

Таблица 2

Прямой расчет (без варьирования параметров) вращательных уровней основного состояния H_2O^{16} ($J=12$) с использованием модели (5) в H_{rot} (в см^{-1})

K_a	K_c	$E_{\text{вмч}}$	$E_{\text{вмч}} - E_{\text{вкс}}$	K_a	K_c	$E_{\text{вмч}}$	$E_{\text{вмч}} - E_{\text{вкс}}$
1	11	1774.649	0.030	7	6	2612.807	0.006
2	10	1960.257	0.049	8	4	2813.513	-0.020
3	9	2105.867	-0.009	9	4	3032.665	-0.015
4	8	2205.594	-0.058	10	2	3266.804	0.042
5	7	2300.650	-0.039	11	1	3512.770	0.369
6	7	2433.825	0.022	12	0	3767.695	1.307

В заключение авторы выражают благодарность В. И. Толмачеву, предоставившему в наше распоряжение программу диагонализации уотсоновского гамильтониана.

Литература

- [1] J. K. G. Watson. J. Chem. Phys., 46, 1935, 1967.
 [2] C. Саму-Реурет, Ж. М. Флауд. Mol. Phys., 32, 523, 1976.
 [3] В. И. Стариков, Б. Н. Маханчев, Вл. Г. Туттерев. Тезисы докладов пятого Всесоюзного симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения, 56, Томск, 1980.

Поступило в Редакцию 13 ноября 1981 г.

УДК 539.194.01

ОБ ОДНОМ АЛГОРИТМЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ИНТЕГРАЛОВ ФРАНКА-КОНДОНА

М. Д. Элькин

Задачи анализа электронно-колебательных спектров молекул требуют разработки надежных и эффективных машинных методов расчета интегралов наложения колебательных волновых функций.

Предложенный в работе [1] метод расчета интегралов хорошо реализуется на ЭВМ, но применим только в частном случае. В [2] описан общий метод расчета, однако он трудно алгоритмируем. Ниже описываемый алгоритм вычисления интегралов Франка-Кондона, является общим и прост именно в машинной реализации. Воспользуемся производящей функцией для интегралов Франка-Кондона [3].

$$\langle v' | v \rangle = \int \psi_{v'}(Q') \psi_v(Q) dQ =$$

$$= (2^{v'+v} v'! v!)^{-1/2} I_0 \frac{J^{v'+v} \Phi(T, U)}{\partial T_1^{v'_1} \dots \partial T_n^{v'_n} \partial U_1^{v_1} \dots \partial U_n^{v_n}}, \quad (1)$$

где v'_i и v_i — колебательные квантовые числа нижнего и верхнего электронных состояний, $v' = \sum v'_i$, $v = \sum v_i$, $v'! = \prod v'_i!$, $v! = \prod v_i!$, а функция $\Phi(T, U)$ имеет вид

$$\Phi(T, U) = \exp[(T+AT + T+B) + (U+CU + U+D) + U+ET]. \quad (2)$$

Принятые обозначения полностью соответствуют таковым в [3]. Введем новые координаты x_1, x_2, \dots, x_{2n} , такие, что $x_i = T_i$ ($i \leq n$), $x_i = U_i$ ($i > n$). Тогда

$$\Phi(X) = \exp(X+GX + X+P), \quad (3)$$

где

$$G = \begin{vmatrix} A & \frac{1}{2} E \\ \frac{1}{2} \tilde{E} & C \end{vmatrix}, \quad P = |BD|.$$

Уже на данном этапе можно воспользоваться формулами (3) и (4) работы [1] однако возможно дальнейшее упрощение.

Совершим унитарное преобразование к новым переменным $Y = V^+X$, приводящее к диагональному виду симметричную матрицу G , тогда

$$\Phi(Y) = \exp(Y + RY + Y + Q), \quad R = V + GV, \quad Q = V + P, \quad (4)$$

или

$$\Phi(Y) = \exp(\sum R_i y_i^2 + Q_i y_i) = \Pi \exp(R_i y_i^2 + Q_i y_i) = \Pi f(y_i). \quad (5)$$

От функции $\Phi(Y)$ легко получить частные производные любого порядка

$$\frac{\partial^{2\nu_i} \Phi(Y)}{\partial y_1^{\nu_1} \dots \partial y_{2n}^{\nu_{2n}}} = \Pi \frac{\partial^{\nu_i} f(y_i)}{\partial y_i^{\nu_i}}. \quad (6)$$

При этом

$$\frac{\partial^{\nu_i} f(y_i)}{\partial y_i^{\nu_i}} = \nu_i! \sum_{p=0}^{[\nu_i/2]} \frac{R_i^p Q_i^{\nu_i - 2p}}{p! (\nu_i - 2p)!}.$$

Производя замену переменных в (1), получим

$$\langle v' | v \rangle = (2^{v'+v} v'! v!)^{-1/2} I_0 \sum_{i_1 \dots i_{v'+v}} \frac{\partial^{v'+v} \Phi(Y)}{\partial y_{i_1} \dots \partial y_{i_{v'+v}}} \prod_{k=1}^{2n} \prod_{m_{k-1} < j \leq m_k} V_{kij}, \quad (7)$$

где

$$m_k = \sum_{i=1}^k w_i, \quad \begin{cases} w_i = v_i, & i \leq n, \\ w_i = v_{i-n}, & i > n, \end{cases}$$

V_{kij} — элементы матрицы V .

При построении расчетной схемы имеет смысл создать набор данных типа $\partial^N f(y_i) / \partial y_i^N$ в виде прямоугольной матрицы размерности $[1:2n, 1:N]$. Тогда расчет по формуле (7) сведется к обычной выборке элементов матриц $\|\partial^N f(y_i) / \partial y_i^N\|$ и V .

Более того, этими матрицами можно воспользоваться и при вычислении интегралов

$$\left\langle v' \left| \Pi Q_i^{m_i} \frac{\partial^{n_i}}{\partial Q_i^{n_i}} \right| v \right\rangle,$$

если предварительно с помощью рекуррентных соотношений для полиномов Эрмита свести указанные интегралы к интегралам Франка—Кондона.

Литература

- [1] В. И. Баранов, Л. А. Грибов. Ж. прикл. спектр., 28, 117, 1978.
- [2] В. И. Баранов, Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 49, 198, 1980.
- [3] T. E. Sharp, H. M. Rosenstock. J. Chem. Phys., 41, 3453, 1964.

Поступило в Редакцию 24 ноября 1981 г.