

Л. А. ГРИБОВ, Г. В. ХОВРИН

РЕШЕНИЕ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ В ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ ПО ГАРМОНИЧЕСКИМ БАЗИСНЫМ ФУНКЦИЯМ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 15 XI 1973)

Вычислению уровней энергии и частот колебаний многоатомных молекул с учетом ангармоничности, а также определению параметров потенциальных поверхностей посвящена обширная литература (см., например, обзоры (1, 2)). Однако до сего времени проблема не получила удовлетворительного разрешения.

Традиционно теория ангармонических колебаний многоатомных молекул в основном развивалась в рамках идей Вильсона — Говарда и Нильсена (1, 3), которые пользовались для выражения ангармонических колебательных уровней квантовомеханической теорией возмущений в форме ряда Шредингера. Этот метод имеет ряд принципиальных недостатков: использование метода возмущений для случая отсутствия вырождений и связанные с этим сложности учета резонансов, громоздкость вычислительных формул и алгоритма поиска констант потенциальной поверхности, необходимость использования нелинейных преобразований от естественных координат к нормальным и т. д.

Одним из авторов этой статьи был предложен другой путь решений ангармонической колебательной задачи (4), основанный на представлении ангармонической собственной функции в форме линейной комбинации гармонических функций нулевого приближения. При этом поиск параметров потенциальной поверхности молекулы может быть осуществлен способами решения обратной спектральной задачи, аналогичными развитым в обычной теории колебаний многоатомных молекул (5). Одновременно и независимо сходный прием был предложен Сузуки (13). Такой метод в принципе свободен от многих недостатков, свойственных рассмотренному выше. Проведенные нами конкретные расчеты для ряда молекул показали, что метод вполне может быть использован для анализа потенциальных поверхностей не слишком сложных молекул даже при проведении необходимых расчетов на ЭВМ среднего класса типа Минск-22.

В этих расчетах мы дополнительно ограничивались рассмотрением лишь колебательной части полной функции Гамильтона, формулируя задачу в предположении отсутствия вращений. В такой формулировке задача наиболее близко соответствует эксперименту в твердых инертных матрицах. Известно (6), что в колебательных спектрах молекул, замороженных в инертных матрицах, полностью отсутствует вращательная структура и что хотя незначительное взаимодействие изучаемой молекулы с окружающей средой и существует, однако влияние его невелико и частоты колебательных переходов весьма близки к наблюдаемым в газовой фазе.

Принимая во внимание сказанное, мы использовали функцию Гамильтона в форме, соответствующей чисто колебательному движению:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} \tau_{ij}(0) p_i p_j + \frac{1}{2} \sum_{ijk} p_i \tau_{jk} q_k p_j + \frac{1}{4} \sum_{ijkl} p_i \theta_{kl} q_k q_l p_j + \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij} q_i q_j + \dots; \quad (1)$$

здесь q_i и p_i — естественные колебательные координаты и сопряженные им импульсы, $\tau_{ij}(0)$ — обычные кинематические коэффициенты, v_{ij} и т. д. — квадратичные, кубические и квартичные коэффициенты разложения потенциальной энергии молекулы в ряд по естественным координатам.

В формуле (1) учтено, что при больших амплитудах кинематические коэффициенты зависят от колебательных координат и могут быть представлены в виде ряда. Мы ограничиваемся в этом разложении квадратичными членами.

Выделим, далее, гармоническую часть и перейдем с помощью соответствующего линейного преобразования с коэффициентами l_{in} к нормальным координатам Q_n и сопряженным им импульсам P_n , диагонализующим гармоническую часть функции Гамильтона.

При практическом решении задачи необходимо выбрать какое-нибудь нулевое приближение значений квадратичных членов в разложении потенциальной энергии в ряд по естественным координатам и для этих значений найти совокупность нормальных координат и частот колебаний $\lambda_n^{(0)}$ и соответствующее линейное преобразование.

Тогда все коэффициенты в выражении для H могут быть выражены линейно через исходные коэффициенты в естественных координатах и различные степени элементов матрицы преобразования естественных координат и импульсов к выбранным нормальным. Эта операция легко выполняется при подстановке вместо естественных координат и импульсов соответствующих линейных комбинаций нормальных и приведении подобных членов. В результате получим

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_n (P_n^2 + \lambda_n^{(0)} Q_n^2) + \frac{1}{2} \sum_{n,m} v_{n,m} (\Delta v_{ij}, l_{in}) Q_n Q_m + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{n,m,0} P_n \tau_0' Q_0 P_m + \frac{1}{4} \sum_{n,m,0p} P_n \theta_{0p}' Q_p P_m + \frac{1}{6} \sum_{n,m,0} v_{nm0}' (v_{ijk}, l_{in}) Q_n Q_m Q_0 + \dots;
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

здесь коэффициенты $v_{n,m}'$, $v_{n,m,0}'$, τ_0' и др. являются известными функциями исходных коэффициентов τ_n , v_{ij} и т. д. и коэффициентов линейных преобразований координат и импульсов; Δv_{ij} — поправки к значениям квадратичных членов нулевого приближения.

При переходе к квантовомеханическим операторам эрмитовость оператора \hat{H} обеспечивается наличием в нем членов вида

$$\hat{P}_n F(Q) \hat{P}_n \text{ и } [\hat{P}_n F(Q) \hat{P}_m + \hat{P}_m F(Q) \hat{P}_n].$$

Дальнейшее решение ангармонической задачи ищется вариационным методом с пробной функцией в форме линейной комбинации осцилляторных гармонических функций (л.к.г.ф.) выбранного нулевого (начального) приближения. Вычисление матричных элементов в вековом уравнении сводится к вычислению линейной комбинации матричных элементов различных произведений операторов импульсов и координат гармонического осциллятора. Каждый матричный элемент является линейной функцией исходных параметров v_{ij} , v_{ijk} и т. д. потенциальной поверхности молекулы в естественных колебательных координатах. Вариацией этих коэффициентов с помощью метода наименьших квадратов можно добиться согласия экспериментальных и вычисленных частот различных переходов между колебательными уровнями молекулы и тем самым найти решение обратной спектральной задачи с учетом ангармоничности. Важно, что по-

добный процесс можно проводить одновременно для нескольких изотопозамещенных молекул и даже для молекул гомологического ряда, если предположить переносимость отдельных параметров потенциальных поверхностей в ряду молекул или определенную функциональную зависимость между ними. Одновременно, очевидно, определяются и ангармонические собственные функции в форме л.к.г.ф.

Описанный метод был применен нами для анализа потенциальной поверхности в молекулах H_2O и D_2O , H_2S и D_2S , $^{12}CO_2$ и $^{13}CO_2$, $S^{16}O_2$ и $S^{18}O_2$, NH_3 и ND_3 . Экспериментальные данные были заимствованы из работ (7-12). При расчетах число членов в л.к.г.ф. не превосходило 20 и колебалось от 13 до 20. Точность расчета частот ангармонических переходов составляла при этом несколько процентов.

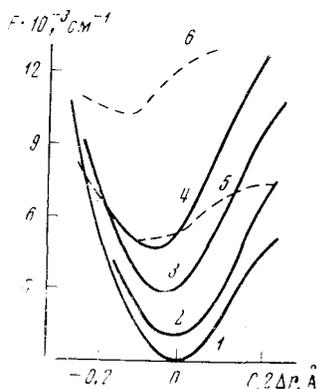


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии молекулы воды при растяжении первой связи, полученная при равновесном значении угла и при разных фиксированных значениях длины второй связи. Кривая 1 соответствует равновесной длине второй связи, остальные кривые соответствуют удлинениям второй связи (Å): 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); -0,2 (5); -0,3 (6)

Пример согласия вычисленных и экспериментальных уровней энергии, а также значения коэффициентов в л.к.г.ф. приводятся в табл. 1. Хорошо видны области существования резонанса Ферми между колебательными уровнями гармонического приближения, которые определяются автоматически в процессе проведения расчетов.

Таблица 1

Значения некоторых коэффициентов в л.к.г.ф. и уровней энергии для молекулы CO_2

Квантовые числа базисных гармонических собственных функций										эксп.	расчет
0, 1, 0	0, 2, 0	1, 0, 0	0, 4, 1	1, 2, 1	2, 0, 1	0, 6, 1	1, 4, 1	2, 2, 1	3, 0, 1		
1,00	0	0	0	0	0	0	0	0	0		657
0	0,9593	-0,2821	0	0	0	0	0	0	0	1285	1290
0	0,2824	0,9589	0	0	0	0	0	0	0	1388	1376
0	0	0	0,003	-0,0091	0,0039	0	-0,0003	-0,0003	-0,0006	2349	2330
0	0	0	0,8953	-0,4152	0,0652	0,0341	-0,0033	0,0416	-0,0033	4854	4833
0	0	0	0,4120	0,8225	-0,3743	0,0175	-0,0314	-0,0931	0,0194	4978	4975
0	0	0	0,1039	0,3640	0,9229	0,0048	0,0036	-0,0322	-0,0465	5100	5163
0	0	0	-0,1030	0,0320	-0,0020	0,7940	-0,5751	0,1629	-0,0153	6076	6083
0	0	0	0,0592	-0,0663	0,0067	0,5864	0,6669	-0,4459	0,0663	6228	6245
0	0	0	0,0539	0,0773	0,0211	0,1541	0,4495	0,8288	-0,2792	6348	6394
0	0	0	0,0098	0,0273	0,0460	0,0171	0,0758	0,2759	0,9565	6503	6524

Примечание. Отчет ведется от нулевого уровня.

Пример сечений потенциальной поверхности для молекулы H_2O при различных условиях показан на рис. 1.

При решении задачи о молекуле аммиака в качестве инверсионной координаты была принята линейная комбинация координат ρ_k выхода связи NH из плоскости H_3 , т. е. координата $\rho = 3^{-1/2}(\rho_1 + \rho_2 + \rho_3)$. Потенциал для этой координаты выбирался в форме

$$V = a\rho^2 + b \exp(-c\rho^2).$$

При этом гауссова экспонента вводилась в качестве возмущения. В нулевом приближении мы исходили из плоской модели H_3 с параболическим потенциалом для координаты, описывающей выход атома N из плоскости H_3 , моделируя инверсионный барьер гауссовой экспонентой, а не из модели двух независимых потенциальных ям, как это обычно делается. Такой подход существенно облегчает решение задачи и делает его более наглядным и корректным. Результаты расчетов для инверсионных переходов с 20 гармоническими функциями в л.к.г.ф. нулевого приближения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Вычисленные и экспериментальные частоты для различных переходов молекул NH_3 и ND_3

Переходы	NH_3		ND_3	
	расч.	эксп.	расч.	эксп.
0(+)	0	0	0	0
0(-)	1,09	0,7935	1,2	0,53
ν_2 (+)	926	932	744	746
ν_2 (-)	961	968	745	749
$2\nu_2$ (+)	1598	1597	1371	1359
ν_4	1608	1627	1177	1191
$2\nu_2$ (-)	1875	1910	1432	1429
$3\nu_2$ (+)	2385	2384	1843	1830
$3\nu_2$ (-)	2887	2895	2110	2107
$2\nu_4$	3193	3217	2327	...
ν_1	3324	3337	2395	2419
ν_3	3420	3444	2527	2555
$\nu_1 + \nu_4$	4929	4956	3534
$\nu_3 + \nu_4$	5023	5053	3747

В целом все наши расчеты показывают, что изложенная методика решения ангармонической задачи вполне может быть применена для многих практических случаев, включая и исследование инверсионных эффектов.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
5 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. H. Nielsen, Handb. Phys., B, 37, Berlin, 1959. ² T. Shimanouchi, I. Nakagawa, Ann. Rev. Phys. Chem., v. 23, 217 (1973). ³ E. B. Wilson, B. Howard, J. Chem. Phys., v. 4, 262 (1936). ⁴ Л. А. Грибов, Оптика и спектроскопия, т. 31, 842 (1971). ⁵ В. А. Деметьев, Л. А. Грибов, Журн. прикл. спектроскоп., т. 14, 879 (1971). ⁶ B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, London, 1971. ⁷ W. S. Benedict, N. Gailer, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., v. 24, 1139 (1956). ⁸ D. F. Smith, J. Overend, Spectrochim. acta, v. 28, 2387 (1972). ⁹ H. C. Allen, E. K. Plyler, J. Chem. Phys., v. 25, 1132 (1956). ¹⁰ C. P. Courtney, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, v. 73, 5 (1959). ¹¹ J. O. P. McBrige, R. W. Nicholls, J. Phys. B, v. 5, 408 (1972). ¹² W. S. Benedict, E. K. Plyler, Canad. J. Phys., v. 35, 1235 (1957). ¹³ J. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 44, 3277 (1971).