}{4 \omega_s^2 \omega_{s'} (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)} \left. \right\} + C_{s'}^i \left\{ \frac{5 k_{s33}^2 k_{s'33} (2 \omega_s - \omega_{s'})}{4 \omega_s \omega_{s'} (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)} + \right. \\
 & + \frac{k_{s33}^2 k_{s'33} (12 \omega_s^2 - 41 \omega_3^2) \omega_s}{4 \omega_s^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)^2} - \frac{k_{s33} k_{s'33}^2 (7 \omega_s^2 - 2 \omega_3^2 - 3 \omega_3^2) \omega_s \omega_3}{\omega_{s'} (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)^2} - \\
 & - \frac{13 k_{s33} k_{s33} k_{s33}}{2 \omega_s^2 \omega_{s'}} + \frac{k_{s33} k_{s'33}^2 (12 \omega_s^2 - 41 \omega_3^2) \omega_3}{4 \omega_s^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)^2} + \\
 & + \frac{k_{s33} k_{s33} k_{s'33} (8 \omega_s^4 + 54 \omega_s^2 \omega_3^2 - 11 \omega_s^2 \omega_3^2 - 176 \omega_s^2 \omega_3^2 + 30 \omega_3^4)}{4 \omega_s \omega_{s'}^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)} + \\
 & + \frac{k_{s33} k_{s'33} k_{s33} k_{s'33} (\omega_s^2 - 7 \omega_3^2 + 4 \omega_3^2) \omega_3}{(\omega_s^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)} + \\
 & + \frac{k_{s33} k_{s33} k_{s'33} (5 \omega_s^2 \omega_3^4 - 16 \omega_s^4 \omega_3^2 + 3 \omega_3^6 - 12 \omega_s^4 \omega_3^2 - 20 \omega_s^4 \omega_3^2 + 64 \omega_s^2 \omega_3^2 \omega_3^2)}{\omega_s \omega_{s'}^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)} - \\
 & - \left. \frac{6 k_{s33} k_{s33} k_{s'33}}{\omega_{s'}^3} - \frac{3 k_{s33} k_{s33} k_{s'33} (\omega_s^2 - 3 \omega_3^2)}{2 \omega_s \omega_{s'}^2 (\omega_s^2 - 4 \omega_3^2)} \right\}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Здесь  $s, s'$  принимают значения 1 и 2, причем  $s \neq s'$ ; суммирования по совпадающим индексам нет.

$$\begin{aligned}
 \gamma_{ss}^{i3} = C_r^i & \left\{ \frac{3 k_{r33}^3 (13 \omega_r^2 - 24 \omega_3^2) \omega_3}{8 \omega_r^2 (\omega_r^2 - 4 \omega_3^2)^2} - \frac{9 k_{r33} k_{r33}^2 (\omega_r^4 - 5 \omega_r^2 \omega_3^2 + 8 \omega_3^4)}{2 \omega_r^3 (\omega_r^2 - 4 \omega_3^2)^2} + \right. \\
 & + k_{r33} k_{r33}^2 \omega_3 \left[ \frac{3 \omega_r^2 + 6 \omega_3^2 - 16 \omega_3^2}{8 \omega_r \omega_t (\omega_r^2 - 4 \omega_3^2)^2} + \frac{3 (\omega_r^2 - 2 \omega_3^2)}{4 \omega_r^2 (\omega_r^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_r^2 - 4 \omega_3^2)} \right] + \\
 & + \left. \frac{k_{r33} k_{r33}^2 (9 \omega_r^2 + 16 \omega_r^2 \omega_3^2 - 3 \omega_r^2 \omega_3^4 - 32 \omega_r^2 \omega_3^4 + 96 \omega_r^2 \omega_3^4 - 46 \omega_r^4 \omega_3^2)}{4 \omega_r \omega_t^2 (\omega_r^2 - 4 \omega_3^2) (\omega_r^2 - 4 \omega_3^2)^2} \right\}.
 \end{aligned}$$

В последней формуле  $r$  и  $t$  также принимают (неодновременно) значения 1 и 2, но по одинаковым индексам ведется суммирование

$$\begin{aligned}
 \gamma_{12}^i = C_1^i & \left\{ -\frac{k_{122}^3 (17 \omega_1^4 - 76 \omega_1^2 \omega_2^2 + 16 \omega_2^4) \omega_2^2}{\omega_1^3 (\omega_1^2 - 4 \omega_2^2)^3} - \frac{k_{111}^2 k_{122} (\omega_1^4 + 3 \omega_1^2 \omega_2^2 + 4 \omega_2^4)}{\omega_1^3 (\omega_1^2 - 4 \omega_2^2)^2} + \right. \\
 & + \frac{28 k_{111} k_{122}^2 (\omega_1^2 - 2 \omega_2^2) \omega_2}{\omega_1^2 (\omega_1^2 - 4 \omega_2^2)^2} + \frac{k_{111} k_{112} (96 \omega_1^4 - 407 \omega_1^2 \omega_2^2 + 41 \omega_2^4)}{4 \omega_1 \omega_2 (\omega_1^2 - 4 \omega_2^2)^2} - \\
 & - \frac{2 k_{112}^2 k_{122} (25 \omega_1^6 - 106 \omega_1^4 \omega_2^2 + 50 \omega_1^2 \omega_2^4 - 6 \omega_2^6)}{\omega_1^2 \omega_2 (\omega_1^2 - 4 \omega_2^2) (\omega_2^2 - 4 \omega_1^2)^2} - \frac{k_{111} k_{112} k_{222} (185 \omega_1^2 - 44 \omega_2^2)}{2 \omega_1^2 \omega_2 (\omega_2^2 - 4 \omega_1^2)} + \\
 & + \left. \frac{k_{112} k_{122} k_{222} (57 \omega_1^4 - 292 \omega_1^2 \omega_2^2 + 96 \omega_2^4)}{2 \omega_1 \omega_2^2 (\omega_1^2 - 4 \omega_2^2) (\omega_2^2 - 4 \omega_1^2)} \right\}.
 \end{aligned}$$

Вычисление силовых коэффициентов  $k$  проводилось по методу последовательных приближений с применением формулы

$$A_s - A_0 = - \sum_s \alpha_s^A v_s + \sum_{ss'} \gamma_{ss'}^A \left[ v_s v_{s'} + \frac{1}{2} (v_s + v_{s'}) \right], \quad (8)$$

и аналогичных для  $B_s$  и  $C_s$ . В численных расчетах использовались экспериментальные данные для молекулы  $D_2O$ , взятые из работ [5, 6]. Первоначально в соотношениях (8) полагалось  $\gamma_{ss'} = 0$ , и методом наименьших квадратов отыскивался набор постоянных  $\alpha_s^{(0)}$  в нулевом приближении, из которого, в свою очередь, находилась совокупность кубических силовых коэффициентов  $k_{ss's''}^{(0)}$ . Будучи затем подставлена в правые части соотношений (8), эта совокупность  $k^{(0)}$  позволяла вычислить постоянные первого приближения  $\alpha_s^{(1)}$  и  $k_{ss's''}^{(1)}$  и т. д.

Таблица 1  
Постоянные колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha$  для молекулы  $D_2O$  (в  $cm^{-1}$ )

	$\alpha_1^A$	$\alpha_2^A$	$\alpha_3^A$	$\alpha_1^B$	$\alpha_2^B$	$\alpha_3^B$	$\alpha_1^C$	$\alpha_2^C$	$\alpha_3^C$
Без учета $\gamma$	0.2508	-1.1934	0.5952	0.0931	-0.0780	0.0417	0.0758	0.0497	0.0551
С учетом $\gamma$	0.1596	-1.1531	0.4858	0.0677	-0.0715	0.0231	0.0574	0.0571	0.0404

Таблица 2  
Постоянные колебательно-вращательного взаимодействия  $\gamma$  для молекулы  $D_2O$  (в  $cm^{-1} \cdot 10^{-3}$ )

Главная ось инерции	$\gamma_{11}$	$\gamma_{22}$	$\gamma_{33}$	$\gamma_{12}$	$\gamma_{13}$	$\gamma_{23}$
A	-27.032	11.406	-32.781	28.872	-53.140	-8.020
B	-8.612	-2.098	-6.661	11.078	-13.427	3.960
C	-6.004	-0.492	-4.840	7.873	-10.689	2.705

Табл. 1 и 2 содержат результаты расчета постоянных колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha$  и  $\gamma$  из экспериментального набора  $B_s$ . Результаты расчета кубических коэффициентов ангармоничности в нор-

Таблица 3  
Силовые ангармонические постоянные для молекулы  $D_2O$  в нормальных координатах (в  $cm^{-1}$ )

	$k_{111}$	$k_{112}$	$k_{122}$	$k_{222}$	$k_{133}$	$k_{233}$
Без учета $\gamma$	-193.0	9.4	197.0	-36.3	-628.9	94.9
С учетом $\gamma$	-160.1	2.9	161.9	-34.7	-536.2	81.4

Таблица 4  
Силовые ангармонические постоянные для молекулы  $D_2O$  в естественных координатах (в  $mдин/\text{А}$ )

	$f_{rrr}$	$f_{rrr'}$	$f_{rra}$	$f_{rr'a}$	$f_{raa}$	$f_{aaa}$
Без учета $\gamma$	-10.0691	0.3769	0.2489	-0.4587	0.4477	-0.1358
С учетом $\gamma$	-8.5362	0.4854	0.1660	-0.3869	0.2478	-0.1381

мальных координатах представлены в табл. 3. Далее, с помощью системы уравнений (8) мы также нашли для молекулы D<sub>2</sub>O набор силовых постоянных в естественных координатах  $f_{ss's''}$ ; результаты приведены в табл. 4.

Из всей совокупности полученных результатов видно, что как ангармонические силовые постоянные, так и постоянные колебательно-вращательного взаимодействия  $\alpha$  заметно отличаются от тех, что получаются в общепринятом предположении  $\gamma_{ss'}=0$ , и при расчетах, связанных с использованием ангармонического внутримолекулярного силового поля, последнее обстоятельство необходимо принимать во внимание.

#### Литература

- [1] Н. Н. Nielsen. *Handb. Phys.*, *37*, 1959.
- [2] М. Р. Алиев, В. Т. Александян. *Опт. и спектр.*, *24*, 520, 1968.
- [3] F. W. Birss. *Molec. Phys.*, *30*, 111, 1975.
- [4] Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский. *Опт. и спектр.*, *41*, 545, 1976.
- [5] W. S. Benedict, N. Gailar, E. K. Plyler. *J. Chem. Phys.*, *24*, 1139, 1956.
- [6] C. L. Lin, J. H. Shaw. *J. Molec. Spectr.*, *66*, 441, 1977.

Поступило в Редакцию 20 июня 1978 г.

---

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.СКОРИНЫ