

УДК 539.194.01

О ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ НЕЖЕСТКОГО АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

О. К. Войцеховская, Ю. С. Макушкин и В. Н. Черепанов

Получены формулы для волновой функции нежесткого асимметричного волчка, описываемого эффективным вращательным гамильтонианом Уотсона. Описана также устойчивая процедура вычисления волновых функций и исследовано влияние на нее нежесткости на примере молекулы водяного пара.

Молекулы типа асимметричного волчка обладают очень сложным колебательно-вращательным спектром. К изучению их свойств в различное время обращались разные авторы. По-видимому, впервые наиболее полно задача квантования жесткого асимметричного волчка для произвольных отношений моментов инерции была решена Крамерсом и Иттманом [4]. Позднее аналогичная работа была проделана авторами [2]. В этих работах волновая функция жесткого асимметричного волчка выражается через специальные функции Ламе. Тем не менее функции Ламе не получили распространения в литературе из-за сложности их использования при высоких значениях вращательных квантовых чисел j . Для высоких j и малых k Гольден [3] обнаружил также тесную аналогию между волновыми функциями жесткого асимметричного волчка и решениями уравнения Матье. Удобную итерационную процедуру вычисления энергий вращательных уровней и соответствующих им волновых функций предложили Кинг, Хайнер и Кросс [4, 5], используя трехдиагональную форму матрицы энергий жесткого асимметричного волчка в базисе функций симметричного волчка $|jk\rangle$. Однако оказалось [6, 7], что волновые функции при этом получаются не всегда устойчивыми по отношению к малым изменениям энергий уровней. Это часто приводит к значительным ошибкам.

В данной работе, следуя [4-7], получены расчетные формулы для волновой функции нежесткого асимметричного волчка и представлена одна из возможных устойчивых процедур ее вычисления.

Известно [8], что существует бесконечное множество эффективных вращательных гамильтонианов, связанных между собой унитарными преобразованиями подобия. Для наших целей удобнее использовать вращательный гамильтониан Уотсона [9], который можно записать в виде

$$H_R = \sum_{mn} \alpha_{mn}^{[V]} \mathcal{S}_z^{2m} \mathcal{S}_z^{2n} + \sum_{mn} \beta_{mn}^{[V]} \mathcal{S}_z^{2m} \{ \mathcal{S}_z^{2n} (\mathcal{S}_x^2 - \mathcal{S}_y^2) + (\mathcal{S}_x^2 - \mathcal{S}_y^2) \mathcal{S}_z^{2n} \}, \quad (1)$$

где $\alpha_{mn}^{[V]}$, $\beta_{mn}^{[V]}$ — вращательные постоянные гамильтониана H_R для фиксированного колебательного состояния V ; \mathcal{S} , \mathcal{S}_α — полный угловой момент и его проекция в молекулярной системе координат.

Выбор оператора вращательной энергии в виде (1) обусловлен тем, что его матрица в базисе функций $|jk\rangle$ в любом приближении имеет трехдиагональный вид, и следовательно, для него можно с учетом замечаний [6, 7] применить схему расчета волновых функций, предложенную авторами [4] для жесткого асимметричного волчка. Иными словами, форма записи H_R (1) позволяет для коэффициентов $g_{k\tau}^{[V]}(j)$, определяющих волновую функцию нежесткого асимметричного волчка $|j\tau\rangle = \sum_{k=-j} g_{k\tau}^{[V]}(j) |jk\rangle$, получить явные выражения.

Действительно, для трехдиагональной матрицы компоненты собственного вектора $|a_\tau\rangle$, соответствующего собственному значению $E_{j\tau}$ (в данном случае энергии уровня $(j\tau)$), удовлетворяют уравнениям [6]

$$(k_0 - E_{j\tau}) a_{0\tau} + b_1 a_{1\tau} = 0, \quad (2)$$

$$b_i a_{i-1\tau} + (k_i - E_{j\tau}) a_{i\tau} + b_{i+1} a_{i+1\tau} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n-1), \quad (3)$$

$$b_n a_{n-1\tau} + (k_n - E_{j\tau}) a_{n\tau} = 0, \quad (4)$$

где k_i, b_i — диагональные и недиагональные элементы матрицы; $n+1$ — размерность матрицы.

Далее аналогично [4] симметризирующим преобразованием Ванга исходную матрицу оператора (1) в базисе функций $|jk\rangle$ разбиваем на четыре подматрицы по типу симметрии уровней E^+, O^+, O^- и E^- .

В зависимости от симметрии вращательного уровня $(j\tau)$ в уравнениях (2)–(4) используются элементы соответствующих подматриц. Соответствие уровней $(j\tau)$ и подматриц зависит от представления. Так, например, в представлении $\Pi\Gamma$ имеет место соответствие [10] $\tau = j, j-4, \dots -E^+$; $\tau = j-1, j-5, \dots -O^+$; $\tau = j-2, j-6, \dots -O^-$; $\tau = j-3, j-7, \dots -E^-$, а в представлении Γ $\tau = -j, -j+4, \dots -E^+$; $\tau = -j+1, \tau = -j+1, -j+5, \dots -O^-$; $\tau = -j+2, -j+6, \dots -O^+$; $\tau = -j+3, -j+7, \dots -E^-$. Элементы k_i и b_i можно записать в виде явной функции текущего индекса i

$$k_i = \langle js | H_R | js \rangle; \quad (5)$$

$$b_i = \langle js-2 | H_R | js \rangle, \quad (6)$$

где $s = 2i, 2i+2, 2i+1$ для вращательных уровней симметрии E^+, E^- и O^\pm соответственно.

В формулах (5), (6) имеются исключения

$$k_0^{O^\pm} = \langle j1 | H_R | j1 \rangle \pm \langle j1 | H_R | j-1 \rangle, \quad (7)$$

$$b_1^{E^+} = \sqrt{2} \langle j0 | H_R | j2 \rangle. \quad (8)$$

Наконец, воспользовавшись формулами для матричных элементов операторов углового момента [5], получим

$$\langle jk | H_R | jk \rangle = \sum_{mn} \hbar^2 (m+n) \alpha_{mn}^{[V]} f^m k^{2n}, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \langle jk | H_R | jk \pm 2 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{mn} \hbar^2 (m+n+1) \beta_{mn}^{[V]} f^m [k^{2n} + (k \pm 2)^{2n}] \times \\ &\times \{ [f - k(k \pm 1)] [f - (k \pm 1)(k \pm 2)] \}^{1/2}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $f = j(j+1)$, $k^{2n} = 1$ при $k = n = 0$.

В приближении жесткого волчка формулы (5)–(8) для k_i и b_i приобретают особенно простой вид (см. Приложение).

Окончательно коэффициенты $g_{k\tau}^{[V]}(j)$ в зависимости от симметрии вращательного уровня $(j\tau)$ формируются из компонент вектора $|a_\tau\rangle$ следующим образом:

$$g_{k\tau}^{[V], E^+}(j) = t_{0\tau}^{[V], E^+}(j) \delta_{k,0} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{n=1}^{m_1} t_{n\tau}^{[V], E^+}(j) \{ \delta_{k, 2n} + \delta_{k, -2n} \}, \quad (11)$$

$$g_{k\tau}^{[V], E^-}(j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{n=0}^{m_2} t_{n\tau}^{[V], E^-}(j) \{ \delta_{k, 2n+2} - \delta_{k, -(2n+2)} \}, \quad (12)$$

$$g_{k\tau}^{[V], O^\pm}(j) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{n=0}^{m_3} t_{n\tau}^{[V], O^\pm}(j) \{ \delta_{k, 2n+1} \pm \delta_{k, -(2n+1)} \}, \quad (13)$$

где $t_{i\tau}^{[V]}(j) = a_{i\tau}(j) / \sqrt{\sum_i a_{i\tau}^2(j)}$ — компоненты нормированного вектора $|\alpha_\tau\rangle$,

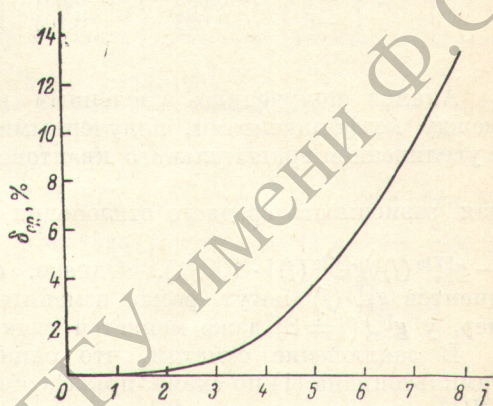
$m_1 = j/2$, $m_2 = m_3 = j - 2/2$ при четном j , $m_1 = m_3 = j - 1/2$, $m_2 = j - 3/2$ при нечетном j , $\delta_{k,i}$ — символ Кронекера.

Система уравнений (2)–(4) легко решается, если положить, например, $a_{0\tau} \equiv 1$ и опустить уравнение (4) (так сделано в работах [4, 5]) или $a_{n\tau} \equiv 1$ и опустить (2) и провести далее нормировку вектора $|\alpha_\tau\rangle$. Таким образом, на этом пути получаем рекуррентные соотношения для компонент вектора $|\alpha_\tau\rangle$.

Однако, как отмечалось выше, решение системы уравнений (2)–(4), найденное таким способом, не всегда устойчиво. Устойчивость решения может быть достигнута, например, если исключить из этой системы уравнений r -е уравнение, при условии, что r -я компонента вектора $|\alpha_\tau\rangle$ наибольшая [6] (или по крайней мере не очень мала [7]). Для этого можно использовать способ вычисления $a_{i\tau}$, аналогичный предложенному Деккером [6]. Процесс нахождения решения системы уравнений (2)–(4) при этом будет выглядеть следующим образом. Полагаем $a_{0\tau} = 1$ и последовательно вычисляем по формулам (2), (3) $a_{1\tau}$, $a_{2\tau}$, ... (прямая последовательность) до тех пор, пока $|a_{i+1\tau}| \geq |a_{i\tau}|$. При нарушении этого условия полагаем $a_{n\tau} \equiv a_{i\tau} = 1$ и, используя уравнения (3), (4), вычисляем $a'_{n-1\tau}$, $a'_{n-2\tau}$, ... (обратная последовательность) пока не выполнится условие $|a'_{m-1\tau}| < |a'_{m\tau}|$. Затем возвращаемся к прямой последовательности и продолжаем вычисления, пока снова не произойдет уменьшение.

Переключение с одной последовательности на другую будет происходить,

Среднее отклонение друг относительно друга коэффициентов $g_{k\tau}^{[V]}(j)$, рассчитанных по модели жесткого и нежесткого волчков.



пока прямая и обратная последовательности не наложатся друг на друга. Далее, если одна из них продолжает возрастать, то соответствующие значения другой отбрасываются, и сшивание происходит в максимуме первой. Если обе последовательности в точке пересечения p убывают, то они сшиваются в точке p только при одновременном выполнении условий $|a_{p+1\tau}| < |a_{p\tau}|$ и $|a'_{p-1\tau}| < |a'_{p\tau}|$, что маловероятно в физических задачах. В противном случае последовательности сшиваются в точке r , соответствующей первому максимуму $|a_{r\tau}|$ ($r > p$) при выполнении $|a_{p+1\tau}| > |a_{p\tau}|$, или первому максимуму $a'_{r\tau}$ ($r < p$) при выполнении условия $|a'_{p-1\tau}| > |a'_{p\tau}|$, или любому из них при одновременном выполнении данных условий.

Таким образом, из системы уравнений (2)–(4) фактически исключается уравнение, соответствующее немалой компоненте вектора $|\alpha_\tau\rangle$. Тем самым, согласно [6, 7], достигается устойчивость решения.

Полученные выше формулы (11)–(13) для коэффициентов $g_{k\tau}^{[V]}(j)$ не только значительно упрощают процедуру вычисления собственных векторов оператора энергии H_R нежесткого асимметричного волчка, но и дают принципиально новую возможность вычисления волновых функций полного вращательного гамильтониана. Для этого в уравнении (2)–(4) необходимо подставить экспериментальные значения уровней энергий $E_{j\tau}$ и соответствующие им «экспериментальные» матричные элементы k_i и b_i , найденные по методике, изложенной в работе [11]. Авторами работы [12] были получены такие элементы для молекулы водяного пара (случай чисто вращательного спектра).

Используя формулы (11)–(13), нами составлена программа вычисления на ЭВМ интенсивностей и центров колебательно-вращательных линий асимметричных волчков. На базе этой программы были рассчитаны коэффициенты

$g_{k\tau}^{[V]}(j)$ по модели жесткого волчка, т. е. когда k_i и b_i определялись по формулам Приложения и по модели нежесткого волчка, когда k_i и b_i брались из работы [12]. Результаты расчета представлены частично в таблице и на рисунке.

Влияние нежесткости молекулы H_2O на $g_{k\tau}^{[V]}(j)$ (чисто вращательный спектр)

j	τ	k	Жесткий волчок $g_{k\tau}^{[V]T}(j)$	Нежесткий волчок $g_{k\tau}^{[V]a}(j)$	j	τ	k	Жесткий волчок $g_{k\tau}^{[V]T}(j)$	Нежесткий волчок $g_{k\tau}^{[V]a}(j)$	
1	1	0	1.00	1.00	6	2	-4	0.517	0.521	
	0	-1	0.707	0.707				-2	0.258	0.241
	-1	-1	-0.707	-0.707				0	-0.562	-0.565
2	2	0	0.266	0.267	7	2	-7	0.052	0.063	
		0	0.927	0.926			-5	0.381	0.399	
		-3	0.128	0.131			-3	0.507	0.486	
3	2	-1	0.695	0.694	8	2	-1	-0.307	-0.317	
		-3	-0.430	-0.435			-7	-0.169	-0.218	
		-1	-0.561	-0.558			-5	-0.526	-0.515	
4	2	-4	-0.266	-0.262	8	2	-3	-0.003	0.035	
		-2	-0.655	-0.657			-1	0.434	0.431	
		-6	0.093	0.104						

Анализ полученных численных результатов показывает, что различие между коэффициентами, полученными двумя разными способами возрастает с увеличением вращательного квантового числа j . В целом наблюдается плавная зависимость среднего отклонения δ_{cp} от j ($\delta_{cp} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta_i$; $\delta_i = |(g_{k\tau}^{[V]T}(j) - g_{k\tau}^{[V]a}(j))/g_{k\tau}^{[V]a}(j)| \cdot 100\%$). Однако, отдельные малые компоненты коэффициентов $g_{k\tau}^{[V]}(j)$ могут резко изменяться при учете нежесткости. Так, например, у $g_{-32}^{[V]}(j=8)$ даже меняется знак на противоположный.

В заключение отметим, что ошибка вычисления собственных векторов гамильтониана (1) по схеме, приведенной выше, определяется разрядной сеткой ЭВМ, так как согласно [6], при процессе вычисления без ошибок округления имеем точное решение системы уравнений (2)–(4). Таким образом, точность решения определяется полнотой набора вращательных постоянных в (1). Так, например, моделируя молекулу водяного пара жестким асимметричным волчком, получаем ошибку в энергиях уровней, а как следствие и в волновых функциях, порядка $j^2 \cdot (10^{-1} \div 10^{-2})$ процентов, что и отражено в таблице и на рисунке.

Приложение

В приближении жесткого волчка для уровней симметрии

$$E^+: k_p = \hbar^2 \alpha_{10}^{[V]} f + 4(p)^2 \alpha_{01}^{[V]} \hbar^2;$$

$$b_p = \hbar^2 \beta_{00}^{[V]} \{ [f - (2p - 2)(2p - 1)] [f - (2p - 1)2p] \}^{1/2}, \quad p \geq 2;$$

$$b_1 = \hbar^2 \sqrt{2} \beta_{00}^{[V]} \{ f(f - 2) \}^{1/2};$$

$$E^-: k_p = \hbar^2 \alpha_{10}^{[V]} f + 4(p + 1)^2 \hbar^2 \alpha_{01}^{[V]};$$

$$b_p = \hbar^2 \beta_{00}^{[V]} \{ [f - 2p(2p + 1)] [f - (2p + 1)(2p + 2)] \}^{1/2};$$

$$O^\pm: k_0 = \hbar^2 \alpha_{10}^{[V]} f + \alpha_{01}^{[V]} \hbar^2 \pm \hbar^2 \beta_{00}^{[V]} f;$$

$$k_p = \hbar^2 \alpha_{10}^{[V]} f + \hbar^2 \alpha_{01} f (2p + 1)^2, \quad p \geq 1;$$

$$b_p = \hbar^2 \beta_{00} \{ [f - (2p - 2)2p] [f - 2p(2p + 1)] \}^{1/2};$$

где в представлении III'

$$\hbar^2 \alpha_{01}^{[V]} = C_V - \frac{1}{2} (B_V + A_V);$$

$$\hbar^2 \alpha_{10}^{[V]} = \frac{1}{2} (B_V + A_V);$$

$$\hbar^2 \beta_{00}^{[V]} = \frac{1}{4} (A_V - B_V);$$

а в представлении Γ'

$$\hbar^2 \alpha_{01}^{[V]} = A_V - \frac{1}{2} (B_V + C_V);$$

$$\hbar^2 \alpha_{10}^{[V]} = \frac{1}{2} (B_V + C_V);$$

$$\hbar^2 \beta_{00}^{[V]} = \frac{1}{4} (B_V - C_V).$$

Л и т е р а т у р а

- [1] H. A. Kramers, G. P. Ittman. *Z. Phys.*, 53, 553; 58, 217, 1929.
- [2] И. Лукач, Я. А. Смородинский. *ЖЭТФ*, 57, 1342, 1969.
- [3] S. Goldman. *J. Chem. Phys.*, 16, 78, 1948.
- [4] C. W. King, R. M. Hainer, P. C. Cross. *J. Chem. Phys.*, 11, 27, 1943; 12, 210, 1944.
- [5] М. Стрелдберг. *Радиоспектроскопия*, ИЛ, М., 1956.
- [6] Д. Х. Уилкинсон. *Алгебраическая проблема собственных значений*. «Наука», М., 1970.
- [7] J. D. Swalen, L. Pierse. *J. Math. Phys.*, 2, 736, 1961.
- [8] Ю. С. Макушкин, Вл. Г. Гютерев. *Изв. вузов, физика*, № 7, 75; 82, 1977.
- [9] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, 46, 1935, 1967.
- [10] М. А. Ельяшевич. *Труды ГОИ*, вып. 106, 3, 1938.
- [11] П. И. Гаев. *Опт. и спектр.*, 40, 195, 1976.
- [12] П. И. Гаев, Ю. С. Макушкин, В. И. Толмачев. *Изв. вузов, физика*, № 1, 124, 1978.

Поступило в Редакцию 13 августа 1980 г.