

С.В. Корзилов, В.И. Стариков, Вл.Г. Тютерев

АППРОКСИМАЦИЯ К-ЗАВИСИМОСТИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ДИМЕРА (HF)₂

Исследована зависимость вращательной энергии $F(K)$ димера (HF)₂ от вращательного квантового числа K . Эти исследования основаны на совместном рассмотрении изгибных колебаний большой амплитуды и вращения молекулы. Для вращательной энергии $F(K)$ получены аналитические представления, которые позволяют восстановить полученные из обработки экспериментальных данных численные значения функции $F(K)$ (для гипотетического $J = 0$) уровня. По сравнению с полиномиальной и дробно-рациональной формами зависимости вращательной энергии $F(K)$ от квантового числа K предложенные модели лучше описывают экспериментальные данные и обладают лучшими экстраполяционными свойствами.

Димер (HF)₂ относится к классу нежёстких молекул с сильным колебательно-вращательным взаимодействием, связанным с наличием в молекуле изгибных колебаний большой амплитуды. К этому классу молекул принадлежат и многие молекулы типа H₂X, среди которых, например, молекула H₂O во многом определяет поглощение излучения в атмосфере в видимом и инфракрасном диапазоне. Большое число как фундаментальных, так и чисто вычислительных проблем спектроскопии высокого разрешения, связанных с исследованием спектров таких молекул, является следствием проявления эффектов нежёсткости в центробежном искажении. Потенциальная функция молекулы (HF)₂, соответствующая движениям атомов, оставляющих молекулу в одной плоскости (рассматривается транспуть), имеет низкий барьер к промежуточной (около 330 см⁻¹ [1]) конфигурации симметрии C_{2h}, что позволяет молекуле переходить из одной изогнутой конфигурации в другую, эквивалентную ей. Подобное инверсионное движение приводит к наличию инверсионно-вращательного спектра молекулы, экспериментальное изучение которого началось в работе [2] (ссылки на другие экспериментальные работы можно найти в [3]). Теоретико-групповой анализ колебательно-вращательных движений димера (HF)₂ дан в [2, 4, 5].

С теоретической точки зрения нежёсткость молекулы приводит к проблеме корректного учета сильного изгибно-вращательного взаимодействия и вследствие этого к проблеме отыскания адекватной (для описания экспериментальных данных) зависимости вращательной энергии молекулы от вращательных квантовых чисел. Хорошо известно, что наличие изгибного колебания большой амплитуды в трехатомных нежёстких молекулах типа H₂X приводит к расхождению полиномиального представления эффективного вращательного гамильтониана H_W (см., например, [6, 7]). Наиболее плохую сходимость в разложении H_W имеют подпоследовательности, содержащие степени оператора J_z^2 (Z — ось линеаризации молекулы). В базисе вращательных волновых функций $|J, K\rangle$ оператор J_z^2 диагонален, $J_z^2 |J, K\rangle = K^2 |J, K\rangle$. Диагональной части гамильтониана H_W в стандартном представлении соответствует функция

$$\langle J, K | H_W | J, K \rangle = F_N(K) = \sum_{i=0}^N C_i K^{2i} \quad (1)$$

с J -зависящими константами C_i . Одно из проявлений нежёсткости заключается в том, что достижение высокой точности описания экспериментальных данных требует использования большого количества варьируемых параметров C_i в (1), которые носят чисто феноменологический характер и не позволяют рассчитывать с приемлемой точностью высоковозбужденные вращательные энергии молекулы.

В случае димера (HF)₂ это проявляется в особенности сильно. Используемое для обработки инверсионно-вращательных переходов выражение для энергии инверсионно-вращательных уровней можно записать в виде [3]

$$E_K^V = \Delta_V + F^V(K) + \bar{B}J(J+1) - D_{J,\kappa}^V [J(J+1)]^2 + H_J^V [J(J+1)]^3 + \dots \\ \pm \left\{ \frac{1}{4} (B - C)^V J(J+1) + d_{\frac{1}{2}}^V [J(J+1)]^2 + \dots \right\}. \quad (2)$$

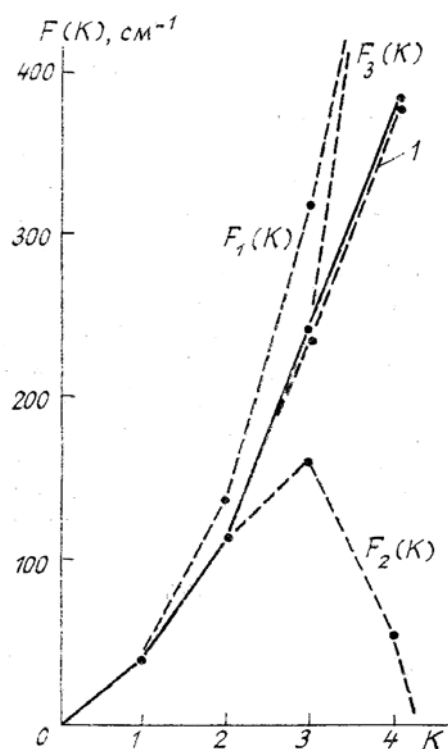
Константа Δ_V определяет величину инверсионного удвоения колебательных уровней энергии ($V = 0, 1, 2, \dots$), функция $F(K)$ определяет зависимость вращательной энергии димера от квантового числа K , слагаемые, содержащие постоянные \bar{B} , D , ... совместно с $F(K)$ описывают вращательную энергию

нежесткого симметричного волчка и, наконец, слагаемые в фигурных скобках описывают поправку в энергию, связанную с асимметрией молекулы. Функция $F(K)$, описывающая центробежное искажение в приближении симметричного волчка, в стандартном подходе имеет вид

$$F(K) = (A-B)\bar{K}^2 - D_K K^4 + H_K K^6 + \dots \quad (3)$$

Индекс V в дальнейшем для краткости опускается.

В [3] было показано, что для достижения в обработке экспериментальной точности восстановления частот инверсионно-вращательных переходов в функции $F(K)$ необходимо использовать столько же варьируемых параметров A, D_K, \dots , сколько значений функции $F(K)$ известно из эксперимента. Это значит, что функциональный вид (3) не соответствует реальному поведению экспериментальных данных. В силу этого экспериментальные данные обрабатывались отдельно для каждой K полосы ($K = 0, 1, 2$), так что в энергии E_K (2) восстанавливались (при решении обратной спектроскопической задачи) не параметры функции $F(K)$, а значения функции $F(K)$ для конкретных K . Ряд (3), очевидно, не может быть использован для предсказания вращательных энергий (или частот переходов) с квантовыми числами $K > K_{\max}$, где K_{\max} — максимальное значение квантового числа у экспериментальных уровней энергий (или частот переходов), использованных для определения параметров в функции $F(K)$. Это показывает рисунок, на котором представлены вычисленные значения функций $F_N(K)$ (1) с $K > N$ димера $(\text{HF})_2$ для колебательного состояния $V = 1$ (верхняя инверсионная компонента основного колебательного состояния) и $J = 0$. В функциях $F_N(K)$ величина N определяет число варьируемых параметров, полученных при обработке первых N значений функции $F(K)$. Экспериментальные (точнее, полученные при обработке экспериментальных данных) значения функции $F(K)$ соединены сплошной линией.



Экспериментальные (сплошная линия) и вычисленные (штриховые) значения вращательной энергии основного состояния (компонента $V = 1$) димера $(\text{HF})_2$ (для гипотетического $J = 0$ уровня). Штриховые линии соответствуют вычислению с полиномиальным представлением $F_N(K)$, содержащим N варьируемых параметров, полученных из обработки N экспериментальных данных. Кривая 1 соответствует вычислению с 2-параметрической функцией (11)

В [3] помимо обычного представления (2), (3) для энергии E_K использовалось Паде представление. Хотя количество подгоночных параметров при обработке экспериментальных данных осталось таким же, как и при использовании Тейлоровского представления (2), (3) для E_K , качество предсказания высоковозбужденных уровней энергий, как отмечено в [3], существенно улучшается.

Настоящая статья посвящена аппроксимации K -зависимости вращательной энергии димера $(\text{HF})_2$, то есть поиску оптимального аналитического вида функции $F(K)$, экспериментальные значения которой (для гипотетического $J = 0$ уровня) приведены в [1, 3].

Метод исследования

Метод исследования зависимости вращательной энергии нежесткой молекулы от квантового числа K основан на одновременном учете колебания большой амплитуды и вращения в уравнении Шредингера

$$\left\{ -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + V_0(\rho) + \tilde{A}(\rho) \cdot K^2 \right\} \Psi = h(K) \Psi, \quad (4)$$

в котором ρ — координата изгибного колебания большой амплитуды (для $(\text{HF})_2$ определенная в [1]); $V_0(\rho)$ — ангармоничная потенциальная функция, соответствующая данному колебанию и допускающая точное решение в (4) при $K = 0$. Функция $\tilde{A}(\rho)$ моделирует поведение функции $A(\rho)$, связанной с изменением тензора инерции молекулы вдоль оси линейности (явный вид этой функции можно вычислить из приведенных в [1] формул). Предлагаемый метод был введен в [8–11] для описания вращательной энергии нежестких молекул типа H_2X . Уравнение (4) представляет собой модельный аналог более полного уравнения, решаемого, например, в [1, 12] численными методами. В этом случае функция $h(K)$ дает поточечное значение вращательной энергии молекулы ($J = 0$) для каждого K .

Заметим, что если функция $A(\rho)$ допускает разложение в быстроходящийся ряд по координате ρ , то такое разложение приводит и к сходимости полиномиального представления для $F(K)$. В случае димера $(\text{HF})_2$ это не так. Вычисленные значения функции $A(\rho)$ приведены в [1]. Они хорошо аппроксимируются функцией (табл. 1).

$$\tilde{A}(\rho) = \{\tilde{A}_0(\rho)\} + \{\Delta\tilde{A}(\rho)\} = \left\{ a_0 + \frac{a_1}{\rho^2} \right\} + \left\{ \frac{a_2}{\rho} \right\} \quad (5)$$

с параметрами a_i ($i = 0, 1, 2$), из которой хорошо видно, что при $\rho \rightarrow 0$ (при $\rho = 0$ молекула имеет линейную конфигурацию и конечный барьер к линейности в потенциале $V_0(\rho)$) функция $\tilde{A}(\rho)$ неограниченно возрастает, $\tilde{A}(\rho) \rightarrow \infty$, так что вклад $\tilde{A}(\rho)K^2$, связанный с вращением молекулы и изменением тензора инерции, становится определяющим в уравнении (4).

Потенциальная функция молекулы $V_0(\rho)$ (V_{\min} в обозначениях [1]), «*ab initio*» значения которой приведены в [1], может быть аппроксимирована различными функциями, допускающими решение (4) при $K = 0$ (см., например, [10]). Для нашей цели удобно выбрать эту функцию в виде

$$V_0(\rho) = b_0 + b_1/\rho^2 + b_2 \cdot \rho^2, \quad (6)$$

допускающем решение (4) (совместно с функцией $\tilde{A}_0(\rho)$) при $K \neq 0$ и дающей приблизительно то же качество восстановления «*ab initio*» значений для V_{\min} , что и другие функции $V_0(\rho)$ из [10].

Таблица 1

Значения функции $A(\rho)$ [1] и ее модельных представлений

$$\tilde{A}_0(\rho) = a_0 + a_1 / \rho^2 \text{ и } \tilde{A}(\rho) = \tilde{A}_0(\rho) + a_2 / \rho \text{ (в см}^{-1}\text{)*}$$

ρ (в град.)	$A(\rho)$ [1]	$\tilde{A}_0(\rho)$	$\tilde{A}(\rho)$
0,1	1417673,8	1417673,8	1417672,7
1,0	14319,6	14210,6	14319,2
5,0	604,9	601,3	605,9
10,0	165,2	176,0	166,4
20,0	52,0	69,7	52,8
34,4	26,2	46,2	26,3
50,0	19,2	39,9	18,6
70,0	15,9	37,1	15,0
90,0	14,8	36,0	13,4

* $a_0 = 10,04 \text{ см}^{-1}$, $a_1 = 4,313953 \text{ см}^{-1} \cdot \text{рад}^2$, $a_2 = 2,57077272 \text{ см}^{-1} \cdot \text{рад}$

Модельные представления для вращательной энергии димера $(\text{HF})_2$

Подстановка $V_0(\rho)$ (6) и функции $\tilde{A}_0(\rho)$ из (5) в уравнение (4) (вклад $\Delta\tilde{A}(\rho)K^2$ выносится в возмущение) приводит к решению [9, 11, 13]

$$h(K) = \sqrt{b_2 \mu} (4n + 2 + \sqrt{1 + 4(b_1 + a_1 \cdot K^2)/\mu}) + a_0 K^2. \quad (7)$$

Для определения вращательной энергии молекулы относительно энергии с $K = 0$ удобно использовать функцию

$$G(K) = \tilde{\mu} (\sqrt{1 + \alpha_1 K^2} - 1), \quad (8)$$

в которой

$$\tilde{\mu} = \frac{1}{4} \omega \sqrt{1 + 4b_1/\mu}, \quad \alpha_1 = \frac{4a_1}{\mu + 4b_1}, \quad \omega = 4\sqrt{b_2 \mu}. \quad (9)$$

В этих обозначениях для колебательного состояния $n = 0$ (рассматриваем его вырожденным, содержащим две компоненты $V = 0$ и $V = 1$)

$$h(K) - h(0) = G(K) + a_0 K^2. \quad (10)$$

Так как при $K \gg 1$ асимптотика имеет вид $G^2(K) \sim CK^2$ (C здесь и далее — произвольные константы), то с помощью (10) функцию $F(K)$ для однообразия можно представить в виде

$$F(K) = G(K) + g_2 G^2(K), \quad (11)$$

где g_2 — варьируемый параметр. На рисунке представлено вычисленное поведение функции $F(K)$ (11), в которой использовались два варьируемых параметра, α_1 и g_2 , восстановленных по значениям функций $F(K = 1)$ и $F(K = 2)$ (для параметра $\tilde{\mu}$ использовалось значение $\tilde{\mu} \cong \omega/4$ при $\omega = 160 \text{ см}^{-1}$ [1]).

Функция $G(K)$, определяемая формулой (8), имеет вид производящей функции, введенной в [9, 11] для описания вращательных уровней энергий молекулы H_2O . Разложение этой функции в ряд Тейлора по $\alpha_1 K^2$ дает обычное для $F(K)$ полиномиальное представление типа (1), причем значения параметров C_i этого представления близки к значениям, получаемым из обработки экспериментальных данных. В отличие от H_2O в функции $G(K)$ для димера $(\text{HF})_2$ параметр $\alpha_1 \cong 2,6 > 1$. Это значит, что Тейлоровское представление (1) для $G(K)$ в случае $(\text{HF})_2$ является расходящимся для любых $K \neq 0$. Пренебрегая в $h(K)$ (7) в подкоренном выражении первыми двумя слагаемыми (при $K \neq 0$), для $h(K)$ можно получить приближенное выражение

$$h(K) = C_0 + C_1 |K| + C_2 K^2. \quad (12)$$

Для поправки $\Delta h_1(K)$, связанной с вынесением слагаемого $\tilde{\Delta A}(\rho) K^2$ в возмущение для основного состояния ($n = 0$) можно получить выражение

$$\Delta h_1(K) = \langle \Psi_0 | \Delta A(\rho) K^2 | \Psi_0 \rangle = \alpha_2 \left(\frac{b_2}{\mu} \right)^{1/4} \frac{\Gamma(2S + 1)}{\Gamma\left(2S + \frac{3}{2}\right)} K^2,$$

в котором

$$S = \frac{1}{4} \{-1 + \sqrt{1 + 4(b_1 + a_1 K^2)/\mu}\},$$

а $\Gamma(\dots)$ — гамма-функция. Используя асимптотическое представление для Γ -функции [14] и приближенное представление для $S \cong C_0 + C_1 |K|$, для поправки $\Delta h_1(K)$ можно получить выражение

$$\Delta h_1(K) \cong \frac{C_2 K^2}{(1 + C_3 |K|)^{1/2}}. \quad (13)$$

Учитывая эту добавку к $h(K)$ в формуле (12), функцию $F(K)$ можно представить в виде

$$F(K) = h(K) + \Delta h_1(K) = C_1 |K| + \frac{C_2 K^2}{(1 + C_3 |K|)^{1/2}}. \quad (14)$$

Заметим, что потенциальная функция $\tilde{V}_0(\rho) = b_0 + b_1/\rho + b_2/\rho^2$ также допускает аналитическое представление [10] для $h(K)$ и приводит к другой форме для $G(K)$. Восстановление колебательных частот с функцией $\tilde{V}_0(\rho)$ указанного типа хуже, чем с потенциальной функцией $V_0(\rho)$ (6), поэтому решение $h(K)$, получаемое из (4) с $\tilde{V}_0(\rho)$, в данной статье не рассматривается.

Двумерный случай

Укажем вкратце на возможность рассмотрения сильного колебательно-вращательного взаимодействия в димере (HF)₂ для случая двух колебательных координат. Координата $\rho = (\theta_1 + \theta_2)/2$ определена в [1] в виде полусуммы двух координат θ_1 и θ_2 , связанных с изменением углов связей HF с линией, соединяющей центры тяжести молекул HF. В этих переменных уравнение типа (4) примет вид

$$\left\{ -\mu \frac{\partial^2}{\partial \theta_1^2} - \mu \frac{\partial^2}{\partial \theta_2^2} + V_0(\theta_1, \theta_2) + \tilde{A}(\theta_1, \theta_2) K^2 \right\} \Psi = h(K) \Psi. \quad (15)$$

Потенциальная функция

$$V_0(\theta_1, \theta_2) = b(\theta_1^2 + \theta_2^2)$$

и модельное представление

$$\tilde{A}(\theta_1, \theta_2) = a_0 + \frac{a_1}{\theta_1^2 + \theta_2^2}$$

допускают решение (15) в виде [15]

$$h(K) = \omega(|M(K)| + 1 + 2n_r), \quad (16)$$

в котором $M^2(K) = M^2 + (a_1/\mu) \cdot K^2$ и $M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, а n_r — главное колебательное квантовое число. Для основного состояния $n_r = 0, M = 0$, и из (16) следует

$$h(K) = C_0 + C_1|K| + C_2K^2,$$

что по форме совпадает с (12). Заметим, что представление $V_0(\theta_1, \theta_2)$ является приближенным и предполагает наличие минимума в потенциальной функции молекулы при линейной конфигурации.

Таблица 2

Сравнение качества восстановления (по $\delta F(K) = \max |F^{\text{выч}}(K) - F^{\text{экс}}(K)|$) и предсказания вращательной энергии $F(K)$ молекулы (HF)₂ (для гипотетического $J = 0$) уровня для различных представлений $F(K)$ ($V = 1$, в см⁻¹)

Форма $F(K)$	L	$\delta F(K)$ $M=3,$ $K \leq 3$	Предска- зания $F(4)$ эксп. $F(4) = 386,7$	$\delta F(K)$ $M=4,$ $K \leq 4$	Предска- зания $F(5)$
$F(K) = C_2K^2 + C_4K^4$	2	3,9	339,2	6,2	518,8
$F(K) = C_1 K + C_2K^2$	2	1,4	398,8	3,5	581,1
$F(K) = \frac{C_1K^2}{1 + C_2K^2}$	2	3,4	358,7	5,5	535,8
$F(K) = G + g_2G^2$	2	0,36	388,6	<u>0,5</u>	571,0
$F(K) = C_2K^2 + C_4K^4 + C_6K^6$	3	0,0	604,6	3,1	667,8
$F(K) = C_1 K + C_2K^2 + C_3K^3$	3	0,0	382,5	0,4	560,5
$F(K) = \frac{C_1K^2}{1 + C_2K^2 + C_3K^4}$	3	0,0	515,9	2,4	627,7
$F(K) = \frac{C_1K^2 + C_2K^4}{1 + C_3K^2}$	3	0,0	395,5	1,4	576,4
$F(K) = C_1 K + C_2K^2 / (1 + C_3K)^{1/2}$	3	0,0	385,8	<u>0,1</u>	564,3
$F(K) = G + g_2G^2 + g_3G^3$	3	0,0	393,5	0,4	568,7
$F(K) = G + C_2K^2 / (1 + C_3 K ^{1/2})$	3	0,0	388,1	0,1	565,7

Примечания: L — количество варьируемых параметров, M — количество экспериментальных значений $F(K)$ из [1, 3]. Предсказание $F(K)$ проводилось с параметрами C , полученными из обработки экспериментальных значений $F(0), F(1), \dots, F(K-1)$. Подчеркнуты значения $\delta F(K)$ для лучших двух- и трехпараметрических функций.

Решение обратных задач

Полученные функции $F(K)$ типа (11), (12) и (14) были использованы для подгонки экспериментальных значений $F(K)$, приведенных в [1, 3] (для гипотетического $J = 0$ уровня). Результаты решения обратных задач представлены в табл. 2. Здесь же приведено их сравнение с результатами, полученными при использовании полиномиального представления (1) для $F(K)$ и некоторых дробно-рациональных форм для $F(K)$. Хорошо видно, что неполономиальные представления (11) и (14) для $F(K)$ существенно улучшают качество восстановления и предсказания вращательных энергий молекулы в сравнении со стандартной степенной формой (1) и в сравнении с дробно-рациональными формами $F(K)$.

Следующий этап работы предполагает использование полученных нами функций для $F(K)$ для описания экспериментальных инверсионно-вращательных частот переходов.

1. Bunker P.R., Carrington T.Jr., Gomez P.C. et al. //J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 9. P. 5154–5159.
2. Dyke T.R., Howard B.J., Klempner W. //J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 5. P. 2442–2454.
3. Lafferty W.J., Suenram R.D., Lovas F.J. //J. Mol. Spectr. 1987. V. 123. № 2. P. 434–452.
4. Mills I.M. //J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 3. P. 532–536.
5. Hougen J.T., Ohashi N. //J. Mol. Spectr. 1985. V. 109. № 1. P. 134–165.
6. Samy-Peyret C., Flaud J.M. //Mol. Phys. 1976. V. 32. № 2. P. 523–537.
7. Marshall M.D., McKellar A.R. //J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 7. P. 3716.
8. Стариков В.И., Толмачев В.И., Тютерев В.Г. //Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. № 2. С. 473–476.
9. Тютерев В.Г., Стариков В.И., Толмачев В.И. //Микроволновая спектроскопия и её применение. М.: АН СССР. Научный совет по спектроскопии, 1985. С. 157–183.
10. Стариков В.И., Тютерев В.Г. //Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 1. С. 75–79.
11. Тютерев В.Г., Стариков В.И., Толмачев В.И. //ДАН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 345–349.
12. Hou A.R., Bunker P.R. //J. Mol. Spectr. 1974. V. 52. № 3. P. 439–456.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. 750 с.
14. Справочник по специальным функциям /Под ред. М. Абрамовица и И. Стигана. М.: Наука, 1979. 831 с.
15. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. М.: Мир. 1974. Т. 1. 341 с.

Институт оптики атмосферы СО АН СССР,
Томск

Поступила в редакцию
19 июня 1994 г.

S.V. Korzilov, V.I. Starikov, V.I.G. Tyuterev. **Approximation of K -Dependence of $(\text{HF})_2$ Dimer Rotational Energy.**

In the present work the dependence of rotational energy $F(K)$ of the $(\text{HF})_2$ dimer on rotational quantum number K is investigated. This investigation is based on the simultaneous analysis of large amplitude bending vibration and molecular rotation. The analytical representation for rotational energy $F(K)$, which can be used in the fitting analysis of experimental data and extrapolation on highly excited rotational states are proposed.