

В.И. Стариков, С.Н. Михайленко

ЭФФЕКТИВНЫЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ ТИПА H_2X . ПРИЛОЖЕНИЕ К H_2O

Развита теория эффективного дипольного момента нежестких молекул типа H_2X . Учтено колебание большой амплитуды, описываемое координатой ρ . Для молекулы H_2O из решения обратной задачи проведено восстановление параметров в модельных представлениях функций $\mu_x^e(\rho)$, $\mu_x^i(\rho)$ и $\mu_z^3(\rho)$ из разложения дипольного момента молекулы в ряд по нормальным координатам q_i ($i = 1; 3$).

Введение

Теоретическое исследование интенсивностей колебательно-вращательных (КВ) линий поглощения молекул приводит к необходимости расчета матричных элементов эффективного дипольного момента (ЭДМ) в базисе колебательно-вращательных волновых функций, соответствующих нулевому приближению гамильтониана молекулы (либо матричных элементов от дипольного момента в базисе КВ волновых функций, полуденных с помощью теории возмущений). Кроме того, информация об этих матричных элементах может быть получена из экспериментальных интенсивностей. Данная статья посвящена исследованию функции дипольного момента молекулы H_2O , основанному на экспериментальных данных по параметрам эффективного дипольного момента, приведенных в работах [1–7], а также на теоретических соотношениях, связывающих эти параметры с функцией дипольного момента и параметрами КВ гамильтониана H нежесткой молекулы [8]. В предположении малости колебаний в молекуле (в базисе гармонических волновых функций) подобные теоретические соотношения (для молекул типа асимметричного волчка) получены в [9].

Общие соотношения для оператора ЭДМ

Преобразованный оператор дипольного момента μ'_z (рассматривается одна Z компонента оператора μ в пространственной системе координат) имеет вид

$$\mu'_z = \mu_z + [iS, \mu_z] + \frac{1}{2} [iS, [iS, \mu_z]] + \dots, \quad (1)$$

в котором iS — оператор колебательного контактного преобразования исходного гамильтониана H молекулы к эффективному вращательному гамильтониану $H^{\text{эф}}$. Вращательным контактным преобразованием μ'_z сводится к оператору эффективного дипольного момента

$$\tilde{\mu}_z = \mu'_z + [i^R S, \mu'_z] + \dots \quad (2)$$

Приведенные соотношения точно такие же, как и в модели квазижесткой молекулы [9]. Основное отличие в вычислениях, проводимых в настоящей статье, от подобных вычислений из [9] заключается в следующем. Во-первых, функции $\mu_\alpha(\rho, q_i)$ — компоненты дипольного момента μ в молекулярной системе координат ($\alpha = x, y, z$), связанные с μ_z соотношением

$$\mu_z = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \mu_{\alpha},$$

где φ_{α} — направляющие косинусы, разлагаются в ряд только по координатам q_i , соответствующим колебаниям малой амплитуды:

$$\mu_{\alpha}(\rho, q_i) = \mu_{\alpha}^e(\rho) + \sum_i \mu_{\alpha}^i(\rho, q_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mu_{\alpha}^{ij}(\rho) q_i q_j + \dots, \quad i, j = 1, 3. \quad (3)$$

Коэффициенты разложения (3) являются функциями координаты большого колебания ρ [8]. Во-вторых, в качестве базисных колебательных волновых функций используются функции $\Psi_n(\rho) \cdot \varphi_v(q)$, в которых $\varphi_v(q)$ — собственные функции гамильтониана $H_0^{sm, vib}(q)$, описывающего гармонические

колебания в молекуле, а $\Psi_n(\rho)$ – волновые функции, получаемые путем численного интегрирования уравнения Шрёдингера [10]

$$H_0^b \Psi_n(\rho) = \left\{ -B_p(\rho) \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \left[\frac{\partial}{\partial \rho} B_p(\rho) \right] \frac{\partial}{\partial \rho} + U_0(\rho) + V_0(\rho) \right\} \Psi_n(\rho) = E_n \Psi_n(\rho) \quad (4)$$

с ангармонической потенциальной функцией $V_0(\rho)$. Гамильтониан нулевого приближения

$$H_0 = H_0^{sm.vib} (q) H_0^b, \quad (5)$$

используемый при преобразовании исходного гамильтониана H нежесткой молекулы к эффективному $H^{\text{эф}}$, получается из разложения потенциальной функции $V(\rho, q_i)$ и обратного тензора инерции $\mu_{\alpha\beta}(\rho, q_i)$ в ряды по координатам q_i

$$V(\rho, q_i) = V_0(\rho) + \sum_i \phi_i(\rho) q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \{ \omega_i(\rho) \delta_{ij} + \phi_{ij}(\rho) \} q_i q_j + \frac{1}{6} \sum_{ijl} \phi_{ijl}(\rho) q_i q_j q_l + \dots; \quad (6a)$$

$$\frac{1}{2} \mu_{\alpha\beta}(\rho, q_i) = B_{\alpha\beta}(\rho) \delta_{\alpha\beta} + \sum_i B_i^{\alpha\beta}(\rho) q_i + \sum_{ij} B_{ij}^{\alpha\beta}(\rho) q_i q_j + \dots \quad (6b)$$

Схема расчета операторов преобразования iS в модели нежесткой молекулы при нулевом приближении H_0 (5) изложена в [11]; вид генератора $i^r S$ приведен в [9], поэтому подробно останавливаться на вычислениях отдельных вкладов в $\tilde{\mu}_z$ не будем, а перейдем к рассмотрению матричных элементов от $\tilde{\mu}_z$ в базе колебательных волновых функций. Заметим только, что все вычисления проведены до второго порядка параметра малости $K \equiv (\bar{B} / \bar{\omega})$, в котором \bar{B} – среднее значение вращательной постоянной, а $\bar{\omega}$ – среднее значение частоты гармонического колебания. Для удобства эти матричные элементы будем приводить к виду, что и в [9], однако в отличие от [9] связь этих матричных элементов с молекулярными параметрами и параметрами функции дипольного момента будет иной.

Эффективный дипольный момент в данном колебательном состоянии

Следуя работе [9], запишем этот матричный элемент в виде

$$\tilde{\mu}_z(n, \nu) = \langle n, \nu | \tilde{\mu}_z | \nu, n \rangle = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha}^e(n, \nu) + \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{1}{2} \{ \varphi_{\alpha}, J_{\beta} J_{\gamma} \}^{\alpha,\beta,\gamma} \tilde{M}_2(n), \quad (7)$$

где $|n, \nu\rangle = |\Psi_n\rangle | \varphi_{\nu} \rangle$, $\{A, B\} = AB + BA$. Для параметров $\tilde{\mu}_{\alpha}^e(n, \nu)$ и ${}^{\alpha,\beta,\gamma} \tilde{M}_2(n)$ были найдены соотношения

$$\tilde{\mu}_{\alpha}^e(n, \nu) = \mu_{\alpha}^e(n) + \sum_{\kappa} \left(\nu_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) \left\{ \frac{1}{2} \mu_{\alpha}^{\kappa\kappa}(n) - \frac{1}{4} \sum_i \frac{\mu_{\alpha}^i(n) \phi_{i\kappa\kappa}(n)}{\omega_i} - \sum_s \frac{\tilde{\phi}_{\kappa\kappa}(ns) \mu_{\alpha}^e(sn)}{\Omega_{ns}} \right\}. \quad (8)$$

$${}^{\alpha,\beta\gamma} \tilde{M}_2(n) = 2 \sum_s \frac{B_{\beta}(ns) \mu_{\alpha}^e(sn)}{\Omega_{ns}} \delta_{\beta\gamma} - \sum_{\kappa} \frac{B_{\kappa}^{\beta\gamma}(n) \mu_{\alpha}^{\kappa}(n)}{\omega_{\kappa}} + S_{111}^{(n)} \sum_6 \varepsilon_{\beta\gamma\delta} (\delta_{\alpha\gamma} \mu_{\beta}^e(n) - \delta_{\alpha\beta} \mu_{\gamma}^e(n)), \quad (9)$$

в которых введены обозначения: $f(nm) = \langle \Psi_n | f(\rho) | \Psi_m \rangle$, $f(n) = f(nn)$, $\phi_{\kappa\kappa}(\rho) = \phi_{\kappa\kappa}(\rho) + 2\Delta\omega_{\kappa}(\rho)$, $\Delta\omega_{\kappa}(\rho) = \omega_{\kappa}(\rho) - \omega_{\kappa}(\rho_e)$, $\Omega_{ns} = E_n - E_s$, $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ – антисимметричный единичный тензор третьего ранга. Связь параметра $S_{111}^{(n)}$ с параметрами эффективного гамильтониана остается такой же, как и в модели полужесткой молекулы [12], однако связь последних с молекулярными параметрами меняется [13, 14]. В предельном случае модели полужесткой молекулы справедливы разложения

$$\mu_{\alpha}^e(\rho) = \mu_{\alpha}^e(\rho_e) + \left. \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial q_2} \right|_{\rho_e} \cdot q_2 + \dots;$$

$$B_{\alpha}(\rho) = B_{\alpha}(\rho_e) + \left. \frac{\partial B_{\alpha}}{\partial q_2} \right|_{\rho_e} \cdot q_2 + \dots, \quad q_2 = \mathbf{x}(\rho - \rho_e) \quad (10)$$

и аналогичные разложения для функции $\mu_{\alpha}^i(\rho)$, $B_{\kappa}^{\alpha\beta}(\rho)$, ... Ангармоничные волновые функции $|n\rangle$ можно представить в виде разложения по функциям гармонического осциллятора $|m\rangle_0$

$$|n\rangle = |n\rangle_0 + \frac{1}{6} \sum_m \frac{\langle m | \phi_{222} \cdot q_2^3 | n \rangle_0}{(n-m)\omega_2} |m\rangle_0 + \dots \quad (11)$$

Подстановка соотношений (10), (11) в формулы (8), (9) приводит к известным соотношениям из [9].

Эффективный дипольный момент, связывающий изгибные колебательные состояния

Искомый матричный элемент записывается в виде

$$\tilde{\mu}_Z(nm) = \langle n, \mathbf{v} = 0 | \tilde{\mu}_Z | \mathbf{v} = 0, m \rangle = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha}(nm) - i \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \{\varphi_{\alpha}, J_{\beta}\}^{\alpha,\beta} \tilde{M}_2(nm). \quad (12)$$

Для коэффициентов $\tilde{\mu}_{\alpha}(nm)$ и ${}^{\alpha\beta} \tilde{M}_2(nm)$ получены соотношения:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{\alpha}(nm) &= \mu_{\alpha}^e(nm) + \frac{1}{2} \sum_s^* \sum_i \left\{ \frac{\tilde{\phi}_i(nS) \mu_{\alpha}^i(sm)}{\Omega_{ns} - \omega_i} + \frac{\mu_{\alpha}^i(nS) \tilde{\phi}_i(sm)}{\Omega_{ms} - \omega_i} \right\} + \\ &+ \frac{1}{4} \sum_s \sum_{\kappa} \left\{ \frac{\tilde{\phi}_{\kappa\kappa}(nS) \mu_{\alpha}^e(sm)}{\Omega_{ns}} + \frac{\mu_{\alpha}^e(nS) \tilde{\phi}_{\kappa\kappa}(sm)}{\Omega_{ms}} \right\}; \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} {}^{\alpha,\beta} \tilde{M}_2(nm) &= i \sum_s^* \sum_{\kappa} \left\{ \frac{T_{\kappa}^{\beta}(nS) \mu_{\alpha}^{\kappa}(sm)}{\Omega_{ns} - \omega_{\kappa}} + \frac{\mu_{\alpha}^{\kappa}(nS) T_{\kappa}^{\beta}(sm)}{\Omega_{ms} - \omega_{\kappa}} \right\} + \\ &+ \sum_s \varepsilon_{\alpha\beta\delta} \left\{ \frac{B_{\beta}(nS) \mu_{\delta}^e(sm)}{\Omega_{ns}} - \frac{\mu_{\delta}^e(nS) B_{\beta}(sm)}{\Omega_{ms}} \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

В этих выражениях используются следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_i(nS) &= \langle n | \phi_i(\rho) + B_i^{\rho\rho}(\rho) J_{\rho}^2 | s \rangle; \\ T_{\kappa}^{\beta}(nS) &= \langle n | B_{\kappa}^{\beta\rho}(\rho) J_{\rho} + \frac{1}{2} (J_{\rho} B_{\kappa}^{\beta\rho}(\rho)) | s \rangle, \quad J_{\rho} = -i \frac{\partial}{\partial \rho}. \end{aligned}$$

Звездочка у \sum^* означает, что в сумме отсутствуют слагаемые, содержащие «резонансные» знаменатели с $\omega_i \approx \Omega_{ps}$. При наличии случайных резонансов типа Ферми $\omega_1 \approx \Omega_{mn}$ или Кориолиса второго типа ($\omega_3 \approx \Omega_{mn}$) в формулах (13) и (14) необходимо сделать замену

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{\phi}_1(mn) \mu_{\alpha}^1(m)}{\Omega_{mn} - \omega_1} &\rightarrow \frac{\tilde{\phi}_1(nm) \mu_{\alpha}^1(m)}{\Omega_{mn} + \omega_1}; \\ \frac{T_3^{\beta}(mn) \mu_{\alpha}^3(n)}{\Omega_{mn} - \omega_3} &\rightarrow \frac{T_3^{\beta}(nm) \mu_{\alpha}^3(m)}{\Omega_{mn} + \omega_3}. \end{aligned} \quad (15)$$

Эффективный дипольный момент для комбинационных полос

Искомый матричный элемент $\tilde{\mu}_Z(n, v_{\kappa}; v_{\kappa} + 1, m) = \langle n, v_{\kappa} | \tilde{\mu}_Z | v_{\kappa} + 1, m \rangle$ так же, как и в модели полужесткой молекулы, может быть приведен к виду

$$\tilde{\mu}_Z(n, v_{\kappa}; v_{\kappa} + 1, m) = \left(\frac{v_{\kappa} + 1}{2} \right)^{1/2} \left[\sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \tilde{\mu}_{\alpha}^{\kappa}(nm) - i \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} \{\varphi_{\alpha}, J_{\beta}\}^{\alpha,\beta} \tilde{M}_{\kappa}(nm) \right], \quad (16)$$

в котором

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{\alpha}^{\kappa}(nm) &= \mu_{\alpha}^{\kappa}(nm) + \frac{1}{2} \sum_s \left\{ \frac{\tilde{\phi}_{\kappa\kappa}(nS) \mu_{\alpha}^{\kappa}(sm)}{\Omega_{ns}} \left(v_{\kappa} + \frac{1}{2} \right) + \right. \\ &+ \left. \frac{\mu_{\alpha}^{\kappa}(nS) \tilde{\phi}_{\kappa\kappa}(sm)}{\Omega_{ms}} \left(v_{\kappa} + \frac{3}{2} \right) \right\} + \sum_t \frac{\tilde{\phi}_{i\kappa}(nm) \mu_{\alpha}^{\kappa}(n)}{(\Omega_{mn} + \omega_i)^2 - \omega_{\kappa}^2} + \end{aligned}$$

$$+ \sum_s^* \left\{ \frac{\tilde{\phi}_\kappa^e(ns) \mu_\alpha^e(sm)}{\Omega_{ns} - \omega_\kappa} + \frac{\mu_\alpha^e(ns) \tilde{\phi}_\kappa^e(sm)}{\Omega_{ms} + \omega_\kappa} \right\} - i \sum_s^* \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \left\{ \frac{T_\kappa^\beta(ns) \mu_\alpha^e(sm)}{\Omega_{ns} - \omega_\kappa} + \frac{\mu_\alpha^e(ns) T_\kappa^\beta(sm)}{\Omega_{sm} - \omega_\kappa} \right\}, \quad (17)$$

$$\begin{aligned} {}^{\alpha,\beta} \tilde{M}_\kappa(nm) = & 2i \sum_s^* \left\{ \frac{T_\kappa^\beta(ns) \mu_\alpha^e(sm)}{\Omega_{ns} - \omega_\kappa} - \frac{\mu_\alpha^e(ns) T_\kappa^\beta(sm)}{\Omega_{sm} - \omega_\kappa} \right\} + \\ & + \sum_s^* \sum_{\gamma\delta} \varepsilon_{\alpha\gamma\delta} \left\{ \frac{B_\kappa^{\gamma\delta}(ns) \mu_\alpha^e(sm)}{\Omega_{ns} + \omega_\kappa} + \frac{\mu_\alpha^e(ns) B_\kappa^{\gamma\delta}(sm)}{\Omega_{sm} + \omega_\kappa} \right\} - 4 \sum_{j \neq \kappa} (\omega_j \omega_\kappa)^{-1/2} \frac{B_\beta(n) \zeta_{\kappa l}^3(n) \mu_\alpha^e(nm)}{\omega_j^2 - \omega_\kappa^2}. \end{aligned} \quad (18)$$

Резонанс Кориолиса 1-го типа ($\omega_1 \approx \omega_3$) может быть учтен в формуле (18) точно так же, как и в [9]. Наибольшее отличие от модели полужесткой молекулы появляется в тех формулах для матричных элементов, которые связывают состояния с различным значением квантового числа n . Если ЭДМ связывает состояния с одинаковым n , то искомые формулы мало отличаются от подобных формул в модели полужесткой молекулы, поэтому в дальнейшем рассматривать их не будем. В качестве примера приведем выражение для ЭДМ для случая комбинационных (разностных) полос с $n = m$.

Эффективный дипольный момент для комбинационных (разностных) полос с $n = m$

Искомый матричный элемент имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_Z(n, v_\kappa, v_l; v_\kappa + 1, v_l \pm 1, n) = & \langle v_\kappa, v_l, n | \tilde{\mu}_Z | n, v_\kappa + 1, v_l \pm 1 \rangle = \\ = & \left(\frac{v_\kappa + 1}{2} \right)^{1/2} L_l(\pm) \sum_\alpha \frac{1}{2} \varphi_\alpha \left\{ \mu_\alpha^{\kappa l}(n) + 4 \sum_s \frac{\tilde{\phi}_{\kappa l}^e(ns) \mu_\alpha^e(ns) \Omega_{ns}}{\Omega_{ns}^2 - (\omega_\kappa \pm \omega_l)^2} \right\} + 2 \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{B_\beta(n) \zeta_{\kappa l}^3(n) \mu_\gamma^e(n) (\omega_\kappa \pm \omega_l)}{(\omega_\kappa \omega_l)^{1/2} (\omega_\kappa \pm \omega_l)} \Big|_{+...} \end{aligned}$$

Функция $L_l(+)=\left(\frac{v_l+1}{2}\right)^{1/2}$ для v_l+1 , $L_l(-)=\left(\frac{v_l}{2}\right)^{1/2}$ для v_l-1 . Эта формула отличается от приведенной в [9] вторым слагаемым и тем, что вместо постоянных ζ , B , ... в ней нужно использовать диагональные матричные элементы от функций $\zeta(\rho)$, $B(\rho)$ и т.д. В предельном случае (10–11) $\tilde{\mu}_Z(n, v_\kappa, \dots)$ переходит в соответствующее выражение из [9].

Приложение к молекуле H_2O

Полученные соотношения были применены для отыскания функций $\mu_x(\rho)$, $\mu_x^1(\rho)$ и $\mu_z^3(\rho)$ из выражения (3) для молекулы H_2O . Для этих целей были использованы экспериментальные данные по коэффициентам $\tilde{\mu}_j \equiv \{\tilde{\mu}_\alpha, \mu_{\alpha,\beta}\}$, $j = 1, 2, \dots, M$ из разложений

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_Z &= \tilde{\mu}_z \varphi_z + \tilde{\mu}_{x,y} \{\varphi_x, iJ_y\} + \tilde{\mu}_{y,x} \{i\varphi_y, J_x\} + \dots; \\ \tilde{\mu}_x &= \tilde{\mu}_x \varphi_x + \tilde{\mu}_{y,z} \{i\varphi_y, J_z\} + \tilde{\mu}_{z,y} \{\varphi_z, iJ_y\} + \dots, \end{aligned} \quad (19)$$

применяемых для обработки экспериментальных данных полос типа A (Δv_3 нечетное) или B (Δv_3 — четное) соответственно. Очевидно, что формулы (12) и (13) легко сводятся к виду (19). Функции μ_x^e и $\mu_\alpha^i(\rho)$ ($i = 1$ при $\alpha = x$ и $i = 3$ при $\alpha = z$) были выбраны в виде

$$\mu_x^\sigma(\rho) = a_1 \sin(\rho/2) + a_2 \sin^2(\rho/2) + a_3 \sin^3(\rho/2); \quad (20)$$

$$\mu_x^\sigma(\rho) = a_{+2} \cos^2[(\pi - \rho)p] + a_{-2} \cos^2[(\pi - \rho)p] - C; \quad (20a)$$

$$\mu_z^3(\rho) = b_1 \cos(\rho/2) + b_2 \cos^2(\rho/2) + b_3 \cos^3(\rho/2), \quad (20b)$$

где σ принимает индекс e или 1 . При выборе представлений для рассматриваемых функций мы исходили из того, чтобы в случае линейной конфигурации молекулы

$$\mu_x^e(\rho = 0) = 0, \quad \mu_x^1(\rho = 0) = 0. \quad (21)$$

Из условий (21) находится константа C в (20a), остальные параметры a , b , p объявлялись варьируемыми и находились при минимизации функционала

$$S = \sum_{j=1}^M [(\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}} - \tilde{\mu}_j^{\text{вмч}}) W_j]^2, \quad (22)$$

в котором W_j – вес, вводимый так, чтобы порядок всех используемых в подгонке данных был одинаков. Волновые функции $\Psi_n(\rho)$, входящие в матричные элементы, определялись путем численного интегрирования уравнения (9) с потенциальной функцией $V_0(\rho)$, имеющей вид

$$V_0(\rho) = f_{\alpha\alpha} \rho^2 + \frac{H[1 + f_{\alpha\alpha} \cdot \rho_e^2 / H]^2}{[1 + H\rho^2 / f_{\alpha\alpha} \rho_e^2]}$$

с параметрами $f_{\alpha\alpha} = 12857,902 \text{ см}^{-1}$, $H = 10960,976 \text{ см}^{-1}$ и $\rho_e = 1,8208 \text{ рад}$. При интегрировании уравнения (4) использовался метод Нумерова–Кули [15]. Вид молекулярных функций $B_\alpha(\rho)$, $B_\alpha^{\text{вб}}(\rho)$, ... можно найти в [8, 13]. Функции $\phi_i(\rho)$, $\omega_i(\rho)$, ... из разложения потенциала молекулы вычислялись по схеме, изложенной в [10, 16], при этом силовые параметры f_{ij} , f_{ijl} ... брались из [16].

Таблица 1

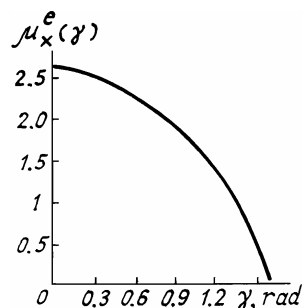
Вычисленные и экспериментальные значения параметров $\tilde{\mu}_x$, $\tilde{\mu}_{yz}$ и $\tilde{\mu}_{zy}$ (в Д) эффективного дипольного момента молекулы H_2O , связывающего состояния $|n\rangle$ и $|n + \Delta n\rangle$ ($v_1 = v_3 = 0$)

n	$\tilde{\mu}_x$	$\tilde{\mu}_{y,z}$	$\tilde{\mu}_{z,y}$	$\tilde{\mu}_x$	$\tilde{\mu}_{y,z}$	$\tilde{\mu}_{z,y}$
	$\Delta n=0$			$\Delta n=1$		
0	-1.85 ^[1]			1.27E-01 ^[3]	-6.5E-03	-3.6E-04
0	-1.86			1.20E-01	-7.3E-03	-2.6E-04
1	-1.83 ^[2]			1.82E-01 ^[4]	-0.9E-02	
1	-1.83			1.77E-01	-1.2E-02	-3.4E-04
2	-1.79			2.26E-01	-1.8E-02	-3.9E-04
3	-1.75			2.75E-01	-2.7E-02	-4.2E-04
4	-1.69			3.27E-01	-4.5E-02	-4.4E-04
5	-1.61			3.90E-01	-9.7E-02	-4.4E-04
6	-1.50			4.63E-01	-2.8E-01	-3.4E-04
7	-1.39			5.15E-01	-6.1E-01	-4.1E-04
	$\Delta n=2$			$\Delta n=3$		
0	5.82E-03 ^[4]	-0.4E-04	2.3E-05	3.52E-04 ^[5]	1.1E-05	3.2E-05
0	6.02E-03	-1.8E-04	2.0E-05	3.23E-04	1.6E-05	3.2E-05
1	1.05E-02	-3.0E-04	3.5E-05	4.12E-04	5.9E-05	6.2E-05
2	1.46E-02	-3.5E-04	5.3E-05	7.29E-05	1.9E-04	9.3E-05
3	1.77E-02	-5.5E-05	7.8E-05	-1.33E-03	7.3E-04	1.3E-04
4	1.79E-02	2.3E-03	1.2E-04	-6.32E-03	2.7E-03	-1.8E-04
5	1.35E-02	1.3E-02	1.1E-04	-1.38E-03	5.6E-03	3.3E-05
	$\Delta n=4$			$\Delta n=5$		
0	4.9E-05 ^[7]		1.2E-05	-4.0E-05 ^a	6.0E-07	5.0E-07
0	-4.0E-05	7.1E-06	-1.1E-05	-1.2E-05 ^b	-4.0E-07	7.0E-07
1	-1.6E-04	2.4E-05	-2.6E-05	4.0E-06 ^c	3.0E-07	-1.0E-06
2	-4.3E-04	7.2E-05	-4.3E-05			
3	-8.8E-04	1.6E-04	-1.3E-04			

^a Вычисления соответствуют знаку (-) для параметров $\tilde{\mu}_j$ полосы $4v_2$ и функциям (20), (206).

^b Вычисления соответствуют знаку (-) для параметров $\tilde{\mu}_j$ полос $3v_2$, $4v_2$ и функциям (20), (206).

^c Вычисления с функциями (20а), (206).



Функция – $\mu_x^e(\gamma)$ (20), ($\gamma = \pi - \rho$), полученная для молекулы H_2O при минимизации функционала (22)

Вычисленные и экспериментальные значения параметров $\tilde{\mu}_x$, $\tilde{\mu}_{yz}$ и $\tilde{\mu}_{zy}$ (в D) эффективного дипольного момента молекулы H_2O , связывающего состояния $|n, v_1 = 0\rangle$ и $|n + \Delta n, v_1 + 1\rangle$ ($v_3 = 0$)

n	$\tilde{\mu}_x$	$\tilde{\mu}_{y,z}$	$\tilde{\mu}_{z,y}$	$\tilde{\mu}_x$	$\tilde{\mu}_{y,z}$	$\tilde{\mu}_{z,y}$
	$\Delta n = 0$			$\Delta n = -1$		
0	-1.5E-02 ^(a)	1.4E-03				
0	-1.5E-02	1.5E-03	-5.0E-04			
1				4.5E-03 ^(a)	-2.5E-04	
1	-1.8E-02	1.7E-03	-4.9E-04	4.5E-03	-5.1E-05	1.0E-04
2	-2.0E-02	1.9E-03	-4.8E-04	6.0E-03	-7.9E-05	1.4E-04
3	-2.2E-02	2.2E-03	-4.7E-04	6.7E-03	-1.1E-04	1.8E-04
4				6.8E-03	-1.6E-04	2.1E-04
	$\Delta n = +2$			$\Delta n = -2$		
0	-2.10E-03	-3.9E-06	1.0E-05	-1.6E-03	-7.0E-06	-7.3E-06
1	-3.50E-03	-1.4E-05	1.9E-05	-2.7E-03	-7.8E-06	-1.4E-05
2	-4.50E-03	-4.1E-05	2.9E-05	-3.7E-03	-2.5E-06	-2.1E-05

В табл. 1–3 представлены результаты расчета коэффициентов из разложений (19) и сравнение их с экспериментальными данными. Для случая $\Delta n = 0$ приведены значения матричных элементов из формулы (13). Общее количество используемых экспериментальных данных M равно 21. Восстановленные из решения обратной задачи значения параметров a и b приведены в табл. 4, а на рисунке показана восстановленная функция $\mu_x^e(\rho)$ (20 а).

Таблица 3

Вычисленные и экспериментальные значения параметров $\tilde{\mu}_z$, $\tilde{\mu}_{xy}$ и $\tilde{\mu}_{yx}$ (в D) эффективного дипольного момента молекулы H_2O , связывающего состояния $|n, v_3 = 0\rangle$ и $|n + \Delta n, v_3 = 1\rangle$ ($v_1 = 0$)

n	$\tilde{\mu}_z$	$\tilde{\mu}_{x,y}$	$\tilde{\mu}_{y,x}$	$\tilde{\mu}_z$	$\tilde{\mu}_{x,y}$	$\tilde{\mu}_{y,x}$
	$\Delta n = 0$			$\Delta n = -1$		
0	6.9E-02 ^(a)	-6.5E-04	1.7E-03			
0	7.0E-02	-2.1E-06	8.4E-04			
1	6.5E-02	-3.5E-06	8.5E-04	2.3E-02	-7.2E-06	-5.6E-05
2	6.0E-02	-5.3E-06	8.7E-04	3.1E-02	-1.1E-05	-8.6E-05
3	5.5E-02	-8.3E-06	9.0E-04	3.6E-02	-1.5E-05	-1.2E-04
4				3.8E-02	-1.9E-05	-1.5E-04

Таблица 4

Параметры модельных представлений функций $\mu_x^e(\rho)$ ($e = e, 1$) и μ_z^3 (в D) молекулы H_2O

	μ_x^e	μ_x^1		μ_z^3
a_1	-4,9511	-0,3350	b_1	-1,3437
a_2	4,3364	1,0082	b_2	3,6678
a_3	-2,0080	-0,8401	b_3	-2,28005
a_{+2}	0,3525	0,1828	b_1	2,200
a_{-2}	0,3532	0,1079	b_2	-5,3047
p	-1,4491	-0,0719	b_3	3,3767

Заключение

Необходимо сделать несколько замечаний по поводу выбора знаков у параметров $\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}}$. Обратные задачи решались с выбором различных знаков для параметров $\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}}$ для полос $3\nu_2$ и $4\nu_2$. Расчет (а) из табл. 1 соответствует выбору знака (-) для параметров $\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}}$ полосы $4\nu_2$. Расчет (б) – выбору

знака (–) для параметров $\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}}$ полос $3\nu_2$ и $4\nu_2$, при этом использовались функции (20) и (20 б). Знаки (–) для $\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}}$ полосы $4\nu_2$ являются предпочтительными при использовании модельных представлений (20), (20 б), т. к. эти функции с параметрами, полученными из обработки экспериментальных данных полос ν_2 , $2\nu_2$, $3\nu_2$ и основного состояния, дают в прямом расчете знаки (–) $\tilde{\mu}_j^{\text{выч}}$ полосы $4\nu_2$.

Наиболее адекватно экспериментальные данные (без изменения знаков для $\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}}$) описывает функция типа (20 а), в которой степень 2 нужно заменить на степень 4. Однако в точности восстановления экспериментальных данных она уступает функциям (20) и (20 б). Отметим еще раз, что предложенные функции (20) являются модельными функциями, а полученные для них параметры a и b из табл. 4 являются оптимальными в смысле (19), т.е. они наилучшим способом описывают имеющийся набор экспериментальных данных $\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}}$. Тем не менее эти функции позволяют рассчитать параметры $\tilde{\mu}_j^{\text{эксп}}$ (табл. 1–3) ряда полос, для которых экспериментальная информация по интенсивностям отсутствует.

1. Clough S.A., Beers Y., Klein G.R., Rothman L.S. //J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 2254–2259.
2. Kuze H., Amano T., Shimizu T. //J. Chem. Phys. 1981. V. 75 P. 4869–4872.
3. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. //Mol. Phys. 1976. V. 32. P. 523–536.
4. Flaud J.-M., Camy-Peyret C. //J. Mol. Spectr. 1975. V. 55. P. 278–310.
5. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Maillard J.-P., Geulachvili G. //J. Mol. Spectr. 1977. V. 65. P. 219–228.
6. Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Mandin J.Y., Guelachvili G. //Mol. Phys. 1977. V. 34. P. 413–426.
7. Camy-Peyret C., Flaud J.-M., Maillard J.-P. //J. Phys. Lett. 1980. V. 41. P. L-23–L-26.
8. Hougen J.T., Bunker P.R., Johns J.W.G. //J. Mol. Spectr. 1970. V. 34 P. 136–172.
9. Camy-Peyret C., Flaud J.-M. //Mol. Spectr. Modern Research (K. Narahary Rao, Ed.), Academic Press. Orlando, FL. 1985 V. III. P. 69–140.
10. Hoy A.R., Bunker P.R. //J. Mol. Spectr. 1974. V. 52. P. 439–456.
11. Стариков В.И., Тютереv В.Г. //Опт. и спектроск. 1981. Т. 51. С. 268–277.
12. Kivelson D., Wilson E.B. //J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1575–1580.
13. Starikov V.I., Machancheev B.N., Tyuterev V.I.G. //J. Phys. Lettr. 1984. V. 45. P. L-11-L-15.
14. Starikov V.I., Tyuterev V.I.G. //J. Mol. Spectr. 1982. V. 95. P. 288–296.
15. Cooley J.W. //Math. Comp. 1961. V. 15. P. 363–374.
16. Hoy A.R., Mills I.M., Strey G. //Mol. Phys. 1972. V. 24. P. 1265–1290.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
3 декабря 1991 г.

V.I. Starikov, S.N. Mikhailenko. **Effective Dipole Moment Operator for Nonrigid H₂X Type Molecules. Application to H₂O.**

A theory of the transformed dipole moment operator for nonrigid H₂X type molecules has been worked out by using the method of contact transformation. The treatment takes into account the large amplitude bending motion, which is described by coordinate ρ . Obtained formulas for the transformed dipole moment operator for bending vibration quantum bands and for combination bands have been used for the determination functions $\mu_x^e(\rho)$, $\mu_x^i(\rho)$, $\mu_z^3(\rho)$ from the expansion of molecular fixed components $\mu(p, q)$ ($\alpha = x, y, z$) of the electric dipole moment of H₂O molecule over q normal coordinates. Some different model forms for these functions have been used.