

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СОСТОЯНИЙ И АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЙ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ ПРИ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЯХ

А. И. Павлючко, Г. Ф. Лозенко и Л. А. Грибов

На основании вычислений средних приращений естественных колебательных координат ряда молекул типа XU_2 сделано заключение об изменении геометрии молекул при колебательных возбуждениях. Проанализированы резонансные явления при формировании возбужденных колебательных состояний. Предлагаются принципы интерпретации ангармонических уровней энергии многоатомных молекул.

Изучение ангармонических колебаний давно привлекает интерес исследователей. Особенно значение эта проблема приобретает в настоящее время в связи с возможностью благодаря лазерному воздействию получить достаточную заселенность высших колебательных состояний.

Появившийся в последние годы вариационный метод решения ангармонических задач [1, 2], известный итог развитию которого подводится в обзоре [3], открывает новые перспективы расчета различных характеристик многоатомных молекул в возбужденных колебательных состояниях, в частности, изменений их геометрических параметров. Одновременно возникает и проблема выбора удобного принципа интерпретации колебательных состояний, которые, как правило, являются смешанными.

В данной работе на основании проведенных нами расчетов ангармонических функций ряда трехатомных молекул в виде XU_2 симметрии C_{2v} (H_2Se , H_2S , H_2O , SO_2 , NO_2 , O_3) и анализа их предлагаются принципы интерпретации возбужденных колебательных состояний, отличающиеся ясным физическим смыслом и весьма удобные для практических целей, а также делаются заключения о поведении молекул при переходе их в высшие ангармонические колебательные состояния.

Волновые функции определялись методами прямой диагонализации ангармонического гамильтониана на основе вариационной процедуры Ритца в базисе гармонических собственных функций. Использовался гамильтониан общего вида

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \left[\frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{1}{4} \text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right) \right] \tau_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{1}{4} \text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_j} \right) \right] + U(q),$$

где T — матрица кинематических коэффициентов колебательной задачи в естественных колебательных координатах (в качестве координат приняты растяжения связей и изменение валентного угла) с элементами $\tau_{ij}(q)$, зависящими от колебательных координат q .

Коэффициенты τ_{ij} и функции $\text{Sp} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right)$ представлялись в форме рядов по колебательным координатам с точностью до квадратичных членов включительно. Специальная проверка показала, что это является вполне удовлетворительным приближением, если не рассматривать коле-

Т а б л и ц а 1
Элементы для матрицы C для молекулы H_2O

Диагональный элемент	Максимальные недиагональные элементы				
0 0 0	1 0 0	1 0 2	2 0 0	3 0 0	0 3 0
0.9880	-0.1455	-0.0322	0.0225	-0.0214	0.0129
0 1 0	1 1 0	1 1 2	0 2 0	2 1 0	0 4 0
0.9828	-0.1698	-0.0327	0.0308	0.0298	0.0276
1 0 0	2 0 0	0 0 0	0 0 2	0 2 0	3 0 0
-0.9301	0.2878	-0.1486	0.0875	0.0786	-0.0696
0 0 1	1 0 1	2 0 1	1 0 3	0 1 1	3 0 1
-0.9537	0.2732	-0.0687	0.0600	0.0595	0.0334
0 2 0	1 2 0	0 3 0	1 0 0	0 5 0	2 2 0
0.9620	-0.1905	0.0916	0.0814	0.0470	0.0376
2 0 0	3 0 0	1 0 0	0 0 2	1 0 2	4 0 0
-0.7462	0.3920	-0.3107	-0.2668	0.2245	-0.1302
0 0 2	1 0 2	2 0 0	3 0 0	0 1 2	2 0 2
-0.8528	0.3208	0.3191	-0.1589	0.1005	-0.0991
1 1 0	2 1 0	0 1 0	0 3 0	0 1 2	3 1 0
-0.9082	0.3167	-0.1750	0.1086	0.0871	-0.0838
0 1 1	1 1 1	2 1 1	0 0 1	1 1 3	0 2 1
0.9431	-0.2957	0.0800	0.0706	0.0607	0.0435
1 0 1	2 0 1	0 0 1	3 0 1	0 0 3	2 0 3
-0.8067	0.4261	-0.2801	-0.1525	0.1364	-0.0962
0 3 0	1 3 0	0 4 0	1 1 0	0 2 0	0 6 0
-0.9424	0.2052	-0.1660	-0.1175	0.0952	-0.0716
3 0 0	2 0 0	4 0 0	2 0 2	1 0 2	0 0 2
-0.4568	-0.4187	0.3854	0.3700	0.3416	0.2314
0 0 3	1 0 3	2 0 1	3 0 1	2 0 3	0 1 3
0.8083	-0.3862	-0.2741	0.2014	0.1353	-0.1346
2 0 1	3 0 1	1 0 1	1 0 3	4 0 1	0 0 3
-0.5493	0.4746	-0.4706	0.2626	-0.2120	-0.1750
1 0 2	3 0 0	4 0 0	2 0 2	0 0 2	2 0 0
-0.5572	0.4432	-0.3418	0.3406	-0.3171	0.1817

Т а б л и ц а 2
Элементы матрицы C для молекулы NO_2

Диагональный элемент	Максимальные недиагональные элементы				
0 0 0	1 0 0	0 1 0	1 0 2	3 0 0	2 0 0
0.9890	-0.1350	0.4196	-0.0327	-0.1727	0.0155
0 1 0	1 1 0	0 2 0	0 0 0	1 1 2	0 4 0
0.9842	-0.1479	0.0612	-0.0462	-0.0329	0.0209
1 0 0	2 0 0	0 0 0	0 2 0	1 1 0	0 0 2
0.9428	-0.2412	0.1311	0.1038	0.0949	-0.0785
0 0 1	1 0 1	2 0 1	1 0 3	0 1 1	1 1 1
0.9490	-0.2913	0.0673	-0.0562	0.0628	-0.0281
0 2 0	1 2 0	1 0 0	0 3 0	0 1 0	2 1 0
0.9729	-0.1609	0.0920	0.0765	-0.0728	0.0359
2 0 0	3 0 0	1 0 0	2 1 0	1 2 0	1 0 2
-0.8619	0.3421	-0.2431	-0.1334	-0.1389	0.1169
0 0 2	1 0 2	2 0 2	2 0 0	0 1 2	1 0 4
-0.8833	0.4068	-0.1346	0.0919	-0.0823	0.0776
1 1 0	2 1 0	0 3 0	0 1 0	1 2 0	1 0 0
0.9125	-0.2532	0.1777	0.1407	0.1301	-0.1151
0 1 1	1 1 1	0 0 1	2 1 1	0 2 1	1 1 3
-0.9364	0.3036	0.0832	-0.0766	-0.0898	0.0563
1 0 1	2 0 1	0 0 1	3 0 1	0 0 3	0 1 1
0.8147	-0.4210	0.2884	0.1303	-0.1220	0.0916
0 3 0	1 3 0	1 1 0	0 2 0	0 4 0	1 2 0
0.9554	-0.1735	-0.1528	-0.0991	0.0885	-0.0562
3 0 0	4 0 0	2 0 0	2 2 0	0 1 2	3 1 0
0.7380	-0.4176	0.3406	0.1631	-0.1452	0.1412
0 0 3	1 0 3	2 0 3	2 0 1	0 1 3	1 0 1
0.8137	-0.4829	0.1912	-0.1269	-0.0956	0.0955
2 0 1	3 0 1	1 0 1	4 0 1	1 0 3	1 1 1
-0.6506	0.4965	0.4269	-0.1860	0.1632	-0.1388
1 0 2	2 0 2	0 0 2	3 0 2	0 0 4	0 1 2
-0.6456	0.5084	-0.4088	-0.2125	0.1478	-0.1278

бания очень больших амплитуд. Собственные ангармонические функции n -х колебательных состояний получаются в форме $\psi_n = \sum_k c_{nk} \varphi_k$, где c_{nk} — элементы собственных векторов симметричной матрицы H с элементами $H_{kk'} = \langle k | \hat{H} | k' \rangle$ и φ_k — гармонические базисные функции. Значения ангармонических уровней энергии E_k получаются как собственные числа матрицы H .

Некоторые результаты вычислений коэффициентов в ангармонических собственных функциях приведены в табл. 1 (для молекулы H_2O с легкими атомами на концах связей) и табл. 2 (для «тяжелой» молекулы NO_2).

В данных таблицах приведены значения коэффициентов c_k (нижние цифры в клетках) при гармонических функциях с квантовыми числами ν_1, ν_2, ν_3 (верхние цифры в клетках), с которыми они входят в ангармонические волновые функции. На основании этих таблиц можно заключить следующее. Собственные функции нулевого и фундаментальных, а также некоторых обертоновых и составных уровней энергии нижних состояний в основном имеют гармонический характер. В особенности это заметно в «тяжелых» молекулах. Напомним, что и частоты соответствующих переходов близки к гармоническим. «Смешивание» гармонических функций для нижних уровней относительно невелико. Другими словами, следует ожидать, что резонансы типа Ферми и Деннисона—Дарлингга во многих случаях не будут играть существенной роли при переходах на нижние уровни. Это и находит отражение в том, что расчеты спектров сложных молекул, вплоть до вычисления целиком спектральных кривых, выполненные в гармоническом приближении, оказываются вполне удовлетворительными. «Смешивание» функций в высших колебательных состояниях может быть очень значительным.

При описании таких переходов учет резонансных явлений, причем резонансов сложных, многократных, является уже совершенно обязательным. Учет таких резонансов с помощью обычной техники теории возмущений является не только громоздким, но и некорректным. Вариационный метод решения ангармонической задачи должен иметь здесь явные преимущества.

Исследование ангармонических состояний и переходов в многоатомных молекулах выдвигает вопрос, который, насколько нам известно, не обсуждался в литературе ранее.

Речь идет об интерпретации полос поглощения и излучения в спектрах высших порядков. Традиционные соответствующие переходы интерпретируются по принципу близости их частот к частотам гармонических переходов.

Однако, во-первых, при заметном ангармонизме такая интерпретация может оказаться неоднозначной, а во-вторых, при этом совершенно не учитывается факт «смешивания» гармонических состояний.

Таким образом, общепринятая интерпретация оказывается явно нерациональной.

Для выбора принципа интерпретации учтем, что любые спектральные переходы определяются частотами и вероятностями переходов. При этом такие характеристики являются независимыми.

На основании сказанного мы предлагаем для ангармонических уровней энергии и соответствующих вероятностей переходов, связанных с поглощением или излучением радиации, проводить интерпретацию по интенсивности.

Первый способ интерпретации заключается в указании совокупности безразмерных чисел, связанных с парциальными вкладами энергий гармонических состояний в энергию данного ангармонического. Эти числа имеют вид: $\alpha_{nk} = c_{nk}^2 E_k / E_n$.

Здесь c_{nk} коэффициенты в линейной комбинации базисных гармонических функций, отвечающей данному ангармоническому уровню энергии, E_n — энергия данного ангармонического уровня, E_k — энергии гармонических

ческих уровней, отвечающих k -тым гармоническим собственным функциям, входящим в состав ангармонической собственной функции выбранного уровня.

Например, для ангармонического уровня с энергией $10\,702\text{ см}^{-1}$ в молекуле H_2O получим систему интерпретирующих чисел: $0.2942(3, 0, 0)$; $0.1292(2, 0, 0)$; $0.2127(4, 0, 0)$; $0.1989(2, 0, 2)$; $0.1279(1, 0, 2)$; $0.0394(0, 0, 2)$ (приводятся наиболее значимые).

Это показывает, что данный уровень формируется на основании энергий гармонических уровней с квантовыми числами, указанными в скобках.

Для уровня с энергией 3657 см^{-1} совокупность интерпретирующих чисел будет иметь вид: $0.8651(1, 0, 0)$; $0.1735(2, 0, 0)$; $0.0166(0, 0, 0)$; $0.0062(0, 0, 2)$; $0.0151(3, 0, 0)$.

Такой способ интерпретации по своему физическому смыслу близок к довольно часто употребляемому в теории гармонических колебаний многоатомных молекул способу интерпретации нормального колебания по распределению энергии по степеням свободы.

Этот способ достаточно точно отражает структуру образования ангармонического уровня энергии из гармонических.

Второй способ интерпретации можно естественным образом ввести, если считать, что основной уровень энергии является гармоническим (это вполне удовлетворительное приближение). Тогда вероятность перехода с основного уровня энергии на данный ангармонический с поглощением радиации будет определяться выражением

$$A_{0n} \sim \left(\sum_k c_{nk} \langle k | \mu | 0 \rangle \right)^2.$$

Здесь $\langle k | \mu | 0 \rangle$ — матричные элементы дипольных переходов между гармоническими уровнями энергии. Интерпретировать данный уровень энергии в ангармонической задаче по интенсивности удобно, выделяя вклады квадратов матричных элементов чисто гармонических переходов (парциальные гармонические интенсивности) в общую интенсивность ангармонического перехода. Это можно сделать, указывая совокупность безразмерных коэффициентов вида

$$\beta_{nk} = \frac{c_{nk}^2 \langle k | \mu | 0 \rangle^2}{A_{0n}} = c_{nk}^2 J_{0k} / A_{0n},$$

где J_{0k} — вероятности (интенсивности) соответствующих гармонических переходов.

Перейдем теперь к анализу изменений геометрических параметров молекул при значительных колебательных возбуждениях. Такие расчеты уже приводились ранее в литературе [3-5], однако они были выполнены в традиционной манере и, главное, авторы этих работ не попытались сделать какие-либо заключения общего характера.

В соответствии с представлением собственных функций ангармонических состояний в форме линейных комбинаций собственных гармонических функций с коэффициентами c_{nk} для средних значений приращений геометрических параметров, изменения которых приняты в качестве естественных колебательных координат, получим для n -го колебательного состояния выражение

$$q_i^{(n)} = \sum_m l_{im} \int \psi_n^2 Q_m dQ = \sum_m l_{im} \tilde{c}_n \langle k | Q_m | k' \rangle c_n.$$

Здесь l_{im} — коэффициенты i -той строки матрицы L преобразования $q = LQ$ (Q — столбец нормальных координат), \tilde{c}_n и c_n — соответственно матрица строка и столбец с элементами $c_k^{(n)}$. Матрица L получается при решении гармонической задачи и является константой. Матрица $\langle k | Q_m | k' \rangle$ с коэффициентами $\langle k | Q_m | k' \rangle$ содержит всевозможные матричные элементы первой степени координаты гармонического осциллятора. Поэтому ее диагональные члены равны нулю.

Для среднеквадратичных отклонений геометрических параметров от равновесных значений соответственно получим

$$(\bar{q}_i^{(n)})^{1/2} = \left\{ \sum_{m, m'} l_{im} l_{im'} \bar{c}_n [\langle k | Q_m Q_{m'} | k' \rangle] c_n \right\}^{1/2},$$

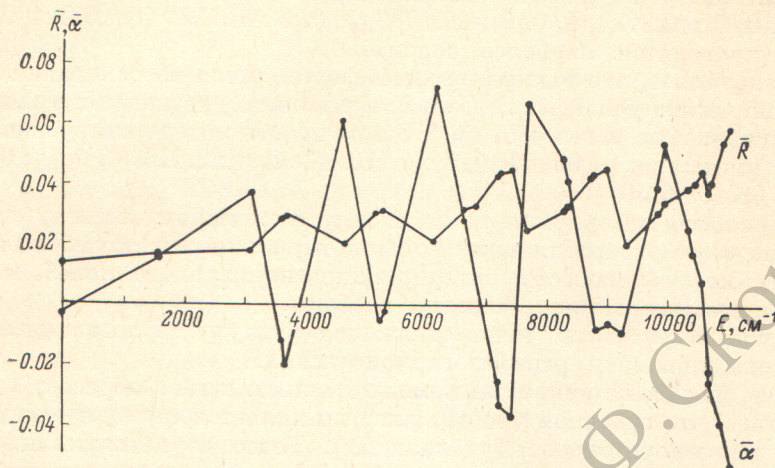


Рис. 1. Зависимость \bar{R} и $\bar{\alpha}$ от энергии молекулы H_2O .
Отсчет идет от нулевого уровня энергии. [\bar{R}]=Å, [$\bar{\alpha}$]-рад.

где $[\langle k | Q_m Q_{m'} | k' \rangle]$ — матрица всевозможных матричных элементов квадратов и попарных произведений нормальных координат гармонических осцилляторов.

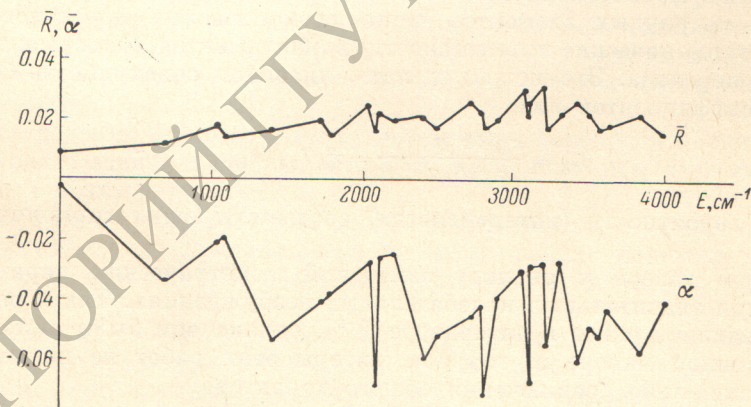


Рис. 2. Зависимость \bar{R} и $\bar{\alpha}$ от энергии молекулы O_3 .
Отсчет идет от нулевого уровня энергии. [\bar{R}]=Å, [$\bar{\alpha}$]-рад.

Как значения $\bar{q}_i^{(m)}$, так и $(\bar{q}_i^{(n)})^{1/2}$ являются инвариантами относительно выбора относительных знаков столбцов матрицы L . Это непосредственно вытекает из следующих соображений. Перемена знака столбца матрицы L означает смену положительного и отрицательного направлений осей нормальных координат. Это не должно отражаться, очевидно, на значениях ангармонических уровней энергий $E_n = \int \psi_n \hat{H} \psi_n dQ = \bar{c}_n [\langle k | \hat{H} | k' \rangle] c_n$. В свою очередь, это означает, что при перемене знака в коэффициенте l_{ik} одновременно должен измениться знак в соответствующем произведении коэффициентов $c_p^{(n)} c_r^{(n)}$ ($p \neq r$). В самом деле, лишь в этом случае не будет сказываться на величине E_n произвол в выборе знаков столбцов матрицы L , который будет отражаться на знаках недиагональных элементов матрицы

Таблица 3

Величины \bar{q}_i и $\sqrt{\bar{q}_i^2}$ для молекулы H_2O

Индекс уровня	$\nu_{\text{вчч}}$	$R, \text{ \AA}$	$\bar{\alpha}, \text{ рад.}$	$\sqrt{\bar{R}^2}$	$\sqrt{\bar{\alpha}^2}$
0 0 0	0	0.0144	-0.0029	0.0705	0.1558
0 1 0	1595.30	0.0164	0.0163	0.0714	0.2718
0 2 0	3150.85	0.0183	0.0379	0.0725	0.3539
1 0 0	3656.85	0.0287	-0.0132	0.1030	0.1600
0 0 1	3755.77	0.0291	-0.0206	0.1035	0.1571
0 3 0	4666.73	0.0200	0.0612	0.0736	0.4227
1 1 0	5235.35	0.0307	0.0307	0.1038	0.2765
0 1 1	5331.47	0.0312	-0.0026	0.1045	0.2712
0 4 0	6161.10	0.0215	0.0719	0.0746	0.4784
1 2 0	6775.55	0.0320	0.0282	0.1044	0.3572
0 2 1	6871.52	0.0328	0.0188	0.1053	0.3517
2 0 0	7201.09	0.0428	-0.0266	0.1304	0.1644
1 0 1	7249.86	0.0434	-0.0330	0.1315	0.1628
0 0 2	7444.79	0.0437	-0.0371	0.1290	0.1610
0 5 0	7701.05	0.0241	0.0662	0.0749	0.5076
1 3 0	8305.25	0.0315	0.0481	0.1038	0.4222
0 3 1	8393.64	0.0331	0.0411	0.1053	0.4188
2 1 0	8783.76	0.0421	-0.0012	0.1289	0.2795
1 1 1	8829.20	0.0430	-0.0089	0.1303	0.2757
0 1 2	9009.44	0.0449	-0.0171	0.1294	0.2726
0 6 0	9276.84	0.0240	0.0010	-0.0754	0.5201
1 4 0	9885.97	0.0311	0.0386	0.1000	0.4706
0 4 1	9944.08	0.0335	0.0539	0.1032	0.4695
2 2 0	10389.88	0.0382	0.0244	0.1254	0.3567
1 2 1	10430.11	0.0401	0.0171	0.1274	0.3534
0 2 2	10572.20	0.0441	0.0070	0.1285	0.3516
3 0 0	10701.77	0.0375	-0.0235	0.1507	0.1704
2 0 1	10716.33	0.0398	-0.0276	0.1526	0.1691
1 0 2	10906.62	0.0533	-0.0393	0.1492	0.1674
0 0 3	11050.22	0.0567	-0.0535	0.1514	0.1651

Таблица 4

Величины \bar{q}_i и $\sqrt{\bar{q}_i^2}$ для молекулы N_2O

Индекс уровня	$\nu_{\text{вчч}}$	$R, \text{ \AA}$	$\bar{\alpha}, \text{ рад.}$	$\sqrt{\bar{R}^2}$	$\sqrt{\bar{\alpha}^2}$
0 0 0	0	0.0065	-0.0020	0.0391	0.0716
0 1 0	750.95	0.0072	-0.0024	0.0395	0.1115
0 2 0	1499.31	0.0080	-0.0026	0.0401	0.1497
1 0 0	1319.31	0.0108	0.0019	0.0523	0.0829
0 0 1	1613.16	0.0147	-0.0084	0.0608	0.0720
0 3 0	2244.98	0.0088	-0.0030	0.0409	0.1760
1 1 0	2063.48	0.0114	0.0018	0.0525	0.1258
0 1 1	2357.41	0.0155	-0.0089	0.0612	0.1175
0 4 0	2990.13	0.0094	-0.0048	0.0416	0.1984
1 2 0	2805.16	0.0119	0.0015	0.0527	0.1574
0 2 1	3099.14	0.0162	-0.0097	0.0617	0.1496
2 0 0	2628.51	0.0149	0.0062	0.0631	0.0929
1 0 1	2905.23	0.0185	-0.0035	0.0711	0.0827
0 0 2	3202.13	0.0224	-0.0136	0.0771	0.0728
0 5 0	3750.92	0.0101	-0.0061	0.0414	0.2171
1 3 0	3552.18	0.0119	-0.0003	0.0526	0.1824
0 3 1	3845.37	0.0162	-0.0117	0.0615	0.1757
2 1 0	3368.83	0.0149	0.0059	0.0628	0.1336
1 1 1	3648.41	0.0184	-0.0042	0.0708	0.1250
0 1 2	3943.23	0.0227	-0.0139	0.0707	0.1171
0 6 0	4508.72	0.0088	-0.0184	0.0416	0.2318
1 4 0	4310.56	0.0117	0.0009	0.0511	0.2032
0 4 1	4608.69	0.0161	-0.0129	0.0602	0.1964
2 2 0	4120.96	0.0140	0.0054	0.0617	0.1637
1 2 1	4407.11	0.0174	-0.0050	0.0694	0.1562
0 2 2	4695.53	0.0204	-0.0069	0.0743	0.1459
3 0 0	3934.50	0.0178	0.0100	0.0719	0.1026
2 0 1	4203.47	0.0203	0.0019	0.0788	0.0922
1 0 2	4496.09	0.0238	-0.0078	0.0841	0.0830
0 0 3	4782.13	0.0286	-0.0179	0.0901	0.0736

H в той их части, которые зависят от кубических членов потенциальной функции. Для этих членов имеем, в частности, слагаемые вида $u_{ijs} l_{ik} l_{jk}^2 Q_k Q_m^2$ (и другие, включающие первые степени коэффициентов l_{ik}), что при вычислении E_n дает $u_{ijs} l_{ik} c_p^{(n)} c_p^{(n)} < k | Q_k | k' \rangle \langle k | Q_m^2 | k' \rangle$. Конкретные расчеты подтверждают эти соображения. Аналогичные рассуждения справедливы и для среднеквадратичных амплитуд колебаний $(\bar{q}_i^{(n)})^{1/2}$.

Результаты вычислений $\bar{q}_i^{(n)}$ и $(\bar{q}_i^{(n)})^{1/2}$ для молекул с легкими и тяжелыми атомами приведены в табл. 3 и 4 и на рис. 1 и 2.

Следует отметить, что внутри исследованных групп молекул H_2O , H_2S , SO_2 , H_2Se , NO_2 , O_3 результаты получаются близкими. Поэтому мы ограничимся приведением лишь части фактического материала. Прежде всего бросаются в глаза заметно большие изменения с ростом энергии возбуждения величин $\bar{q}_i^{(n)}$ и $(\bar{q}_i^{(n)})^{1/2}$ в молекулах с атомами водорода по сравнению с молекулами с тяжелыми атомами, хотя, например, в молекуле O_3 велики изменения параметров угла. Это объясняется тем, что ангармонизм колебаний молекул первой группы существенно превосходит ангармонизм колебаний молекул второй группы. Изменения геометрических параметров при колебательном возбуждении выражаются в величинах $\bar{q}_i^{(n)}$ и во всех случаях носят скачкообразный (пилообразный) характер. Далекое по значениям энергий прослеживается свойственное молекулам типа XU_2 чередование валентных и деформационных колебаний. Хотя изменения $\bar{q}_i^{(n)}$ происходят скачками, однако прослеживается постепенное увеличение средней длины связи (особенно для легких молекул) с ростом энергии возбуждения. Колебания средних значений углов заметно больше, чем связей. Это и понятно, так как углы легче деформируются. По нашему мнению, наиболее интересным является то, что геометрия молекулы может существенно меняться при переходе между парами близко расположенных возбужденных уровней энергии, причем это становится типичным в верхних энергетических состояниях. Так, например, для того, чтобы изменить среднюю длину связи от значения 0.9721 \AA до значения 0.9881 \AA и величину угла от $104^\circ 34'$ до $104^\circ 25'$ в области энергии фундаментальных уровней, молекуле H_2O надо поглотить или излучить квант энергии величины 3657 см^{-1} . Для аналогичного изменения геометрии при переходе из состояния $0\ 2\ 1$ в состояние $2\ 0\ 0$ достаточно кванта энергии 330 см^{-1} . Поскольку такая картина явно связана со сближением колебательных уровней энергии по мере подъема внутри потенциальной ямы и сложностью выражений соответствующих собственных функций из-за «перепутывания» базисных гармонических функций, то нет оснований думать, что результат этот частный и верен только для молекул XU_2 . Наоборот, нам не представляется преждевременным вывод о том, что возможность существенного изменения геометрии молекул при слабом энергетическом воздействии в том случае, когда они предварительно уже переведены в возбужденные колебательные состояния, должна являться типичной и тем более выраженной, чем больше сложность молекул. Скачкообразный характер изменения геометрических параметров молекул при их колебательном возбуждении, сохраняющийся и при высших близко расположенных уровнях энергии, явно указывает на то, что молекулы в возбужденных колебательных состояниях должны быть квазижесткими и легко деформироваться при слабых воздействиях. Поскольку, в свою очередь, это не может не отразиться на их реакционной способности, то следует ожидать, что за счет малых энергетических воздействий удастся существенно менять ход химических реакций в системах с «подогретыми» молекулами. Это должно иметь принципиальное значение при развитии методов лазерной химии. По-видимому, на основании расчетов удастся указывать подходящие интервалы энергии и тенденции изменений в поведении молекул. Заметим, что сильные скачкообразные изменения в средних значениях геометрических параметров в возбужденных колебательных состояниях будут отражаться и в соот-

ветствующем перераспределении вращательных уровней энергии многоатомных молекул.

Литература

- [1] Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 31, 842, 1971.
- [2] J. Suzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3277, 1971.
- [3] D. Carney, L. L. Sprandel, C. W. Kern. Variational Approaches to vibration-rotation Spectroscopy for polyatomic molecules. Adv. Chem. Phys. 37, 305, 1978.
- [4] T. Tanaka, J. Morino. J. Mol. Spectr., 33, 538, 1970.
- [5] J. D. Carney, S. R. Jandhoff, Z. A. Curtess. J. Chem. Phys., 66, 3724, 1977.

Поступило в Редакцию 24 сентября 1979 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ