

## ВЫСШИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ. II

А. А. Овчинников и Н. С. Эрихман

В работе произведены оценки влияния деформационного колебания на расщепление частот симметричного и антисимметричного валентных колебаний в молекулах типа  $H_2O$ . Показано, что поправки к расщеплению частот, вызванные взаимодействием деформационного колебания с колебаниями связей ОН, малы и, следовательно, учет этого взаимодействия не меняет вывода работы [1] о возможности замораживания колебательной энергии на одной из связей ОН.

В предыдущей работе [1] рассматривалась система двух слабо взаимодействующих ангармонических осцилляторов, которая моделирует валентные колебания связей ОН в молекуле воды. В этом приближении было показано, что расщепление симметричного и антисимметричного колебаний связей ОН для высших колебательных состояний мало и это в определенных условиях может приводить к замораживанию колебательной энергии на одной из связей. В работе [1], однако, не учитывалось влияние деформационного колебания молекулы воды на расщепление частот симметричного и антисимметричного колебаний. Цель настоящей работы — показать, что это влияние мало и не изменяет выводов работы [1].

Колебательный гамильтониан молекулы  $H_2O$  можно представить в виде

$$\hat{H} = \frac{p_x^2}{2} + U_0(x) + \frac{p_y^2}{2} + U_0(y) + \frac{\Omega_0}{\omega_0} \left[ \frac{p_z^2}{2} + U_\Omega(z) \right] + \hat{W}, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{W} = & \left( \frac{\Omega_0}{2\omega_0} \right) \frac{\Lambda}{l} \left\{ \left( x - \frac{3}{2} \frac{\Lambda}{l} x^2 \right) + \left( y - \frac{3}{2} \frac{\Lambda}{l} y^2 \right) \right\} p_z^2 + \beta_M p_x p_y \left\{ \cos \theta_0 + \right. \\ & + z \sqrt{\frac{2\Omega_0}{\omega_0}} \frac{\Lambda}{l} \sin \theta_0 \left. \right\} + \beta xy + \Delta x^2 y^2 - \beta_M \sqrt{\frac{\Omega_0}{2\omega_0}} (\sin \theta_0) (p_x + p_y) p_z + \\ & + \beta_M \left( \frac{\Lambda}{l} \right) \sqrt{\frac{\Omega_0}{2\omega_0}} (\sin \theta_0) (y p_x + x p_y) p_z, \end{aligned} \quad (2)$$

$\omega_0$  — частоты колебаний связи ОН,  $\Omega_0$  — частота деформационного колебания,  $\beta_M$  — отношение масс атомов водорода и кислорода,  $\theta_0$  — равновесный угол,  $l$  — равновесная длина связи,  $\Lambda^2 = \hbar/m\omega_0$ ,  $\beta$  и  $\Delta$  — константы, подобранные так, чтобы были правильными частоты нормальных колебаний и энергия диссоциации. В работе [1] при вычислении энергетического расщепления симметричного и антисимметричного колебания нам пришлось диагонализировать матрицу  $W_{mn}$ , составленную из матричных элементов оператора  $W$  между состояниями  $|n, N-n, \nu\rangle$  и  $|m, N-m, \nu\rangle$  и  $\nu = \text{const}$ , что эквивалентно усреднению оператора  $\hat{W}$  по деформационному колебанию. В результате такого усреднения вклад в расщепление уровней  $|(N-n, n)^\nu \nu\rangle | (N-n, n)^A \nu\rangle$  давал только член  $(\beta_M \cos \theta_0 p_x p_y + \beta xy + \Delta x^2 y^2)$ , а все остальные члены в операторе  $\hat{W}$  обращались в нуль.

Однако если в системе имеются резонансы между колебаниями связи ОН и деформационным, то система невырожденных уровней расширяется,

так как в нее войдут уровни с различными квантовыми числами  $\nu$ , и, следовательно, вклад в секулярную матрицу будут давать все члены в операторе  $\hat{W}$ .

Для упрощения выкладок мы с самого начала ограничимся определенным резонансом, а именно, резонансом  $5\Omega_0 = 2\omega_0$ , который имеется в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ . Далее, за систему вырожденных уровней принимается следующая последовательность уровней:

$$\left. \begin{aligned} & |(N, 0)^s 0\rangle, |(N-2, 0)^s 5\rangle, \dots \left| (0, 0)^s \frac{5}{2} N \right\rangle, \\ & |(N, 0)^a 0\rangle, |(N-2, 0)^a 5\rangle, \dots \left| (2, 0)^a \frac{5}{2} N - 5 \right\rangle. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Такой выбор вырожденных уровней оправдывается тем, что если бы мы, например, добавили состояния  $|(N-1, 1^s 0\rangle$  и  $|(N-1, 1^a 0\rangle$ , то их вклад в энергетическое расщепление был бы следующего порядка по константам  $\beta_M, \beta$  и  $\Delta$ . Перейдем к вычислению энергетического расщепления состояний  $|(N, 0^s 0\rangle$  и  $|(N, 0^a 0\rangle$ . Для того чтобы это сделать, требуется просуммировать все диаграммы, которые дают переходы между состояниями системы (3), причем суммировать следует только неприводимые диаграммы, т. е. те, которые нельзя представить в виде произведения двух диаграмм, имеющих переходы указанного типа. Диагонализуя полученную таким образом матрицу, получим собственные значения энергии с учетом резонанса. Из рассмотрения структуры оператора  $\hat{W}$  нетрудно видеть, что диаграммы наименьшего порядка по  $\hat{W}$ , имеющие переходы между состояниями (3), имеют вид

$$\hat{R}_{2,5} = \hat{W} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{W} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{W}, \quad (4)$$

где индексы 2, 5 показывают изменения квантовых чисел  $N$  и  $\nu$  соответственно. Всякая добавка к оператору  $\hat{R}_{2,5}$ , которая имеет переходы с  $\Delta N = 2$  и  $\Delta \nu = 5$ , будет давать поправки к матричным элементам  $\hat{R}_{2,5}$  более высокого порядка по  $\hat{W}$  и, следовательно, вызовут энергетические поправки тоже более высокого порядка. Диагонализацией оператора  $\hat{R}_{2,5}$  можно было бы ограничиться, если бы он снимал вырождение состояний  $|(N, 0)^s 0\rangle$  и  $|(N, 0)^a 0\rangle$  в первом порядке по самому себе, однако это не так. Чтобы убедиться в этом, выпишем формулу для расщепления  $\varepsilon_{R_{2,5}}$ , вызванного оператором  $\hat{R}_{2,5}$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{R_{2,5}}(10) = & \langle (N, 0)^s 0 | \hat{R}_{2,5} \left( \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R}_{2,5} \right)^9 | (N, 0)^s 0 \rangle - \\ & - \langle (N, 0)^a 0 | \hat{R}_{2,5} \left( \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R}_{2,5} \right)^9 | (N, 0)^a 0 \rangle \end{aligned} \quad (5)$$

[Вывод формулы (5) см. дальше]. Из (5) видно, что  $\varepsilon_{R_{2,5}}^{(10)}$  есть величина 30-го порядка по  $\hat{W}$ ; такого же порядка поправку дает оператор  $\hat{R}_{10,25}$ , связывающий состояния  $|(10, 0)^s 0\rangle$  и  $|(0, 0)^s 25\rangle$ , именно,

$$\begin{aligned} \varepsilon_{10,25}(10) = & \langle (N, 0)^s 0 | \hat{R}_{10,25} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R}_{10,25} | (N, 0)^s 0 \rangle - \\ & - \langle (N, 0)^a 0 | \hat{R}_{10,25} \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R}_{10,25} | (N, 0)^a 0 \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Отсюда мы приходим к заключению, что для нахождения расщепления уровней  $|(N, 0)^s 0\rangle$  и  $|(N, 0)^a 0\rangle$  необходимо диагонализировать оператор  $\hat{R}$ , имеющий вид

$$\hat{R} = \sum_{i,j}^{5,5} \hat{R}_{2i,5j}, \quad (7)$$

где  $\hat{R}_{i,j}$  есть оператор наименьшего порядка по  $\hat{W}$ , имеющий переход с  $\Delta N=2$ ; и  $\Delta \nu=5j$ . При вычислении расщепления, которое вызывает оператор  $\hat{R}$ , воспользуемся следующим соображением. Поскольку мы хотим убедиться в том, что даже при наличии резонансного соотношения между частотами нормальных колебаний будут существовать симметричное и антисимметричное колебания, энергетическое расщепление которых мало, достаточно указать состояния  $|(N, 0)^s 0\rangle$  и  $|(N, 0)^a 0\rangle$  для которых  $\varepsilon_R(N)$ , рассчитанное по формуле

$$\varepsilon_R(N) = \sum_k \left\{ \langle (N, 0)^s 0 | \hat{R} \left( \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R} \right)^k | (N, 0)^s 0 \rangle - \langle (N, 0)^a 0 | \hat{R} \left( \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R} \right)^k | (N, 0)^a 0 \rangle \right\}, \quad (8)$$

окажется малым, несмотря на малость некоторых знаменателей, возникающих при суммировании по промежуточным состояниям в формуле (8). Для молекулы воды таким состоянием является  $|(10, 0)^s 0\rangle$  и  $|(10, 0)^a 0\rangle$ . Ввиду ангармонизма колебаний кажется почти очевидным, что подобные состояния имеются всегда и их много. По существу малость  $\varepsilon_R(N)$  обусловлена большим значением  $k \sim N$  в формуле (8) независимо от того, малы их знаменатели или нет. Однако независимо от степени убедительности только что сделанного замечания непосредственный расчет показывает: в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$   $|(10, 0)^s 0\rangle$  и  $|(10, 0)^a 0\rangle$  являются такими состояниями. Таким образом, вычисления можно проводить по формуле (8). Чтобы упростить выкладки, мы заменим оператор  $\hat{R}$  на  $\hat{R}_{2,5}$ . Такую замену можно сделать, так как все диаграммы, возникающие в сумме (8), имеют одинаковый порядок по  $\hat{W}$ , и потому полное расщепление  $\varepsilon_R(N)$  равно  $\varepsilon_{R_{2,5}} \hat{W}$  умноженному на число диаграмм  $\Gamma$  в сумме (8), равное при  $N=10$   $\Gamma=256$ . Итак, мы приходим к следующей формуле для  $\varepsilon_R(N)$ :

$$\varepsilon_R(N) = \left\{ \langle (N, 0)^s 0 | \hat{R}_{2,5} \left( \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R}_{2,5} \right)^{N-1} | (N, 0)^s 0 \rangle - \langle (N, 0)^a 0 | \hat{R}_{2,5} \left( \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R}_{2,5} \right)^{N-1} | (N, 0)^a 0 \rangle \right\} \Gamma. \quad (9)$$

Степень оператора  $\left( \frac{1}{E - \hat{H}_0} \hat{R}_{2,5} \right)$  определяется из соображения, чтобы в промежуточном состоянии встретилось состояние  $|(0, 0)^s \frac{5}{2} N\rangle$ , в противном случае разность (9) обращается в нуль. Используя формулы (2) и (4), получим следующее явное выражение для оператора  $\hat{R}_{2,5}$ :

$$\hat{R}_{2,5} = \frac{3}{2} \frac{\beta}{M} \left( \frac{\Lambda}{l} \right)^3 \left( \frac{\Omega_0}{2\omega_0} \right)^{5/2} \sin \theta_0 \mathcal{P}_s \left\{ [(x+y) p_z^2] \frac{1}{E - \hat{H}_0} \times \right. \\ \left. \times [(x^2 + y^2) p_z^2] \frac{1}{E - \hat{H}_0} [(p_x + p_y) p_z] \right\}, \quad (10)$$

где  $\mathcal{P}_s$  — оператор симметризации относительно выражений, стоящих в фигурных скобках. В формуле (10) выписана только та часть оператора  $\hat{R}_{2,5}$ , которая ответственна за переходы  $\Delta N=2$  и  $\Delta \nu=5$ , так как в (9) суммируют только по таким переходам. Матричные элементы таких переходов равны

$$\left. \begin{aligned} \langle (n, 0)^s, \nu | \hat{R}_{2,5} | (n-2, 0)^s, \nu+5 \rangle = \\ = -\frac{25}{3} n(n-1)^{3/2} \frac{\sqrt{(\nu+1) \dots (\nu+5)}}{2\sqrt{2}}, \quad n \neq 2, \\ \langle (2, 0)^s \nu | \hat{R}_{2,5} | (0, 0) \nu+5 \rangle = -\frac{25}{3} \sqrt{(\nu+1) \dots (\nu+5)}, \\ \langle (n, 0)^s \nu' | \hat{R}_{2,5} | (n, 0)^a \nu'' \rangle = 0. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Рассуждения вполне аналогичные, проведенным в работе [1], приводят к следующей формуле для расщепления  $\epsilon_R(N)$ :

$$\epsilon_R(N) = 2(E_N - E_0) \left( \frac{25g}{6\sqrt{2}} \right)^N \left( \frac{5}{2} N \right)! (N!!) [(N-1)!!]^3 \left\{ \prod_{n=1}^{N/2} \frac{1}{(E_N - E_{2n})^2} \right\} \Gamma, \quad (12)$$

где

$$g = 3/2 \left( \frac{\Omega_0}{2\omega_0} \right)^{3/2} \sin \theta_0 \beta_M \left( \frac{\Lambda}{l} \right)^3,$$

$$E_N - E_{2n} = n \{ 2x_e [2(N-n) + 1] - 5z_e(5n+1) \},$$

$x_e$  — ангармонизм связи ОН,  $z_e$  — деформационного колебания. Подставляя в (12) параметры молекулы  $\text{H}_2\text{O}$

$$\beta_M = 1/16, \quad \Omega_0/\omega_0 = 0.4, \quad \Lambda/l = 0.06, \quad g = 2 \cdot 10^{-6}, \quad x_e = 0.022, \quad (13)$$

$$z_e = 0.005, \quad \omega_0 = 3900 \text{ см}^{-1}$$

при  $N = 10$  и  $\Gamma = 256$  получим для  $\epsilon_R(10)$ ,

$$\epsilon_R(10) = 1.5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1} \ll \epsilon(10) = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}. \quad (14)$$

Неравенство (14) показывает, что влияние деформационного колебания на энергетическое расщепление в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  пренебрежимо мало и его учет не изменяет выводов работы [1].

#### Литература

[1] А. А. Овчинников, Н. С. Эрихман. Опт. и спектр., 34, 690, 1973.

Поступило в Редакцию 18 августа 1969 г.