

К ПРОБЛЕМЕ СЛУЧАЙНЫХ РЕЗОНАНСОВ ПРИ ОПИСАНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

А. В. Буренин, О. Л. Полянский и С. М. Шапин

Рассматривается новый подход к решению проблемы случайных резонансов при обработке колебательно-вращательных спектров молекул, основанный на изолированном описании каждого колебательного состояния с помощью эффективного вращательного оператора Гамильтона в виде оператора Паде, что позволяет описывать возмущенные случайными резонансами колебательные состояния в едином стиле с невозмущенными. На основе этого подхода для молекулы фосфина PH_3 проведена обработка микроволновых и радиоизмерений частот вращательного спектра в основном и возбужденном $\nu_2=1$ колебательных состояниях совместно с ИК измерениями частот фундаментальной полосы ν_2 .

1. В настоящее время наиболее разработанный подход к описанию колебательно-вращательных спектров молекул заключается в построении эффективных операторов Гамильтона методом операторной теории возмущений (методом контактных преобразований — КП [1]). В частности, для каждого невырожденного изолированного колебательного состояния строится эффективный вращательный оператор в виде конечного отрезка ряда Тейлора по компонентам углового момента J . Все входящие в этот оператор феноменологические константы (которые мы в дальнейшем будем называть спектроскопическими константами) могут быть в принципе выражены через структурные и силовые постоянные молекулы, относящиеся к ее равновесной конфигурации. Однако в силу технических трудностей [1, 2] такая интерпретация пока получена только для квадратичных, квартичных и секстичных спектроскопических констант. Естественно, интерпретация справедлива, если конечный отрезок ряда Тейлора достаточно быстро сходится при $J \sim 1$. Считается, что для изолированных колебательных состояний данное требование выполняется. Однако при обработке экспериментальных данных необходима уже сходимостъ ряда для таких значений момента, которые соответствуют реально наблюдаемым переходам. Это требование существенно более жесткое, и имеются микроволновые экспериментальные данные по вращательным спектрам в изолированных колебательных состояниях, относящиеся к молекулам с малыми моментами инерции, для которых оно не выполняется, причем наибольшие трудности возникают с молекулами класса H_2X . При переходе к неизолированным колебательным состояниям (т. е. при переходе к колебательным состояниям, связанным случайными резонансами) ситуация со сходимостью конечного отрезка ряда Тейлора еще более ухудшается. А именно, часто невозможно построить эффективный вращательный оператор Гамильтона в таком виде даже при $J \sim 1$. Фактически само понятие случайного резонанса связано с расходимостью ряда теории возмущений вследствие случайного (не вытекающего из симметрии) сближения колебательных уровней энергии, полученных в нулевом приближении и связанных между собой взаимодействиями в более высоких порядках теории возмущений. В результате для связанных случайными резонансами колебательных состояний приходится строить колебательно-вращательную энергетическую матрицу и диагонализировать ее затем с помощью численных методов. Преимущества более аналитического подхода к описанию колебательно-вращательных спектров с помощью эффективных вращательных операторов достаточно очевидны, и мы не будем их обсуждать. Отметим только, что работа с колебательно-вращательными

щательными энергетическими матрицами особенно неудобна при обработке высоких возбужденных колебательных состояний, так как при этом становится затруднительным учет всех возможных случайных резонансов в виду резкого нарастания их числа и существенно увеличиваются размерности таких энергетических матриц. Следует также подчеркнуть, что полностью остается в силе проблема, связанная с отказом описания при возрастании значений углового момента аналогично случаю изолированных колебательных состояний.

Недавно авторами был предложен и успешно реализован [3] новый подход к обработке вращательных спектров в изолированных колебательных состояниях для молекул с малыми моментами инерции, который основан на использовании эффективного вращательного оператора Гамильтона в виде бесконечного ряда Тейлора по компонентам углового момента с помощью техники частичного суммирования этого ряда. Конкретно частичная сумма записывается при этом в виде оператора Паде

$$H_{\text{Паде}} = \frac{1}{2} \left(H \frac{1}{1+h} + \frac{1}{1+h} H \right). \quad (1)$$

Здесь операторы H и h имеют форму стандартного оператора Гамильтона в виде конечного отрезка ряда Тейлора и содержат каждый по N феноменологических констант, причем в общем случае операторы H и h не коммутируют. В настоящей статье данная идеология распространена на обработку колебательных состояний, связанных случайными резонансами.

2. Рассмотрим кратко свойства эффективного вращательного Паде оператора Гамильтона (1), которые дают возможность строить на его основе изолированное описание колебательного состояния, возмущенного случайными резонансами. Во-первых, оператор Гамильтона (1) в отличие от традиционного оператора Гамильтона позволяет правильно аппроксимировать вращательное движение не только при малых, но и при больших значениях углового момента. Это наиболее важно именно для возмущенных колебательных состояний, поскольку для них необходимо считать большими значения момента начиная с $J \sim 1$. Во-вторых, как показано авторами на примере описания вращательного спектра в основном колебательном состоянии молекул H_2S [3] и PH_3 , последовательность операторов Паде вида (1) (задаваемая индексом N) достаточно быстро сходится к точному решению.

Эффективность данного подхода к описанию возмущенных колебательных состояний мы продемонстрируем на примере обработки для молекулы фосфина PH_3 микроволновых и радиоизмерений частот вращательного спектра в основном и возбужденном $v_2=1$ колебательных состояниях совместно с ИК измерениями частот фундаментальной полосы v_2 . Хорошо известно [4], что возбужденное колебательное состояние фосфина $v_2=1$ сильно возмущено вследствие взаимодействия Кориолиса с колебательным состоянием $v_4=1$. Следует заметить, что для практического использования Паде оператора Гамильтона необходимо иметь метод решения задачи на его собственные значения и собственные волновые функции. В этой статье применяется метод, ранее описанный нами в [3].

3. Для описания как основного, так и возбужденного $v_2=1$ колебательных состояний с учетом K -удвоения мы будем использовать Паде оператор Гамильтона с оператором H в виде

$$H^{(i)} = B^{(i)} J^2 + (C^{(i)} - B^{(i)}) J_z^2 - D_J^{(i)} J^4 - D_{JK}^{(i)} J^2 J_z^2 - D_K^{(i)} J_z^4 + H_J^{(i)} J^6 + \\ + H_{JJ}^{(i)} J^4 J_z^2 + H_{JKK}^{(i)} J^2 J_z^4 + H_K^{(i)} J_z^6 + \frac{1}{2} \Delta_3^{(i)} (J_+^6 + J_-^6), \quad (2)$$

где J , J_z — операторы полного момента количества движения и его проекции на ось симметрии молекулы; $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$; индекс « i » принимает значение 0 для основного и значение 2 для $v_2=1$ колебательного состояния. Соответственно оператор h имеет следующий вид:

$$h^{(i)} = b^{(i)} J^2 + (c^{(i)} - b^{(i)}) J_z^2 - d_J^{(i)} J^4 - d_{JK}^{(i)} J^2 J_z^2 - d_K^{(i)} J_z^4 + h_J^{(i)} J^6 + h_{JJ}^{(i)} J^4 J_z^2 + \\ + h_{JKK}^{(i)} J^2 J_z^4 + h_K^{(i)} J_z^6 + \frac{1}{2} \delta_3^{(i)} (J_+^6 + J_-^6). \quad (3)$$

Для того чтобы иметь возможность описывать ИК измерения частот фундаментальной полосы ν_2 , необходимо также ввести параметр

$$\nu_2 = E(\nu_2 = 1, J = 0) - E(\nu = 0, J = 0),$$

определяющий разность энергий между рассматриваемыми колебательными состояниями. Таким образом, модель, которая положена в основу обработки, в максимальном варианте включает 41 феноменологический параметр.

В обработке были использованы: 1) измерения частот 75 переходов во вращательном спектре основного колебательного состояния (микроволновые измерения разрешенных [5, 6] и запрещенных [7, 8, 6] электродипольных вращательных переходов и радиоизмерения [9] расщепления вращательных уровней с $|K|=3$ вследствие K -удвоения). Это все известные высокоточные данные о частотах переходов в основном колебательном состоянии; 2) имеющиеся в настоящее время микроволновые измерения 3 электродипольных разрешенных вращательных переходов в возбужденном колебательном состоянии $\nu_2=1$ [10, 11]; 3) ИК измерения частот примерно 170 колебательно-вращательных переходов P -, Q - и R -ветвей между состояниями с $J \leq 11$ фундаментальной полосы ν_2 [5].

Все перечисленные экспериментальные данные были описаны в пределах их ошибок измерения. Алгоритм, примененный для решения обратной спектроскопической задачи, описан в [12]. Полученные наборы феноменологических констант как для основного, так и для возбужденного колебательных состояний приведены в табл. 1. Сразу заметим, что поиск по константам $\Delta_3^{(2)}$ и $\delta_3^{(2)}$ не проводился, так как имеющиеся экспериментальные данные не содержат информации о K -расщеплении в колебательном состоянии $\nu_2=1$. Из сравнения наборов констант в табл. 2 нетрудно видеть, что влияние нежесткости в возбужденном колебательном состоянии $\nu_2=1$ аномально велико по отношению к основному состоянию. Этот естественный результат хорошо согласуется с тем фактом, что в случае использования в обработке экспериментальных дан-

Таблица 1

Феноменологические константы эффективного Паде оператора Гамильтона для основного и возбужденного $\nu_2=1$ колебательных состояний молекулы PH_3

	$\nu = 0$		$\nu_2 = 1$		
B	133 480.12970	(737)	29 743.3792	(481)	МГц см ⁻¹
C	117 489.4253	(143)	992.13234	(160)	
D_J	-3 695.12981	(74135325)	128 128.2695	(203)	МГц
D_{JK}	-3 078.7	(8176)	118 245.88	(633)	
D_K	4 098.87	(9317)	272.586607	(36042469)	
H_J	-2 369.9	(3204)	3 632.61	(13148)	
H_{JK}	2 408.16	(274632)	-286.200	(10133)	кГц
H_{JJK}	12 403.67	(1631194)	-2 007.12	(24217)	
H_{JKK}	-1 774.115	(1982131)	-10 021.89	(161384)	
H_K	-1 774.115	(1982131)	20 478.399	(2269041)	
Δ_3	86.29104	(543)	-1 629.0646	(1697665)	10 ⁻³
b	5.719 00016	(55535968)	-2.160 98146	(28129172)	
c	4.835	(622)	30.58	(103)	
d_J	2.00631	(27342)	1.54231	(18887)	
d_{JK}	-2.40234	(204771)	7.91950	(124835)	10 ⁻⁵
d_K	-8.46811	(1221904)	-15.148541	(1717280)	
h_J	6.632	(4849)	3.6341	(3843)	
h_{JK}	1.835	(961)	6.959	(2885)	
h_{JJK}	-0.1805	(36724)	2.6701	(85165)	10 ⁻¹⁰
h_K	1.721	(4335)	27.517	(9810)	
δ_3	0.034534	(3619)			

Примечание. Все ошибки в этой статье даны в единицах последней значащей цифры и соответствуют среднеквадратичной погрешности.

ных [4] о частотах колебательно-вращательных переходов между состояниями с $J > 11$ фундаментальной полосы ν_2 необходимо включить оптичные члены в числитель и знаменатель оператора Паде, отвечающего за описание возмущенного колебательного состояния $\nu_2=1$.

4. Рассмотрим вопрос об интерпретации феноменологических констант, получающихся в результате предлагаемой нами обработки. В связи с тем что в настоящее время не существует последовательной теории построения эффективных операторов Паде, мы не можем предложить рецепт использования всей информации о структуре и силовом поле молекулы, содержащейся в их константах. Однако частичное использование этой информации может быть проведено путем перехода от констант оператора Паде к спектроскопическим константам. Как было указано нами [3], для основного состояния этот переход осуществляется следующим образом. Сначала проводится разложение $H_{\text{Паде}}$ в ряд Тейлора по компонентам углового момента. Затем с помощью последовательности унитарных преобразований оператор, представленный в виде ряда Тейлора, приводится к редуцированному виду. В результате мы получаем спектроскопические константы этого редуцированного оператора как функции

Таблица 2
Спектроскопические константы молекулы PH_3
для основного колебательного состояния

$\nu_2 = 0$			
D_J	3 938.6 (12)	H_J	533 (65)
D_{JK}	-5 173.18 (24)	H_{JK}	-1 450.0 (25)
D_K	4 240.2 (13)	H_{KK}	1 772 (24)
		H_K	-457 (38)

Таблица 3
Предсказанные частоты
«запрещенных» чисто
вращательных переходов
 Q -ветви $K = \pm 1 \leftarrow \mp 2$
в колебательном состоянии
 $\nu_2 = 1$

J	$\nu_{\text{теор}}, \text{ МГц}$
6	30 910 (17)
7	31 245 (16)
8	31 576 (16)
9	31 894 (17)
10	32 200 (19)
11	32 479 (39)
12	32 144 (794)

констант оператора Паде. В частности, для квадратичных, квартичных и секстичных спектроскопических констант, интерпретация которых в настоящее время известна, имеем

$$\begin{cases} B^{sp} = B, \\ C^{sp} = C, \end{cases} \quad (4)$$

$$\begin{cases} D_J^{sp} = D_J + Bb, \\ D_{JK}^{sp} = D_{JK} + B(c-b) + (C-B)b, \\ D_K^{sp} = D_K + (C-B)(c-b), \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} H_J^{sp} = H_J + Bd_J + D_Jb + Bb^2, \\ H_{JK}^{sp} = H_{JK} + Bd_{JK} + [D_{JK}b + (C-B)d_J + D_J(c-b) + (C-B)b^2 + 2Bb(c-b)], \\ H_{KK}^{sp} = H_{KK} + Bd_K + D_Kb + (C-B)d_{JK} + D_{JK}(c-b) + B(c-b)^2 + \\ + 2(C-B)b(c-b), \\ H_K^{sp} = H_K + (C-B)d_K + D_K(c-b) + (C-B)(c-b)^2, \\ \Delta_3^{sp} = \Delta_3. \end{cases} \quad (6)$$

Спектроскопические константы помечены индексом sp . Индекс 0 для констант Паде оператора Гамильтона опущен. В табл. 2 приведены численные значения квартичных и секстичных спектроскопических констант для основного состояния PH_3 , вычисленные на основе констант оператора Паде из табл. 1. Заметим, что для оценки точности спектроскопических констант принципиальную роль играет матрица коэффициента корреляции констант оператора Паде, которую мы не приводим вследствие ее громоздкости.

Для возмущенного колебательного состояния $v_2=1$ необходимо провести переход к спектроскопическим константам, входящим в традиционное описание с помощью колебательно-вращательной энергетической матрицы [4, 13]. Для этого можно формально диагонализировать энергетическую матрицу с помощью теории возмущений, что дает следующие выражения для констант полученного таким образом ряда Тейлора:

$$\begin{cases} B^T = B - \alpha, \\ C^T = C - \frac{\alpha\beta}{\delta}, \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} D_J^T = D_J - \frac{\alpha(\alpha+\beta)}{\delta}, \\ D_{JK}^T = D_{JK} + \frac{2\alpha(\alpha+\beta)}{\delta} - \frac{\alpha\beta(3\alpha+\beta)}{\delta^2}, \\ D_K^T = D_K - \frac{\alpha(\alpha+\beta)}{\delta} + \frac{\alpha\beta(3\alpha+\beta)}{\delta^2}, \end{cases} \quad (8)$$

$$\begin{cases} H_J^T = -H_K^T = -\frac{2\alpha^3}{\delta^2} - \frac{\alpha\beta}{\delta^2}(3\alpha+\beta), \\ H_{JK}^T = -H_{KK}^T = -3H_J. \end{cases} \quad (9)$$

Все обозначения констант, входящих в энергетическую матрицу, соответствуют обозначениям, принятым в [13]. Сравнение соотношений типа (4)–(6) с соотношениями типа (7)–(9) и позволяет получать искомые связи.

Следует подчеркнуть, что мощность предлагаемой модели обработки позволила впервые провести корректную совместную обработку микроволновых и ИК данных для молекулы PH_3 , что привело к повышению точности определения модельных констант. Особенно наглядно это видно на примере константы v_2 -точность определения которой по сравнению с [4] возросла более чем на порядок. Использование полученной информации позволяет, в частности, провести достаточно хорошее предсказание частот «запрещенных» чисто вращательных переходов в колебательном состоянии $v_2=1$. В табл. 3 приведены результаты такого предсказания для Q -ветви $K=\pm 1 \leftarrow \mp 2$.

5. В связи с отсутствием последовательной теории построения эффективных Паде операторов Гамильтона нет однозначности в выборе их вида. В настоящей статье, а также в [3] мы использовали Паде операторы Гамильтона с операторами H и h в форме

$$H = \sum_{n=1}^k H_n, \quad h = \sum_{n=1}^k h_n, \quad (10)$$

где член с индексом n включает произведения компонент углового момента суммарной степени $2n$. Это приводит к следующему асимптотическому поведению $H_{\text{Паде}}$:

$$\lim_{J \rightarrow 0} H_{\text{Паде}} = 0, \quad \lim_{J \rightarrow \infty} H_{\text{Паде}} = \text{const.} \quad (11)$$

Однако если выбрать операторы H и h в форме

$$H = -E + \sum_{n=1}^{k-1} H_n, \quad h = \sum_{n=1}^k h_n, \quad (12)$$

то происходящее при этом сокращение числа феноменологических констант оператора Паде, на наш взгляд, не должно существенно ухудшить описание, и, кроме того, более естественным становится асимптотическое поведение $H_{\text{Паде}}$

$$\lim_{J \rightarrow 0} H_{\text{Паде}} = -E, \quad \lim_{J \rightarrow \infty} H_{\text{Паде}} = 0. \quad (13)$$

Более детально этот вопрос будет рассматриваться нами в дальнейшем.

В заключение мы хотели бы подчеркнуть, что хотя все изложенное в этой статье касается описания только невырожденных колебательных состояний,

предлагаемая идеология легко распространяется и на описание вырожденных состояний. При этом построение операторов H и h для эффективного Паде оператора Гамильтона удобно проводить методами теории симметрии.

Литература

- [1] G. Amat, H. H. Nielsen, G. Tarrago. Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules. Ed. by M. Dekker, N. Y., 1971.
- [2] M. R. Aliev, J. K. G. Watson. J. Mol. Spectr., 61, 29, 1976.
- [3] А. В. Буренин, О. Л. Полянский, С. М. Шапин. Опт. и спектр., 53, 666, 1982.
- [4] P. K. L. Yin, K. Narahari Rao. J. Mol. Spectr., 51, 199, 1974.
- [5] P. Helminger, W. Gordy. Phys. Rev., 188, 100, 1969.
- [6] S. P. Belov, A. V. Burenin, L. I. Gerstein, A. F. Крупнов, V. N. Markov, A. V. Maslovsky, S. M. Shapin. J. Mol. Spectr., 86, 184, 1981.
- [7] F. Y. Chu, T. Oka. J. Mol. Phys., 60, 4612, 1974.
- [8] D. A. Helms, W. Gordy. J. Mol. Spectr., 66, 206, 1977.
- [9] P. B. Davies, R. M. Neumann, S. C. Wofsy, W. Klemperer. J. Chem. Phys., 55, 3564, 1971.
- [10] Б. А. Андреев, С. Н. Белов, А. В. Буренин, Л. И. Герштейн, А. Ф. Крупнов, А. В. Масловский, С. М. Шапин. Опт. и спектр., 44, 620, 1978.
- [11] А. Ф. Крупнов, А. А. Мельников, В. А. Скворцов. Опт. и спектр., 46, 1024, 1979.
- [12] А. В. Буренин, А. Ф. Крупнов, А. Б. Ягнетинский. Изв. вузов СССР, Радиофизика, № 17, 1136, 1974; A. F. Krupnov, A. V. Burenin. In: Molecular Spectroscopy. Modern Research, v. 2. Ed. by K. Narahari Rao, Acad. Press, 1976.
- [13] K. Sarka, D. Proušek, K. Narahari Rao. J. Mol. Spectr., 37, 1, 1971.

Поступило в Редакцию 16 июня 1981 г.