

НОВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ МОЛЕКУЛЫ H_2O

В. И. Стариков и Вл. Г. Тютерева

При практическом использовании общепринятой уотсоновской модели [1] для описания спектров высокого разрешения легких нежестких молекул возникают трудности, которые, как показано в [2], при обработке ИК спектров H_2O существенно возрастают для высоковозбужденных вращательных уровней: а) оказывается необходимым включать в обработку очень высокие члены уотсоновского гамильтониана, особенно длинной является H_z -последовательность

$$\mathcal{H}_z^{(v)} = \sum_{l \geq 0} C_l^{(v)} J_z^{2l+2} \equiv \left\{ A^{(v)} - \frac{1}{2} (B^v + C^{(v)}) \right\} J_z^2 - \Delta_k^{(v)} J_z^4 + H_k^{(v)} J_z^6 + L_k^{(v)} J_z^8 + \dots + R_k^{(v)} J_z^{14}; \quad (1)$$

б) численные значения для большинства параметров в $H_z^{(v)}$, полученные при обработке эксперимента, в настоящее время невозможно использовать для получения информации о внутримолекулярном потенциале, так как в литературе отсутствуют какие-либо формулы для параметров L_k, P_k, \dots , позволяющие проводить хотя бы приблизительные оценки этих величин. Это связано не только с исключительной громоздкостью вычислений в стандартной постановке задачи (член $R_k J_z^{14}$ появляется в 12 порядке теории возмущений), но и с принципиальными моментами — вклады в энергию от слагаемых в разложении (1) для $J, K_a \sim 20$ не уменьшаются, как это должно быть в теории возмущений, а, наоборот, возрастают по абсолютной величине; в) как указано в [2], центробежное искажение препятствует обработке уровней с высокими значениями J, K_a по уотсоновской модели.

В связи с этим очень актуальной является задача нахождения новых моделей, не использующих плохо сходящиеся разложения или имеющих замкнутую форму.

Соотношения для $L_k^{(0)}, P_k^{(0)}, Q_k^{(0)}, R_k^{(0)}$ параметров основного состояния

Авторами в работе [3] с использованием гамильтониана нежесткой молекулы дано теоретическое объяснение поведения центробежных постоянных $C_l^{(v_2)}$ в зависимости от колебательного состояния $(0\nu_2 0)$. Это поведение обусловлено той же физической причиной, что и изменение параметров в последовательности (1). Вследствие этого существует определенная связь не только между параметрами $C_l^{(v_2)}$ различных состояний (зависимость от ν_2 при фиксированном l), но и между параметрами одного состояния с различными l и фиксированными ν . При использовании различных аппроксимаций в теории эта связь может быть выражена либо в виде соотношений

$$C_{l+3}^{(0)} = H_k^{(0)} \left[-\frac{H_k^{(0)}}{\Delta_k^{(0)}} \right]^{l+1} (\sqrt{2})^{l+2-2l}, \quad (2a)$$

либо в виде соотношений

$$C_{l+3}^{(0)} = H_k^{(0)} \left[-\frac{H_k^{(0)}}{\Delta_k^{(0)}} \right]^{l+1} \frac{1}{|l-1|!} (\sqrt{2})^{-l+2-\delta_{l,0}}, \quad \delta_{l,0} = \begin{cases} 0, & \text{если } l \neq 0, \\ 1, & \text{если } l = 0. \end{cases} \quad (2б)$$

Формулы (2a), (2б) позволяют в принципе вычислить все спектроскопические параметры в $\mathcal{H}_z^{(0)}$ -последовательности, начиная с члена J_z^8 и выше.¹ Сравнение с результатами обработки эксперимента (табл. 1) показывает, что обнаружен-

¹ Формулы, связывающие параметры Δ_k и H_k нежесткой молекулы типа H_2O с ϵ -шловым полем, получены авторами ранее.

Таблица 1

Сравнение параметров центрбежного искажения основного состояния H_2O^{16} , рассчитанных по формулам (2а), (2б) и полученных при обработке эксперимента Фло и Ками—Перре [2] (в см^{-1})

	$C_3^{(0)} \equiv L_k^{(0)} \cdot 10^7$	$C_4^{(0)} \equiv P_k^{(0)} \cdot 10^9$	$C_5^{(0)} \equiv Q_k^{(0)} \cdot 10^{12}$	$C_6^{(0)} \equiv R_k^{(0)} \cdot 10^{14}$
Расчет по формулам (2а), (2б)	-6.55	2.48	-6.61	8.83
Эксперимент [2]	-6.50 ± 0.66	2.40 ± 0.56	-6.50 ± 2.3	7.65 ± 3.4

ные простые закономерности (2а), (2б) хорошо описывают поведение известных в настоящее время экспериментальных данных [2] (во всех случаях отличие теоретических и экспериментальных значений находится в рамках погрешностей эксперимента).

Производящие функции для разложения (1) в эффективном вращательном гамильтониан

Ряд (1) является наиболее важным в уотсоновском гамильтониане для практического вычисления уровней. Для высоковозбужденных уровней некорректным является обрывание этого ряда даже на слагаемом J_z^{14} : для J , $K_a \sim 20$ вклад последнего члена $R_k^{(0)} J_z^{14}$ в (1) в энергию имеет порядок 10^4 см^{-1} и намного превосходит вклад от жесткого волчка; отброшенные члены $S_k^{(0)} J_z^{16}$ и т. д. по оценкам (2а), (2б) могут давать вклад порядка $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$. В этой работе для вычисления спектра предлагается вместо общепринятого оборванного разложения (1) по степеням углового момента использовать замкнутые неполиномиальные функции, получающиеся суммированием ряда (1) до бесконечности с коэффициентами (2а) либо (2б). В первом случае ряд (1) суммируется к виду

$$\mathcal{H}_z^{(0)} = C_0^{(0)} J_z^2 + C_1^{(0)} J_z^4 \{1 + z J_z^2 + \mathcal{F}(z J_z^2)\}, \quad (3)$$

где функция (3) не относится к известным элементарным или спецфункциям

$$\mathcal{F}(x) = \sum_{l=0}^{\infty} (\sqrt{2} x)^{l+2} (\sqrt{2})^{-2l}. \quad (4)$$

Однако ее можно легко затабулировать на ЭВМ с любой наперед заданной точностью. Во втором случае суммирование дает экспоненциальную зависимость

$$\mathcal{H}_z^{(0)} = C_0^{(0)} J_z^2 + C_1^{(0)} J_z^4 \left\{1 + z J_z^2 + \sqrt{2} (z J_z^2)^2 + \sqrt{2} (z J_z^2)^3 \exp\left(\frac{1}{\sqrt{2}} z J_z^2\right)\right\}. \quad (5)$$

Выражения (3), (5) являются производящими функциями для стандартного разложения (1) при значении параметра $z = -H_k^{(0)}/\Delta_k^{(0)}$. Новые модели (3), (5) содержат 3 параметра вместо 7, которые в настоящее время используются в стандартном разложении (1), причем для всех трех параметров легко написать формулы, связывающие их с потенциалом молекулы. Ясно, что эти модели задают некоторое приближение к реальному поведению уровней в зависимости от K_a , однако это приближение существенно лучше, чем любое стандартное полиномиальное приближение типа (1) с тем же числом параметров. Для иллюстрации в табл. 2 приведены результаты прямого расчета (без подгонки) уровней энергии по модели (3), т. е. параметры в (3) не варьировались, а были фиксированы к значениям $C_0^{(0)} = A^{(0)} - (B^{(0)} + C^{(0)})$, $C_1^{(0)} = -\Delta_k^{(0)}$, $z = -H_k^{(0)}/\Delta_k^{(0)}$; для параметров $\mathcal{H}_{\text{rot}}^{(0)}$, не входящих в последовательность (1), взяты значения работы [2]. Результаты аналогичного прямого расчета по стандартной модели (1) для тех же J и K_a дают намного большие погрешности при включении трех параметров до $H_k^{(0)} J_z^6$ (максимальная погрешность $\delta_{\text{max}} = -178 \text{ см}^{-1}$), четырех ($\delta_{\text{max}} = 100 \text{ см}^{-1}$), пяти ($\delta_{\text{max}} = -48 \text{ см}^{-1}$) и даже шести параметров до $Q_k^{(0)} J_z^{12}$ ($\delta_{\text{max}} = 9 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 2

Прямой расчет (без варьирования параметров) вращательных уровней основного состояния H_2O^{16} ($J=12$) с использованием модели (5) в H_{rot} (в см^{-1})

K_a	K_c	$E_{\text{выч}}$	$E_{\text{выч}} - E_{\text{экс}}$	K_a	K_c	$E_{\text{выч}}$	$E_{\text{выч}} - E_{\text{экс}}$
1	11	1774.649	0.030	7	6	2612.807	0.006
2	10	1960.257	0.049	8	4	2813.513	-0.020
3	9	2105.867	-0.009	9	4	3032.665	-0.015
4	8	2205.594	-0.058	10	2	3266.804	0.042
5	7	2300.650	-0.039	11	1	3512.770	0.369
6	7	2433.825	0.022	12	0	3767.695	1.307

В заключение авторы выражают благодарность В. И. Толмачеву, предоставившему в наше распоряжение программу диагонализации уотсоновского гамильтониана.

Литература

- [1] J. K. G. Watson. J. Chem. Phys., 46, 1935, 1967.
 [2] C. Samy-Regret, J. M. Flaud. Mol. Phys., 32, 523, 1976.
 [3] В. И. Стариков, Б. Н. Маханчев, В. Г. Тютчев. Тезисы докладов пятого Всесоюзного симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, 56, Томск, 1980.

Поступило в Редакцию 13 ноября 1981 г.

УДК 539.194.01

ОБ ОДНОМ АЛГОРИТМЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛОВ ФРАНКА-КОНДОНА

М. Д. Элькин

Задачи анализа электронно-колебательных спектров молекул требуют разработки надежных и эффективных машинных методов расчета интегралов наложения колебательных волновых функций.

Предложенный в работе [1] метод расчета интегралов хорошо реализуется на ЭВМ, но применим только в частном случае. В [2] описан общий метод расчета, однако он трудно алгоритмируем. Ниже описываемый алгоритм вычисления интегралов Франка-Кондона, является общим и прост именно в машинной реализации. Воспользуемся производящей функцией для интегралов Франка-Кондона [3].

$$\begin{aligned} \langle v' | v \rangle &= \int \psi_{v'}^*(Q') \psi_v(Q) dQ = \\ &= (2^{v'+v} v'! v!)^{-1/2} I_0 \frac{J^{v'+v} \Phi(T, U)}{\partial T_1^{v'_1} \dots \partial T_n^{v'_n} \partial U_1^{v_1} \dots \partial U_n^{v_n}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где v'_i и v_i — колебательные квантовые числа нижнего и верхнего электронных состояний, $v' = \sum v'_i$, $v = \sum v_i$, $v'! = \prod v'_i!$, $v! = \prod v_i!$, а функция $\Phi(T, U)$ имеет вид

$$\Phi(T, U) = \exp[(T^+AT + T^+B) + (U^+CU + U^+D) + U^+ET]. \quad (2)$$

Принятые обозначения полностью соответствуют таковым в [3]. Введем новые координаты x_1, x_2, \dots, x_{2n} , такие, что $x_i = T_i$ ($i \leq n$), $x_i = U_i$ ($i > n$). Тогда

$$\Phi(X) = \exp(X^+GX + X^+P), \quad (3)$$