

УДК 543.422.4:546.212

О РЕШЕНИИ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ С УПРОЩЕННОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИЕЙ

Г. В. ХОВРИН, А. И. ПАВЛЮЧКО, Г. Ф. ЛОЗЕНКО

(Кафедра физики)

Проблема решения обратной ангармонической задачи сопряжена с целым рядом трудностей, основная из которых определяется слишком большим числом независимых параметров ангармонической функции при разложении ее в ряд по колебательным координатам, даже если берутся лишь квартичные члены разложения. Эта трудность становится непреодолимой, когда для молекулы известно лишь небольшое число обертонов и составных частот. Поскольку данное явление встречается весьма часто, представляется естественным поиск модели потенциальной функции с минимальным числом ненулевых параметров. На основании этих соображений в работах [3, 4, 7—11] ряд членов разложения ангармонической потенциальной функции был приравнен к нулю. Естественным продолжением указанного подхода является выбор ангар-

монической потенциальной функции в виде аддитивной суммы энергий деформаций связей и углов, не учитывающей их взаимного влияния. Так как взаимное влияние координат обычно невелико, то эта модель потенциальной функции может служить хорошим приближением к истинной потенциальной функции молекулы.

Ранее такая модель обсуждалась рядом авторов [1, 5, 6]. Но в этих работах не учитывалась кинематическая ангармоничность или были допущены явные ошибки, что и побудило нас более тщательно исследовать данный вопрос.

С целью увеличения общности рассматриваемая задача решалась нами как методом теории возмущения, так и вариационным методом с выбором базисных функций в виде линейной комбинации гармонических функций. Кинематическая часть га-

Системы нелинейных уравнений для определения ангармонических коэффициентов молекул H_2O и D_2O

Молекулы	f_{rrr}^2	f_{rrr}	f_{rrrr}	f_{aaaa}^2	f_{aaaa}	f_{aaaa}	f_{aaaa}^2	f_{aaaa}	f_{aaaa}^2	(КА)	Эксперимент	Расчет
H_2O	-1,041	-0,1143	3,4248	0	0	0	0	0	0	-0,1690	-42,576	-42,237
D_2O	-0,548	0,3988	1,8048	0	0,034	0	0	0	0	0	-22,58	-26,44
H_2O	0	-0,1081	0	-526,97	158,17	0,0414	X_{11}			-2,102	-16,813	-16,38
D_2O	0	-0,0376	0	-281,50	84,399	0,0113	X_{22}			3,270	-9,18	-7,153
H_2O	-1,065	0,0948	3,2358	0	0	0	X_{33}			-0,415	-47,566	-48,162
D_2O	-0,575	0,0951	1,8548	0	0	0				-0,7948	-26,15	-26,121
H_2O	-0,0259	-4,978	0,0959	0	20,929	0	X_{12}			-60,844	-15,933	-3,157
D_2O	-0,0029	-2,6476	0,0314	0,7469	5,1028	0,6327				-30,665	-7,580	2,826
H_2O	-4,0766	-0,021	13,761	0	0	0	X_{13}			0,285	-165,82	-166,21
D_2O	-2,1581	0,6258	7,319	-0,0323	0	0				-4,1543	-87,15	-89,01
H_2O	-0,0253	-5,1552	0,0963	0	-16,86	0	X_{23}			-91,21	-20,822	-20,318
D_2O	-0,0086	-2,7044	0,0319	0	-17,494	0				-54,437	-10,61	-13,745

Примечание. (КА) вклад кинематической ангармоничности в соответствующие коэффициенты ангармоничности X_{ij} , см^{-1}

мильтониана записывалась нами в естественных координатах в форме

$$\hat{T}_{кин} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j}^n \frac{\partial}{\partial q_i} \tau(0) \frac{\partial}{\partial q_j} -$$

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j}^n \frac{\partial}{\partial q_i} \Delta \tau_{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} +$$

$$+\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j}^n S_p \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial q_i} \right) \tau_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j}, \quad (1)$$

где $\Delta \tau_{ij}(q)$ — приращение значений кинематических коэффициентов по сравнению с их значениями, вычисленными для равновесной конфигурации молекулы.

После преобразования к нормальным координатам Q_s кинематическая часть гамильтониана примет вид

$$\hat{T}_{кин} = \frac{1}{2} \sum_S^n \hat{P}_S^2 - \frac{1}{4} \sum_S^n \chi_S \hat{P}_S -$$

$$-\frac{1}{4} \sum_{S,S'}^n \chi_{SS'} \hat{P}_S \hat{P}_{S'}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{S,S',S''}^n \chi_{SS'S''} \hat{P}_S \hat{P}_{S'} \hat{P}_{S''} +$$

$$+\frac{1}{2} \sum_{S,S',S'',S'''}^n \chi_{SS'S''S'''} \hat{P}_S \times$$

$$\times \hat{P}_{S'} \hat{P}_{S''} \hat{P}_{S'''}, \quad (2)$$

где

$$\hat{P}_S = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_S}, \quad \chi_S = \sum_{\alpha}^n \chi_{\alpha S \alpha},$$

$$\chi_{SS'} = -\sum_{\alpha, \beta}^n \chi_{\alpha S \beta} \chi_{\beta S' \alpha} +$$

$$+\sum_{\alpha}^n \chi_{\alpha S S' \alpha} + \sum_{\alpha, \beta}^n \chi_{\alpha \beta \alpha} \chi_{\beta S S'},$$

$$\chi_{SS'S''} = \sum_{i, i', k}^n \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial q_k} \right) l_{q_i} i_s l_{q_j} s' l_{q_k} s'' k, \quad (3)$$

$$\chi_{SS'S''S'''} = \sum_{i, j, k, m}^n \left(\frac{\partial^2 \tau_{ij}}{\partial q_k \partial q_m} \right) \times$$

$$\times l_{q_i} i_s l_{q_j} s'' l_{q_k} s' k l_{q_m} s'' m.$$

Здесь l_{q_i} и др. — элементы матрицы L_q преобразования $q=L_q Q$ и $l_{p_s} s' k$ — элементы матрицы соответствующего преобразования импульсов $p=L_p P=\tilde{L}^{-1} P$.

Динамическая часть гамильтониана записывалась нами в обычной форме и потому здесь не приводится. Теория возмущения второго порядка дает значения энерге-

тических уровней молекулы при отсутствии резонансов в виде.

$$E_v = E_0 + \hbar c \sum_i^n \omega_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \hbar c$$

$$\sum_{i,j}^n \chi_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (4)$$

Здесь коэффициенты ангармоничности χ_{ij} являются нелинейной комбинацией коэффициентов разложения гамильтониана в ряд (3).

Применяя квантовомеханическую теорию возмущений, можно связать коэффициенты ангармоничности χ_{ij} с коэффициентами разложения ангармонической потенциальной функции f_{iii} и f_{iiii} . Добавленные к гамильтониану члены за счет кинематической ангармоничности дают в результате применения теории возмущения постоянные поправки к уравнениям χ_{ij} .

В табл. 1 приводятся коэффициенты нелинейной системы уравнений, полученные для молекул H_2O и D_2O . Анализ вклада кинематической ангармоничности в соответствующие коэффициенты ангармоничности χ_{ij} показывает, что решение задачи без этого фактора не может быть корректным.

В табл. 2 в первом столбце дается решение систем уравнений из табл. 1, во втором столбце — параметры поля, полученные при вариационном решении задачи одновременно для молекул H_2O и D_2O , в третьем столбце этой таблицы — параметры полного поля, полученные ранее авторами для молекул H_2O и D_2O вариационным методом.

Таблица 2

Ангармонические силовые коэффициенты для молекул H_2O и D_2O

Параметры	Упрощенное поле		Полное поле (вариационный метод)
	теория возмущений	вариационный метод	
$f_{rrr}/md \text{ \AA}^{-2}$	-57,3	-59,366	-59,366
$f_{rrr'}/md \text{ \AA}^{-2}$	0	0	0,253
$f_{rr\alpha}/md \text{ \AA}^{-1}$	0	0	0,404
$f_{rr'\alpha}/md \text{ \AA}^{-1}$	0	0	-0,402
$f_{r\alpha\alpha}/md$	0	0	-0,225
$f_{\alpha\alpha\alpha}/md \text{ \AA}$	-1,91	-0,877	-0,877
$f_{rrrr}/md \text{ \AA}^{-3}$	415,00	264,00	277,00
$f_{rrrr'}/md \text{ \AA}^{-3}$	0	0	-4,96
$f_{rrr'r'}/md \text{ \AA}^{-3}$	0	0	0,57
$f_{rr\alpha\alpha}/m\bar{d} \text{ \AA}^{-1}$	0	0	-1,41
$f_{rr'\alpha\alpha}/m\bar{d} \text{ \AA}^{-1}$	0	0	0,61
$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}/m\bar{d} \text{ \AA}$	4,09	-1,03	-0,53

Вычисленные и экспериментальные частоты (см^{-1}) для основных, обертоновых и составных колебаний молекул H_2O и D_2O

Индекс уровня	H_2O			D_2O		
	эксперимент	расчет		эксперимент	расчет	
		с упрощенным полем	с полным полем		с упрощенным полем	с полным полем
0,1,0	1595	1602	1596	1178	1184	1181
0,2,0	3152	3141	3150	—	2339	2339
1,0,0	3657	3653	3651	2672	2665	2664
0,0,1	3756	3755	3755	2788	2782	2781
0,3,0	4667	4641	4661	—	3474	3483
1,1,0	5235	5259	5232	—	3854	3838
0,1,1	5331	5361	5336	3957	3969	3956
1,2,0	6775	6810	6774	—	5024	5004
0,2,1	6872	6915	6878	5105	5138	5119
2,0,0	7201	7200	7204	5292	5280	5278
1,0,1	7250	7262	7272	5374	5360	5362
0,0,2	7445	7448	7451	—	5520	5520
2,1,0	8762	8834	8793	—	6513	6486
1,1,1	8808	8894	8860	—	6592	6571
0,1,2	9000	9064	9027	—	6733	6713

При решении задачи вариационным методом использовалось 120 базисных функций, приведенные в табл. 3, вычисленные энергетические уровни достигли своего вариационного предела. Из табл. 3 следует, что полное поле более гибкое и позволяет точнее вычислять уровни энергии, чем упрощенное. Однако решение для выбранной нами модели поля также позволяет с удовлетворительной точностью рассчитывать уровни энергии молекул H_2O и D_2O . Как и ожидалось, хуже всего данная модель описывает составные частоты переходов, в наибольшей степени зависящих от взаимного влияния координат, что не учитывается в рассматриваемой модели.

Анализ табл. 2 показывает хорошую сходимость параметров поля. Кроме того, она демонстрирует возможность решения задачи подбора полного поля в 2 этапа. Сначала производится решение задачи с упрощенным полем, а затем — подбор полного поля на основе параметров, полученных на первом этапе. Это возможно потому, что их общие члены являются в потенциальной функции наиболее весомыми и при переходе от упрощенного поля к полному меняются незначительно.

Следует отметить, что окончательный вывод о применимости данной модели и переносимости полученных из нее параметров возможен лишь при анализе целого ряда молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабич И. Л., Григораш Л. И. Определение силового поля трехатомных молекул по спектрам комбинационного рассеяния I и II порядков. — Укр. физ. журн., 1976, т. 21, с. 2047. — 2. Грибов Л. А. Решение задачи об ангармонических колебаниях и колебаниях большой амплитуды многоатомных молекул в точных естественных колебательных координатах. — Опт. и спектр., 1971, т. 31, с. 842. — 3. Грибов Л. А., Прокофьева Н. И. К вопросу о построении гамилтониана для ядерных движений в многоатомных молекулах. — Опт. и спектр., 1978, т. 44, с. 1032. — 4. Грибов Л. А., Ховрин Г. В. Определение потенциальной поверхности и анализ ангармонических колебаний молекулы воды. — Опт. и спектр.,

1974, т. 36, с. 475. — 5. Капшталь В. Н. Расчет постоянных ангармоничности молекул H_2O , H_2S , H_2Se и их дейтерозамещенных. — Опт. и спектр., 1975, т. 38, с. 506. — 6. Сушинский Б. Л., Садуллаев М. М. Об учете ангармоничности при расчетах колебаний многоатомных молекул. — Опт. и спектр., 1967, т. 33, с. 46. — 7. Carpenter G. D., Kern C. W. — Int. J. Quant. Chem. Sym., 1975, N 9, p. 317. — 8. Ford A., Smith I. G., Whiffen D. H. — Mol. Phys., 1975, vol. 29, p. 1685. — 9. Hoy A. R., Mills I. M., Strey G. — Mol. Phys., 1972, vol. 24, p. 1265. — 10. Susuki I. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, vol. 44, p. 3277. — 11. Fruhlar D. G., Olsson R. W., Leannotte, Overend I. — J. Am. Chem. Soc., 1976, vol. 98, p. 2373.

Статья поступила 12 апреля 1979 г.

SUMMARY

The matter of the possibility to solve anharmonic oscillatory problem with simplified potential function presented as a series by oscillatory coordinates is discussed in the paper. Using H_2O and D_2O molecules as illustration, anharmonic force coefficients f_{rrr} , f_{rrrr} , f_{aaaa} are determined by the method based on quantum-mechanical perturbation theory and variation method.