

- [2] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. *Опт. и спектр.*, 24, 691, 1968.
 [3] С. J. F. Böttcher. *Theory of Electric Polarisation*. Amsterdam, 1952.
 [4] J. M. O' Hare, R. P. Hurst. *J. Chem. Phys.*, 46, 2356, 1967.
 [5] J. Tang, A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.*, 49, 1144, 1968.
 [6] П. Гомбаш. Проблема многих частиц в квантовой механике. ИЛ, М., 1953.
 [7] О. П. Гирин, Н. Г. Бахшиев, О. И. Максимова. *Опт. и спектр.*, 25, 45, 1958; О. П. Гирин, С. X. Акопян, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, 25, 207, 1968.
 [8] Landolt-Bornstein. *Zahlenwerte und Funktionen*, Berlin, 1951.
 [9] М. Н. Адамов, Н. П. Борисова, О. Кастаньо. *ТЭХ*, 5, 533, 1969.
 [10] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*, 2, М.—Л., 1949.
 [11] T. V. Long, R. A. Plane. *J. Chem. Phys.*, 45, 457, 1965.
 [12] М. В. Волькенштейн. *Строение и физические свойства молекул*, М.—Л., 1955.
 [13] W. G. Norris, W. Klemperer. *J. Chem. Phys.*, 28, 749, 1958.

Поступило в Редакцию 20 ноября 1971 г.

УДК 539.194

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

III. КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Г. А. Хачкурузов и И. Н. Пржевальский

Эффективные значения вращательных постоянных молекулы H_2O_2 для основного и ряда возбужденных состояний были определены в работах [1-3] в результате анализа вращательной структуры колебательно-вращательных полос в инфракрасном спектре паров перекиси водорода, а также для основного колебательного состояния в результате анализа тонкой структуры микроволнового спектра [4] паров перекиси водорода. Анализ вращательной структуры колебательно-вращательных полос инфракрасного спектра H_2O_2 основывался на предположении полной независимости общего вращения молекулы от внутреннего вращения группы OH, причем для описания уровней энергии общего вращения в работах [1, 2] использовалось выражение для уровней энергии симметричного волчка и в работе [3] — выражение для уровней энергии асимметричного волчка, близкого к симметричному [5]. Анализ тонкой структуры микроволнового спектра H_2O_2 [4] основывался на теории модели «полужесткого» ротатора молекулы H_2O_2 [6], учитывающей взаимодействие между состояниями общего и внутреннего вращения. В работах [1-4] учитывалось центробежное растяжение молекулы H_2O_2 в приближении модели симметричного волчка.

Наиболее полные данные об эффективных значениях вращательных постоянных H_2O_2 для разных колебательных состояний были получены Редингтоном и др. [3]. В табл. 1 приведены значения вращательных постоянных для пяти колебательных состояний H_2O_2 , вычисленные нами по значениям [3] постоянных A — B , \bar{B} и b

($\bar{B} = \frac{1}{2}(B + C)$; $b = (1/2)(C - B/A - \bar{B})$) для полос $\nu_2 + \nu_6$, $\nu_3 + \nu_5$, $\nu_1 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_5$.

Таблица 1
Значения вращательных постоянных молекулы H_2O_2 (в cm^{-1}), основанные на данных [3] для полос $\nu_2 + \nu_6$, $\nu_3 + \nu_5$, $\nu_1 + \nu_6$ и $\nu_2 + \nu_5$

$(\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_5 \nu_6)$	$A_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_5 \nu_6}$	$B_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_5 \nu_6}$	$C_{\nu_1 \nu_2 \nu_3 \nu_5 \nu_6}$
(0 0 0 0 0)	10.068 ± 0.001	0.8740 ± 0.0002	0.8384 ± 0.0002
(0 1 0 0 1)	10.346 ± 0.001	0.8656 ± 0.0002	0.8270 ± 0.0002
(0 0 1 1 0)	9.87 ± 0.01	0.864 ± 0.001	0.826 ± 0.001
(1 0 0 0 1)	10.01 ± 0.01	0.868 ± 0.001	0.832 ± 0.001
(0 1 0 1 0)	9.94 ± 0.01	0.867 ± 0.001	0.835 ± 0.001

Примечание. Приведенные в таблице значения погрешностей вращательных постоянных соответствуют оцененным нами значениям погрешностей постоянных A — B , \bar{B} и b , равными соответственно ±0.001 cm^{-1} , ±0.0002 cm^{-1} , ±0.01 · 10⁻³ для $\nu_2 + \nu_6$ и ±0.01 cm^{-1} , ±0.001 cm^{-1} , ±0.1 · 10⁻³ для $\nu_3 + \nu_5$, $\nu_1 + \nu_6$, $\nu_2 + \nu_5$.

В табл. 2. приведены значения $A - \tilde{B}$ для полос ν_1 , ν_5 [3], $\nu_1 + \nu_5$ [2] и $2\nu_1 + \nu_5$ (или $3\nu_5$) [1]. Приведенные в табл. 1 значения вращательных постоянных H_2O_2 для основного колебательного состояния находятся в близком согласии со значениями постоянных H_2O_2 , найденными в работе [4] на основании анализа структуры микроволнового спектра, что свидетельствует о малости взаимодействия между состояниями общего и внутреннего вращения.

Согласно общей теории [7], зависимость эффективных вращательных постоянных молекулы H_2O_2 от колебательных квантовых чисел имеет следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} A_{v_1 v_2 v_3 v_5 v_6} &= A_e + \sum_{i=1}^6 \alpha_i^A \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \\ B_{v_1 v_2 v_3 v_5 v_6} &= B_e + \sum_{i=1}^6 \alpha_i^B \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \\ C_{v_1 v_2 v_3 v_5 v_6} &= C_e + \sum_{i=1}^6 \alpha_i^C \left(v_i + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \right\} (1)$$

Т а б л и ц а 2
Значения $A - \tilde{B}$ (в cm^{-1}) молекулы H_2O_2 для полос ν_1 , ν_5 , $\nu_1 + \nu_5$ и $2\nu_1 + \nu_5$ (или $3\nu_5$)

Полоса	$A' - \tilde{B}'$	$A'' - \tilde{B}''$
ν_1	9.01	9.23
ν_5	9.02	9.22
$\nu_1 + \nu_5$	8.83	9.23
$2\nu_1 + \nu_5$ ($3\nu_5$)	8.66 ₈	9.23 ₁

где α_i^A , α_i^B , α_i^C ($i = 1, 2, 3, 5, 6$) — колебательно-вращательные постоянные, для которых, согласно (1), имеем соотношения

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^6 \alpha_i^A v_i &= A_{v_1 v_2 v_3 v_5 v_6} - A_{00000}, \\ \sum_{i=1}^6 \alpha_i^B v_i &= B_{v_1 v_2 v_3 v_5 v_6} - B_{00000}, \\ \sum_{i=1}^6 \alpha_i^C v_i &= C_{v_1 v_2 v_3 v_5 v_6} - C_{00000}. \end{aligned} \right\} (2)$$

При использовании данных табл. 1 соотношения (2) приводят к следующим результатам:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_2^A + \alpha_6^A &= 0.278 \pm 0.004 \text{ см}^{-1} \\ \alpha_2^B + \alpha_6^B &= -0.0084 \pm 0.0003 \text{ см}^{-1} \\ \alpha_2^C + \alpha_6^C &= -0.0114 \pm 0.0003 \text{ см}^{-1} \end{aligned} \right\}; (3a)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_3^A + \alpha_5^A &= -0.20 \pm 0.01 \text{ см}^{-1} \\ \alpha_3^B + \alpha_5^B &= -0.010 \pm 0.001 \text{ см}^{-1} \\ \alpha_3^C + \alpha_5^C &= -0.012 \pm 0.001 \text{ см}^{-1} \end{aligned} \right\}, (3b)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_1^A + \alpha_6^A &= -0.06 \pm 0.01 \text{ см}^{-1} \\ \alpha_1^B + \alpha_6^B &= -0.006 \pm 0.001 \text{ см}^{-1} \\ \alpha_1^C + \alpha_6^C &= -0.006 \pm 0.001 \text{ см}^{-1} \end{aligned} \right\}; (3в)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_2^A + \alpha_5^A &= -0.13 \pm 0.01 \text{ см}^{-1} \\ \alpha_2^B + \alpha_5^B &= -0.007 \pm 0.001 \text{ см}^{-1} \\ \alpha_2^C + \alpha_5^C &= -0.003 \pm 0.001 \text{ см}^{-1} \end{aligned} \right\}; (3г)$$

а при использовании данных табл. 2 к следующим результатам:

$$\alpha_1^A - \frac{1}{2} (\alpha_1^B + \alpha_1^C) = -0.22 \text{ см}^{-1}, (4)$$

$$\alpha_5^A - \frac{1}{2} (\alpha_5^B + \alpha_5^C) = -0.20 \text{ см}^{-1}, (5)$$

$$\alpha_1^A + \alpha_5^A - \frac{1}{2} (\alpha_1^B + \alpha_5^B + \alpha_1^C + \alpha_5^C) = -0.40 \text{ см}^{-1}, (6)$$

$$2\alpha_1^A - (\alpha_1^B + \alpha_1^C) + \alpha_5^A - \frac{1}{2} (\alpha_5^B + \alpha_5^C) = -0.56_3 \text{ см}^{-1}, (7)$$

$$\text{или } 3\alpha_5^A - \frac{3}{2} (\alpha_5^B + \alpha_5^C) = -0.56_3 \text{ см}^{-1}.$$

Согласно (1), каждая эффективная вращательная постоянная H_2O_2 определяется пятью постоянными α_i . Для нахождения этих постоянных необходимо четыре группы соотношений (3а)—(3г) дополнить еще одной группой. Чтобы найти ее, воспользуемся отмеченной в [8] исключительной близостью колебательных постоянных молекулы H_2O_2 , соответствующих симметричному и антисимметричному колебаниям, связанным с изменением длины связей О—Н. Это обстоятельство позволяет предполагать, что и соответствующие этим колебаниям колебательно-вращательные постоянные имеют практически совпадающие значения

$$\alpha_1^A = \alpha_5^A, \quad \alpha_1^B = \alpha_5^B, \quad \alpha_1^C = \alpha_5^C. \quad (8)$$

Справедливость соотношений (8) подтверждается соотношениями (4)—(7), а также близостью значений колебательно-вращательных постоянных молекулы H_2O , соответствующих симметричному и антисимметричному колебаниям [9].

Используя соотношения (8) и (3а)—(3г), нетрудно вычислить значения колебательно-вращательных постоянных H_2O_2 , которые приводятся в табл. 3.

Т а б л и ц а 3
Колебательно-вращательные постоянные H_2O_2 (в cm^{-1})

<i>X</i>	α_1^X	α_2^X	α_3^X	$\alpha_{5,6}^X$	α_6^X	$\sum_{i=1}^6 \alpha_i^X$
<i>A</i>	-0.234 ± 0.005	0.104 ± 0.005	0.034 ± 0.005	-0.234 ± 0.005	0.174 ± 0.005	-0.156 ± 0.010
<i>B</i>	-0.003 ± 0.001	-0.004 ± 0.001	-0.007 ± 0.001	-0.003 ± 0.001	-0.003 ± 0.001	-0.020 ± 0.002
<i>C</i>	0.001 ± 0.001	-0.004 ± 0.001	-0.013 ± 0.001	0.001 ± 0.001	-0.007 ± 0.001	-0.022 ± 0.002

Располагая значениями колебательно-вращательных (табл. 3) и вращательных постоянных H_2O_2 для основного колебательного состояния (табл. 1), нетрудно с помощью соотношений (1) вычислить значения вращательных постоянных молекулы H_2O_2 , отвечающие ее равновесной конфигурации

$$\left. \begin{aligned} A_l &= A_{00000} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \alpha_i^A = 10.146 \pm 0.005 \text{ см}^{-1}, \\ B_l &= B_{00000} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \alpha_i^B = 0.884 \pm 0.001 \text{ см}^{-1}, \\ C_l &= C_{00000} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \alpha_i^C = 0.849 \pm 0.001 \text{ см}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

которым соответствуют следующие значения моментов инерции:¹

$$\left. \begin{aligned} I_l^A &= (2.759 \pm 0.001) \cdot 10^{-40} \text{ гсм}^2, \\ I_l^B &= (31.67 \pm 0.03) \cdot 10^{-40} \text{ гсм}^2, \\ I_l^C &= (32.97 \pm 0.04) \cdot 10^{-40} \text{ гсм}^2. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Литература

- [1] L. R. Zumwalt, P. A. Giguere. J. Chem. Phys., 9, 458, 1941.
- [2] P. A. Giguere. J. Chem. Phys., 18, 88, 1950.
- [3] R. L. Redington, W. B. Olson, P. C. Cross. J. Chem. Phys., 36, 1311, 1962.
- [4] W. C. Oelfke, W. Gordy. J. Chem. Phys., 51, 5336, 1969.
- [5] R. H. Schwendeman. J. Chem. Phys., 27, 986, 1957.
- [6] R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters, K. T. Hecht. J. Chem. Phys., 42, 1931, 1965.
- [7] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.

¹ Принимая $h/8\pi^2c = 27.9953 \cdot 10^{-40}$ г см², согласно [10].

- [8] Г. А. Хачкурузов, И. Н. Пржевальский. Опт. и спектр., 33, 237, 1972.
 [9] Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведев, И. В. Вейц. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. 1. Изд. АН СССР, М., 1962.
 [10] В. Н. Taylor, W. H. Parker, D. N. Landenberg. Rev. Modern Phys., 41, 375, 1969.

Поступило в Редакцию 13 марта 1972 г.

УДК 539.184.01

ФУНКЦИЯ ГРИНА И ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ H_2^+

В. А. Давыдкин и Л. П. Рапопорт

Для расчета по теории возмущений многофотонных процессов на атомах (когерентное и комбинационное рассеяние, многофотонная ионизация и т. д.) с успехом была использована функция Грина, позволяющая провести суммирование по дискретному и интегрирование по непрерывному спектру промежуточных состояний, построенная в приближении метода квантового дефекта (МКД) [1]. Цель настоящей заметки — распространить этот метод на нецентральное поле: электрон в поле двух фиксированных центров (модель молекулярного иона H_2^+). Функция Грина в вытянутой сфероидальной системе координат, учитывающей симметрию рассматриваемой задачи, удовлетворяет уравнению (1).

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{ER^2(\xi^2 - \eta^2)}{2} + 2R\xi \right\} \mathcal{S}_E(\xi, \eta, \varphi; \xi', \eta', \varphi') = \frac{4}{R} \delta(\xi - \xi') \delta(\eta - \eta') \delta(\varphi - \varphi'), \quad (1)$$

где $\xi = (r_1 + r_2)/R$, $\eta = (r_1 - r_2)/R$, $\varphi = \arctg(y/x)$, R — межъядерное расстояние; r_1, r_2 — расстояния электрона от кулоновских центров.¹ Так как азимутальное квантовое число l в нецентральном поле не является хорошим квантовым числом, то решение уравнения (1) ищем в виде разложения по нормированным угловым

сфероидальным функциям $S_{ml}(\eta) = \frac{1}{\sqrt{N_{ml}}} \sum_{r=0,1}^l d_r^{ml} P_{m+r}^m$, где $N_{ml} = \int_{-1}^1 d\eta S_{ml}^2(\eta)$,

$P_{m+r}^m(\eta)$ — присоединенные полиномы Лежандра; коэффициенты d_r^{ml} табулированы в [2].

$$\mathcal{S}_E(\xi, \eta, \varphi; \xi', \eta', \varphi') = \sum_{l,m} G_{lm}(E; \xi, \xi') S_{ml}^*(\eta') S_{ml}(\eta) \Phi_m^*(\varphi') \Phi_m(\varphi). \quad (2)$$

После отделения угловых частей получаем уравнение для радиальной функции Грина G_{lm} .

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \left[-\frac{m^2}{\xi^2 - 1} - \rho^2 \xi^2 + 2R\xi - A_{ml} \right] \right\} G_{lm}(\rho; \xi, \xi') = \frac{4}{R} \delta(\xi - \xi'), \quad (3)$$

где $\rho^2 = -R^2 E/2$; A_{ml} — константа разделения.

Разложением в ряд по $1/\xi$ и заменой переменной $\xi = \rho/2\rho$ приведем уравнение (3) к виду

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\nu}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V(\rho) \right] \right\} g_{lm}(\rho; \rho, \rho') = \delta(\rho - \rho'), \quad (4)$$

где

$$G_{lm}(E; \xi, \xi') = \frac{g_{lm}(\rho; \rho, \rho')}{\sqrt{(\xi^2 - 1)(\xi'^2 - 1)}} \frac{2}{R\rho}, \quad (5)$$

ν — эффективное главное квантовое число; $V(\rho)$ — часть потенциала, учитывающая отличие поля от кулоновского за счет нецентральности, с асимптотикой $\rho^2 V(\rho) \rightarrow 0$.

¹ В работе используется атомная система единиц.

- [8] Г. А. Хачкурузов, И. Н. Пржевальский. *Опт. и спектр.*, 33, 237, 1972.
 [9] Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведев, И. В. Вейц. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, т. 1. Изд. АН СССР, М., 1962.
 [10] В. Н. Taylor, W. H. Parker, D. N. Landenberg. *Rev. Modern Phys.*, 41, 375, 1969.

Поступило в Редакцию 13 марта 1972 г.

УДК 539.184.01

ФУНКЦИЯ ГРИНА И ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ H_2^+

В. А. Давыдкин и Л. П. Рапопорт

Для расчета по теории возмущений многофотонных процессов на атомах (когерентное и комбинационное рассеяние, многофотонная ионизация и т. д.) с успехом была использована функция Грина, позволяющая провести суммирование по дискретному и интегрирование по непрерывному спектру промежуточных состояний, построенная в приближении метода квантового дефекта (МКД) [1]. Цель настоящей заметки — распространить этот метод на нецентральное поле: электрон в поле двух фиксированных центров (модель молекулярного иона H_2^+). Функция Грина в вытянутой сфероидаальной системе координат, учитывающей симметрию рассматриваемой задачи, удовлетворяет уравнению (1).

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{ER^2(\xi^2 - \eta^2)}{2} + 2R\xi \right\} \mathcal{S}_E(\xi, \eta, \varphi; \xi', \eta', \varphi') = \frac{4}{R} \delta(\xi - \xi') \delta(\eta - \eta') \delta(\varphi - \varphi'), \quad (1)$$

где $\xi = (r_1 + r_2)/R$, $\eta = (r_1 - r_2)/R$, $\varphi = \arctg(y/x)$, R — межъядерное расстояние; r_1, r_2 — расстояния электрона от кулоновских центров. Так как азимутальное квантовое число l в нецентральном поле не является хорошим квантовым числом, то решение уравнения (1) ищем в виде разложения по нормированным угловым сфероидаальным функциям $S_{ml}(\eta) = \frac{1}{\sqrt{N_{ml}}} \sum_{r=0,1}^l d_r^{ml} P_{m+r}^m$, где $N_{ml} = \int_{-1}^1 d\eta S_{ml}^2(\eta)$,

$P_{m+r}^m(\eta)$ — присоединенные полиномы Лежандра; коэффициенты d_r^{ml} табулированы в [2].

$$\mathcal{S}_E(\xi, \eta, \varphi; \xi', \eta, \varphi') = \sum_{l,m} G_{lm}(E; \xi, \xi') S_{ml}^*(\eta') S_{ml}(\eta) \Phi_m^*(\varphi') \Phi_m(\varphi). \quad (2)$$

После отделения угловых частей получаем уравнение для радиальной функции Грина G_{lm} .

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \left[-\frac{m^2}{\xi^2 - 1} - p^2 \xi^2 + 2R\xi - A_{ml} \right] \right\} G_{lm}(p; \xi, \xi') = \frac{4}{R} \delta(\xi - \xi'), \quad (3)$$

где $p^2 = -R^2 E/2$; A_{ml} — константа разделения.

Разложением в ряд по $1/\xi$ и заменой переменной $\xi = \rho/2p$ приведем уравнение (3) к виду

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\nu}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + V(\rho) \right] \right\} g_{lm}(p; \rho, \rho') = \delta(\rho - \rho'), \quad (4)$$

где

$$G_{lm}(E; \xi, \xi') = \frac{g_{lm}(p; \rho, \rho')}{\sqrt{(\xi^2 - 1)(\xi'^2 - 1)}} \frac{2}{Rp}, \quad (5)$$

ν — эффективное главное квантовое число; $V(\rho)$ — часть потенциала, учитывающая отличие поля от кулоновского за счет нецентральности, с асимптотикой $\rho^2 V(\rho) \rightarrow 0$.

¹ В работе используется атомная система единиц.