

О ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛЕЙ ЖЕСТКОГО И НЕЖЕСТКОГО ВОЛЧКОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МНОГОАТОМНЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ

В. Н. Брюханов и Ю. С. Макушкин

Метод наименьших квадратов применяется для определения постоянных оператора вращательной энергии, который записывается в виде ряда по степеням проекций полного углового момента. Расчеты, выполненные на примере молекулы воды для колебательных состояний 000 и 010 для $j=1 \div 10$, показывают, что модель эффективного нежесткого волчка точнее воспроизводит экспериментальный спектр ($\Delta E_{\max} \sim 0.1 \text{ см}^{-1}$ для $j=10$), чем модель эффективного жесткого волчка ($\Delta E_{\max} \sim 40 \text{ см}^{-1}$ для $j=10$).

При практических расчетах вращательных уровней энергии и центров линий молекул обычно исходят из модельных представлений о молекуле. Так, в модели жесткого волчка уровни энергии являются функциями равновесных значений вращательных постоянных (величин обратных компонентам тензора инерции) и вращательных квантовых чисел [1, 2]. Если учитывать зависимость тензора инерции от нормальных координат, принять во внимание взаимодействие Кориолиса и ангармоничность потенциальной функции, то в первом приближении расчеты уровней энергии можно вести по модели жесткого эффективного волчка. При этом форма вращательного гамильтониана не меняется и в формулах для энергии необходимо только заменить вращательные постоянные на эффективные вращательные постоянные, которые представляются в виде ряда по колебательным квантовым числам [3, 4]. Последняя модель применялась для расчета центров линий, например, молекулы воды [5, 6]. Наиболее точно картину взаимодействия колебательного и вращательного движения в молекуле отражает модель эффективного нежесткого волчка, гамильтониан которого представляется в виде ряда по степеням проекции полного углового момента [7, 8]. В этом случае связь вращения и колебания, т. е. нежесткость молекулы, заключена не только в эффективных вращательных постоянных, но и в постоянных центробежного искажения (коэффициентах при степенях проекций полного углового момента выше второй), которые являются константами для данного колебательного состояния. Для свободной молекулы оператор энергии нежесткого асимметричного волчка (для колебательного состояния, не участвующего в резонансе) можно представить в N -м приближении в виде [9]

$$H_R = t_0 f + \sum_{i=1}^2 t_i P_i^2 + \sum_{i,k=1}^2 t_{ik} P_i^2 P_k^2 + \dots +$$

$$+ \underbrace{\sum_{ikm \dots l=1}^2}_{n} t_{ikm \dots l} P_i^2 P_k^2 \dots P_l^2 + \dots \quad (1)$$

Здесь $n \leq N$, $f = j(j+1)$, j — вращательное квантовое число, $t_{ikm \dots sl} = t_{ls \dots mki}$, P_i — проекции полного углового момента на координатные оси, жестко связанные с молекулой ($1 \leftrightarrow x$, $2 \leftrightarrow z$). При выводе (1) использовалось соотношение $P_y^2 = P^2 - P_x^2 - P_z^2$, выполняющееся для свободной

молекулы. Параметры $t^{[j]}$, зависящие от j , связаны линейными соотношениями с эффективными вращательными постоянными и постоянными центробежного искажения, которые в свою очередь являются функциями силовых постоянных, постоянных ангармоничности, равновесных межъядерных расстояний и основных частот. Ввиду того что значения перечисленных выше молекулярных параметров либо неточны, либо неизвестны, в настоящее время последовательный теоретический расчет всех параметров $t^{[j]}$ невозможен. Однако наличие ЭВМ позволяет проводить численные эксперименты для поиска постоянных $t^{[j]}$, которые, будучи подставлены в (1), давали бы наилучшее согласие с экспериментальными данными.

В этой работе сообщаются некоторые результаты определения постоянных $t^{[j]}$ в колебательных состояниях 000, 010 молекулы H_2O для $j = 1 \div 10$. Для расчета t применялся полуэмпирический метод, они находились по методу наименьших квадратов из условий минимума функционала

$$L = \sum_{i=-j}^j (E_i^T - E_i^E)^2. \quad (2)$$

Здесь E_i^T и E_i^E — теоретические и экспериментальные уровни энергии для данного j соответственно.

E_i^T классифицируются по неприводимым представлениям группы симметрии D_2 и определяются путем диагонализации матрицы H_R в базисе волновых функций симметричного волчка, которую преобразованием Ванга [2] можно разбить на клетки E^\pm, O^\pm , относящиеся к различным неприводимым представлениям. Вид матриц E^\pm, O^\pm зависит от того, насколько полно учитывается колебательно-вращательное взаимодействие; в N -том приближении они приводятся в работе [10].

Элементы на главных диагоналях матриц E^\pm, O^\pm можно представить в виде: $A_r j(j+1) + B_r k^2 +$ члены высших порядков по k , а элементы на первых побочных диагоналях в виде: $C_r k^2 +$ члены высших порядков по k . Коэффициенты A_r, B_r, C_r являются постоянными (не зависят от k) при данном j для уровней, относящихся к одному неприводимому представлению. Поэтому если учесть в матрице энергии только две первые диагонали и пренебречь членами высших порядков по k , то можно формально рассматривать молекулу как жесткий асимметричный волчок для каждого неприводимого представления со своими параметрами A_r, B_r, C_r , как это сделано в работе [11]. Такой неполный учет высших приближений теории возмущений оправдывается только для уровней энергии с небольшими значениями j . Например, уже для $j \sim 10$ вклад в энергию только от внедиагональных элементов третьего приближения может достигнуть $\sim 1 \div 10$ см $^{-1}$. Ниже приводится алгоритм вычисления матричных элементов в любом приближении.

Рассмотрим общий член оператора $t_{i_1 i_2 \dots i_n} P_{i_1}^2 P_{i_2}^2 \dots P_{i_n}^2$. Если все $i_k = 2$, то он равен $t_{22 \dots 22} k^{2n}$. Пусть $i_j = 1$, а остальные $i_k = 2$, тогда такой член равен

$$(P_{i_1}^2 \dots P_{i_j}^2 \dots P_{i_n}^2)_{kk'} = (P_{11}^2)_{k, k'} k^{2(j-1)} k'^{2(n-j)} (\delta_{k', k} + \delta_{k', k+2} + \delta_{k', k-2}). \quad (3)$$

Далее, если $i_{p_1} = 1, i_{p_2} = 1$, а остальные $i_k = 2$, тогда получим

$$(P_{i_1}^2 \dots P_{i_{p_1}}^2 \dots P_{i_{p_2}}^2 \dots P_{i_n}^2)_{kk'} = \sum_{k_1=-j}^j k^{2(p_1-1)} (P_{11}^2)_{k k_1} k_1^{2(p_2-p_1-1)} (P_{11}^2)_{k_1 k'} k'^{2(n-p_2)} \times \\ \times (\delta_{k_1, k} + \delta_{k_1, k+2} + \delta_{k_1, k-2}) (\delta_{k', k_1} + \delta_{k', k_1+2} + \delta_{k', k_1-2}). \quad (4)$$

Наконец, пусть $i_{p_1} = i_{p_2} = \dots = i_{p_q} = 1$, причем $p_1 < p_2 < \dots < p_q$ тогда

$$(P_{i_1}^2 \dots P_{i_{p_1}}^2 \dots P_{i_{p_2}}^2 \dots P_{i_{p_q}}^2 \dots P_{i_n}^2)_{kk'} = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_{q-1}=-j}^j k^{2(p_1-1)} (P_{11}^2)_{k k_1} k_1^{2(p_2-p_1-1)} \times \\ \times (P_{11}^2)_{k_1 k_2} k_2^{2(p_3-p_2-1)} \dots (P_{11}^2)_{k_{q-1} k'} k'^{2(n-p_q)} (\delta_{k_1, k} + \delta_{k_1, k+2} + \delta_{k_1, k-2}) \times \\ \times (\delta_{k_2, k_1} + \delta_{k_2, k_1+2} + \delta_{k_2, k_1-2}) \dots (\delta_{k', k_{q-1}} + \delta_{k', k_{q-1}+2} + \delta_{k', k_{q-1}-2}). \quad (5)$$

Здесь δ_{jk} — символ Кронекера. Формула (5) является общей, но она справедлива только для $q \geq 2$, для $q = 0, 1$ нужно пользоваться формулами (3) и (4) соответственно.

По описанному алгоритму была составлена программа для расчета матричных элементов оператора H_R и построения матриц $E^{\pm}O^{\pm}$. Диагонализация матриц $E^{\pm}O^{\pm}$ проводилась методом вращений, причем использовалась модификация Рутисхаузера [12]. Численные расчеты проводились на примере молекулы воды для двух моделей: а) жесткого асимметричного волчка, б) нежесткого асимметричного волчка в третьем приближении теории возмущений.

Максимальная разность ΔE между расчетными и экспериментальными уровнями для первой модели быстро возрастает с увеличением j . Так для $j=2$ $\Delta E=0.1$ см⁻¹, а для $j=6$ достигает 10 см⁻¹. Поэтому эта модель непригодна для расчета вращательных уровней энергии с высокой точностью.

Таблица 1
Экспериментальные и рассчитанные вращательные уровни энергии молекулы H₂O в состоянии 000 (в обратных сантиметрах)

j_{τ}	E^{α}	E^{τ}	j_{τ}	E^{α}	E^{τ}
6_{-6}	446.671	446.673	10_{-10}	1114.58	1114.58
6_{-5}	447.231	447.228	10_{-9}	1114.59	1114.58
6_{-4}	542.873	542.876	10_{-8}	1293.09	1293.10
6_{-3}	552.880	552.887	10_{-7}	1293.71	1293.71
6_{-2}	602.728	602.723	10_{-6}	1438.02	1438.09
6_{-1}	648.952	648.937	10_{-5}	1446.22	1446.21
6_0	661.514	661.521	10_{-4}	1538.31	1538.26
6_1	756.704	756.705	10_{-3}	1581.45	1581.40
6_2	757.770	757.771	10_{-2}	1616.49	1616.54
6_3	888.602	888.602	10_{-1}	1718.90	1718.81
6_4	885.655	888.637	10_0	1724.84	1724.81
6_5	1045.09	1045.09	10_1	1875.09	1875.14
6_6	1045.09	1045.09	10_2	1875.62	1875.63
			10_3	2054.55	2054.56
			10_4	2054.55	2054.56
			10_5	2254.46	2254.46
			10_6	2254.46	2254.46
			10_7	2471.40	2471.38
			10_8	2471.40	2471.38
			10_9	2702.01	2702.02
			10_{10}	2702.01	2702.02

Таблица 2
Численные значения постоянных t для состояний 000

t	$j=6$	$j=10$
t_0	14.4183842	14.27866
t_1	13.7211682	14.03686
t_2	— 5.03913	— 4.875642
t_{11}	— 3.0882207 · 10 ⁻²	— 2.50141 · 10 ⁻²
t_{22}	— 2.98989176 · 10 ⁻³	— 2.46592 · 10 ⁻³
t_{12}	— 6.46055656 · 10 ⁻³	— 4.79266 · 10 ⁻³
t_{111}	1.21644358 · 10 ⁻⁶	5.1518 · 10 ⁻⁶
t_{222}	7.03612672 · 10 ⁻⁶	9.566 · 10 ⁻⁶
t_{121}	— 2.7774606 · 10 ⁻⁵	5.0 · 10 ⁻⁶
t_{212}	— 1.4690363 · 10 ⁻⁴	— 2.4788 · 10 ⁻⁵
t_{122}	1.74234416 · 10 ⁻⁴	7.058 · 10 ⁻⁵
t_{112}	— 1.9843298 · 10 ⁻⁵	— 2.6605 · 10 ⁻⁵

Таблица 3

Экспериментальные и рассчитанные вращательные уровни энергии молекулы H_2O в состоянии 010 (в обратных сантиметрах)

j_τ	$E^э$	$E^р$	j_τ	$E^э$	$E^р$
6 ₋₆	447.01	447.05	6 ₁	803.65	803.61
6 ₋₅	448.06	448.01	6 ₂	804.41	804.46
6 ₋₄	551.57	551.58	6 ₃	958.10	958.11
6 ₋₃	566.54	566.57	6 ₄	958.12	958.12
6 ₋₂	616.46	616.44	6 ₅	1139.30	1139.30
6 ₋₁	677.02	677.05	6 ₆	1139.30	1139.30
6 ₀	687.87	687.90			

Таблица 4

Численные значения постоянных t для состояния 010

t	$j=6$	t	$j=6$
t_0	14.5826	t_{111}	$-5.97339 \cdot 10^{-6}$
t_1	15.2561	t_{222}	$3.9199965 \cdot 10^{-7}$
t_2	-5.3608	t_{121}	$3.10885 \cdot 10^{-3}$
t_{11}	$-1.087 \cdot 10^{-2}$	t_{212}	$-1.30541 \cdot 10^{-3}$
t_{22}	$-5.158 \cdot 10^{-3}$	t_{122}	$2.0183 \cdot 10^{-3}$
t_{12}	$-1.427 \cdot 10^{-3}$	t_{112}	$-9.36715 \cdot 10^{-4}$

В табл. 1-4 приведены экспериментальные и теоретические уровни энергии и параметры $t^{[1]}$, рассчитанные по второй модели ($j=6, 10$ для 000 и $j=6$ для 010). В этой модели ΔE не превышает 0.1 см^{-1} для $j=1-10$, что находится в соответствии с выводом, сделанным в работе [13], согласно которому для достижения высокой точности расчета ($\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$) необходимо принимать во внимание четвертый порядок теории возмущений.

Литература

- [1] G. W. King, R. M. Hainer, P. C. Cross. J. Chem. Phys., 11, 27, 1943.
- [2] S. C. Wang. Phys. Rev., 34, 243, 1929.
- [3] E. B. Wilson, J. B. Howard. J. Chem. Phys., 4, 260, 1936.
- [4] H. H. Nielsen. Phys. Rev., 60, 794, 1941.
- [5] R. B. Barnes, W. S. Benedict, C. M. Lewis. Phys. Rev., 47, 918, 1935.
- [6] H. M. Randall, D. M. Dennison, N. Ginsburg, L. R. Weber. Phys. Rev., 52, 160, 1937.
- [7] М. А. Ельяшевич. Тр. ГОИ, т. 12, вып. 106, 1938.
- [8] D. Kivelson, E. Br. Wilson. J. Chem. Phys., 21, 1229, 1953.
- [9] Ю. С. Макушкин. Изв. вузов, физика, 11, 126, 1968.
- [10] Ю. С. Макушкин. Опт. и спектр., 25, 148, 1968.
- [11] К. Н. Аганбекян. Материалы конференции по распространению радиоволн, Харьков, 1969.
- [12] M. Rutishauser. Num. Math., 9, 33, 1966.
- [13] P. M. Parker, L. C. Brown. J. Chem. Phys., 31, 1227, 1969.

Поступило в Редакцию 22 сентября 1971 г.