

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ АНГАРМОНИЧНОСТЬ В ТОЧНЫХ И ПРИБЛИЖЕННЫХ КООРДИНАТАХ

Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский и Г. В. Ховрин

Анализируются и сравниваются (на примере молекулы воды) два различных подхода к проблеме учета кинематической ангармоничности в теории колебаний многоатомных молекул; исследуются различия в постоянных ангармоничности третьего порядка, вычисленных тем и другим способом. Вводится понятие о точных и приближенных нормальных координатах и получены формулы, связывающие их между собой. Предлагается новый способ вычисления коэффициентов нелинейного преобразования от точных естественных колебательных координат к приближенным.

Имеющиеся в настоящее время два подхода к учету кинематической ангармоничности при решении обратной ангармонической колебательной задачи приводят к необходимости их сравнения и сопоставления. Первый подход, развитый в работах Пливы [1], Цауне и др. [2], Хоя и др. [3], основывался на нелинейном преобразовании от точных колебательных координат к приближенным и последующем решении получившейся колебательной задачи с учетом одной лишь силовой ангармоничности. При этом искажение геометрии молекулы при колебаниях, приводящее к появлению зависимости элементов матрицы кинематических коэффициентов от колебательных координат (т. е. кинематическая ангармоничность), учитывалось косвенным образом, путем введения нового, «эффективного», силового поля. Другой подход, основанный на непосредственном учете кинематической ангармоничности и представленный в работах [4-6], предполагает решение ангармонической колебательной задачи непосредственно в точных колебательных координатах. На наш взгляд, этот подход яснее вскрывает физическую суть кинематической ангармоничности.

Поскольку два вышеуказанных подхода являются существенно различными, представляется важным провести их сравнение как в общем плане, так и в применении к конкретным молекулам, в частности к рассмотренной в ряде работ [4, 5, 7] молекуле воды.

В настоящей работе производится сопоставление двух названных подходов к решению ангармонической колебательной задачи. Мы ограничимся здесь лишь членами третьего порядка в разложении энергии молекулы в ряд по колебательным координатам.

Постоянные колебательно-вращательного взаимодействия α связаны с кубическими постоянными ангармоничности следующими соотношениями [8]:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_s^A &= A_s + \sum_{s' \neq s} a_{s'} k_{s'ss} + 3a_s k_{sss}, \\ \alpha_s^B &= B_s + \sum_{s' \neq s} b_{s'} k_{s'ss} + 3b_s k_{sss}, \\ \alpha_s^C &= C_s + \sum_{s' \neq s} c_{s'} k_{s'ss} + 3c_s k_{sss}, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где значения постоянных $a_s, b_s, c_s, A_s, B_s, C_s$ в общем и численном виде для молекулы воды приводятся в работе [7]. При этом кубические по-

стоянные в нормальных координатах $k_{ss's''}$ состоят из двух частей: $k_{ss's''} = k_{ss's''}^v + k_{ss's''}^x$, где второе слагаемое, обусловленное кинематической ангармоничностью, появляется за счет нелинейного преобразования координат.

В отличие от указанной методики в работах [4-6] те члены в гамильтониане, которые отвечали за кинематическую ангармоничность, появлялись естественным образом при разложении оператора кинетической энергии в ряд по точным колебательным координатам

$$\frac{E}{\hbar c} = \frac{1}{2} \sum_s \omega_s \left(Q_s^2 + \frac{P_s^2}{\hbar^2} \right) + \sum_{ss's''} k_{ss's''} Q_s Q_{s'} Q_{s''} + \sum_{ss's''} x_{ss's''} \frac{P_s}{\hbar} Q_{s'} \frac{P_{s''}}{\hbar} + \dots \quad (2)$$

В предыдущей работе [6] были получены выражения для добавок к вращательным постоянным α за счет кинематической ангармоничности. Однако при выводе этих выражений были опущены некоторые члены. Дело в том, что кинематическая часть гамильтониана, отвечающая чисто колебательному движению молекулы, разлагалась в ряд по точным колебательным координатам, в то время как колебательно-вращательная часть гамильтониана разлагалась по декартовым колебательным смещениям, линейно связанным с приближенными естественными координатами.

Впоследствии производился переход от точных и приближенных естественных координат к нормальным координатам. Здесь необходимо отметить, что существует два типа нормальных координат — точные и приближенные — и при решении ангармонической колебательной задачи их в общем случае нельзя отождествлять друг с другом.¹ Поэтому в работе [6], строго говоря, следовало бы производить разложение моментов инерции молекулы по точным колебательным координатам, а не по декартовым смещениям. Учет этого обстоятельства приводит к появлению дополнительных членов в формуле (10) работы [6]. Однако желая сохранить общепринятую методику расчета вращательных постоянных, мы здесь воспользуемся разложением моментов инерции по приближенным нормальным координатам, как это сделано в работе Нильсена [8], а затем перейдем к точным нормальным координатам с помощью соотношения (8) (см. Приложение 1). Используя эту формулу и переходя к безразмерным нормальным координатам, получим с учетом (1) следующие выражения для вращательных постоянных α :

$$\alpha_s^A = A_s + \sum_{s' \neq s} a_{ss'} (k_{ss's} + x_{ss's} + x'_{ss's}) + 3a_s \left(k_{sss} + \frac{x_{sss}}{3} + \frac{x'_{sss}}{3} \right)$$

и аналогично для α_s^B и α_s^C . Здесь x_{sss} и $x_{ss's}$ — те же, что и в работе [6];

$$x'_{ss's} = \frac{\theta}{\omega_s} \tau_{ss's}^{\omega_s^3/2}, \quad \theta = \left(\frac{\hbar}{2\pi c M_0} \right)^{1/2},$$

x' представляет собой ангармоничность, возникающую в результате разложения вращательной части гамильтониана в ряд по нормальным координатам.

Из табл. 1, в которой приводятся значения x , x' и k^x для молекулы воды, вычисленные тем и другим способом, видно, что два рассмотренных подхода приводят к одним и тем же значениям кубических коэффициентов кинематической ангармоничности.

Отметим также, что термин «кинематическая ангармоничность» здесь понимается несколько более широко, чем обычно: в данной работе в отличие от предыдущих работ к кинематической ангармоничности относятся также члены, обусловленные зависимостью моментов инерции молекулы от точных колебательных координат.

¹ Эта мысль высказывалась ранее Л. А. Грибовым.

Таблица 1
Значения кубических коэффициентов кинематической
ангармоничности для молекулы воды (в см⁻¹)

v_1, v_2, v_3	x'	x	$x + x'$	$k \times [^\circ]$
1, 1, 1	0	0	0	0
1, 2, 1	0	-23	-23	-23
2, 1, 2	328	-118	210	210
2, 2, 2	10	20	30	30*
3, 1, 3	0	0	0	0
3, 2, 3	-4	23	19	19

* Приведено значение $3kx_{222}^2$.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. О двух типах нормальных координат

Переход к нормальным координатам в гамильтониане многоатомной молекулы осуществляется с помощью линейного преобразования от естественных колебательных координат. Поскольку, однако, существует два типа естественных координат (точные и приближенные), то вышеупомянутый линейный переход приведет к двум различным типам нормальных координат, которые мы по аналогии с естественными координатами будем также называть точными и приближенными

$$q_t = LQ_t, \quad q = LQ. \quad (3)$$

Матрица форм L не может, очевидно, быть различной для координат q_t и q , поскольку ее столбцы представляют собой собственные векторы матрицы гармонического приближения $G_0 F_0$ (здесь F и G — соответственно матрицы силовых и кинематических коэффициентов; индекс «0» указывает на независимость этих матриц от колебательных координат), а матрица GF нулевого (гармонического) приближения одинакова как для точных, так и для приближенных колебательных координат. Естественно поэтому, что матричные элементы обоих типов нормальных координат будут также совпадать, если собственные функции ψ_i , по которым вычисляются эти матричные элементы, брать в соответствующих координатах. Следовательно, решение гармонической колебательной задачи как в точных, так и в приближенных нормальных координатах приводит к одним и тем же частотам колебательных переходов.

Найдем связь между точными и приближенными нормальными координатами. Будем исходить из соотношения для естественных координат^[2]

$$q_t^i = \xi_k^i q^k + \xi_{kl}^i q^k q^l + \xi_{klm}^i q^k q^l q^m + \dots, \quad (4)$$

где

$$\xi_k^i = \frac{\partial q_t^i}{\partial q^k}; \quad \xi_{kl}^i = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 q_t^i}{\partial q^k \partial q^l}; \quad \xi_{klm}^i = \frac{1}{6} \frac{\partial^3 q_t^i}{\partial q^k \partial q^l \partial q^m}$$

(везде подразумевается суммирование по совпадающим индексам). В матричной форме

$$q_t = q + \Delta q.$$

q_t и q — столбцовые матрицы точных и приближенных естественных координат,

$$\Delta q^i = \tilde{q} \xi^i q,$$

причем $\xi^i = (\xi_{kl}^i)$ — симметричная матрица нелинейного преобразования координаты q_t^i .

Совершим теперь переход к нормальным координатам по формулам (3)

$$LQ_T = LQ + \tilde{Q}\tilde{L}\xi LQ + \dots \quad (5)$$

(в последней формуле ξ — дважды ковариантный и один раз контравариантный тензор 3-го ранга). Отсюда

$$Q_T = Q + L^{-1}\tilde{Q}\tilde{L}\xi LQ + \dots,$$

или для s -го нормального колебания

$$Q_T^s = Q^s + \tilde{Q}\eta^s Q + \dots, \quad (6)$$

где через η^s обозначена матрица

$$\eta^s = \tilde{L} \{ (L^{-1})_{si} \xi^i \} L. \quad (7)$$

Выражение (6) можно переписать и по-другому

$$Q_T^s = Q^s + \eta_{s's''}^s Q^{s'} Q^{s''} + \dots \quad (8)$$

В последнем соотношении мы ограничились двумя первыми членами разложения. Численные значения коэффициентов $\eta_{s's''}^s$ для молекулы воды представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты $\eta_{s's''}^s$ разложения точных нормальных координат по приближенным для молекулы воды

$s' \ s''$	s		
	1	2	3
11	0	0.002	0
12	-0.043	-0.376	0.022
13	0	0	0
22	0.393	0.040	0
23	0	0	0.022
33	-0.004	-0.043	0

2. Метод вычисления коэффициентов нелинейного преобразования координат

Будем исходить из предположения, что полная кинетическая энергия колебаний молекулы инвариантна относительно любого (в том числе и нелинейного) преобразования координат. Последнее означает, что при переходе от точных естественных координат к приближенным (4) квадратичная форма $G^{ik} p_i p_k = 2 E_{кин}$, где p_i и p_k — обобщенные импульсы, сопряженные координатам q^i и q^k , не должна изменяться. Отсюда с учетом того факта, что p_i и p_k суть ковариантные векторы, становится ясно, что G^{ik} — контравариантный тензор 2-го ранга. Следовательно, при преобразовании координат (4) компоненты тензора G^{ik} должны удовлетворять соотношению

$$G^{ik}(q) = G^{\alpha\beta}(0) \frac{\partial q_\alpha^i}{\partial q^\alpha} \frac{\partial q_\beta^k}{\partial q^\beta}. \quad (9)$$

В последней формуле учтено то обстоятельство, что тензор кинематических коэффициентов G^{ik} в точных координатах является функцией колебательных координат.

Разложим элементы тензора $G^{ik}(q)$ в ряд по точным колебательным координатам

$$G^{ik}(q) = G^{ik}(0) + \left(\frac{\partial G^{ik}}{\partial q^a} \right)_0 q_a^a + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 G^{ik}}{\partial q_a^a \partial q_b^b} \right)_0 q_a^a q_b^b + \dots \quad (10)$$

Переходя в (10) от точных естественных координат к приближенным и учитывая (9), получаем систему уравнений, позволяющую определить коэффициенты нелинейного преобразования ξ

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial G^{ik}}{\partial q^m} \right)_0 = G^{i\alpha}(0) \xi_{\alpha m}^k + G^{\alpha k}(0) \xi_{\alpha m}^i. \quad (11)$$

При выводе соотношений (11) принято во внимание, что для естественных колебательных координат, как известно, $\xi_k^i = \delta_k^i$, а также то обстоятельство, что производные по точным и приближенным координатам, вычисленные в точке равновесия, равны между собой.

Литература

- [1] J. Pliva. Collectn. Czechosl. Chem. Commun., 23, 1839, 1958.
- [2] А. Я. Цауне, Н. Т. Сторчай, Л. В. Белявская, В. П. Морозов. Опт. и спектр., 26, 923, 1966.
- [3] А. Р. Ноу, J. M. Mills, G. Streu. Molec. Phys., 24, 1265, 1972.
- [4] М. А. Ельяшевич. Тр. ГОИ, 12, вып. 106, 1938.
- [5] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. ДАН СССР, 217, 307, 1974.
- [6] Ю. И. Пономарёв, М. Р. Расовский. Опт. и спектр., 41, 545, 1976.
- [7] K. Kuchitsu, Y. Morino. Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 814, 1965.
- [8] H. H. Nielsen. Handb. Phys., B. 37, Berlin, 1959.

Поступило в Редакцию 12 июля 1976 г.