

А.Д. Быков, С.С. Воронина

## Моделирование высоковозбужденных КВ-состояний трехатомных молекул типа $XY_2(C_{2v})$

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 8.09.2004 г.

Рассматриваются модельные задачи для высоковозбужденных колебательно-вращательных состояний трехатомных молекул, таких как  $H_2O$ ,  $CH_2$ ,  $NH_2$  или молекулярный ион водорода  $H_3^+$ . Модельный подход обосновывается итерационным способом вычислений. Основная идея состоит в последовательном улучшении «пробных» волновых функций, получаемых как собственная функция некоторого «редуцированного» гамильтониана, описывающего определенный тип движения: валентные или изгибные колебания, вращение молекулы.

### Введение

Необходимость разработки простых моделей для описания колебательно-вращательного (КВ) энергетического спектра трехатомных молекул, подобных  $H_2O$ ,  $H_2S$  или  $H_3^+$ , обусловлена тем, что имеющиеся в настоящее время методы вычислений — вариационный [1] и метод возмущений [2] — эффективных гамильтонианов, сталкиваются со значительными трудностями в приложении к высоковозбужденным состояниям. Прямой вариационный метод не имеет принципиальных ограничений, которые могли бы препятствовать его применению к высоковозбужденным состояниям, и в этом состоит его преимущество перед другими методами. Однако получаемая в результате информация носит численный характер, что создает определенные трудности при ее анализе. Например, в [3] были проведены вычисления уровней энергии и волновых функций для высоких КВ-состояний  $H_2O$  вблизи диссоционного предела, эти последние анализировались визуально, что, конечно, указывает на значительную сложность интерпретации таких численных данных.

В свою очередь, метод эффективных гамильтонианов, имеющий значительные преимущества в простоте вычислений и интерпретации результатов, ограничен условием малости возмущений и его использование для высоковозбужденных состояний требует определенной модификации, в частности улучшения начального приближения или использования методов суммирования расходящихся рядов.

Как известно, для трехатомных молекул определенного вида, например для молекул, подобных  $H_2O$ ,  $H_2S$ , простые, точно решаемые модели, например осцилляторы Морзе или Пешля—Теллера, хорошо описывают качественно (а в некоторых случаях и количественно) трансформацию колебательного или колебательно-вращательного энерге-

тического спектров при переходе от нижних к высоковозбужденным состояниям. Такие модели используются, например, для обоснования метода локальных мод [4], четырехуровневой кластеризации [5] или объяснения явления «монодромии» [6]. Вместе с тем весьма желательно уточнение этих моделей для того, чтобы они могли учитывать достаточно точно колебательно-вращательное взаимодействие в высоких состояниях.

В самосогласованной процедуре решения уравнения Шредингера, предложенной ранее Макаревичем [7], были использованы точно решаемые одномерные модели, что позволило провести качественный анализ изгибно-вращательных состояний молекулы  $H_2O$ . В данной работе идея самосогласованных вычислений и точно решаемые задачи — осцилляторы Кратцера и Пешля—Теллера, применяются для построения простых моделей, описывающих энергетический спектр трехатомных молекул. В отличие от [7, 8] задача рассматривается в полном объеме, т.е. учитываются все три типа колебаний (валентные симметричное и асимметричное, изгибное) и вращение молекулы. Следует отметить также работу [9], в которой предложены новые точно решаемые модели для описания колебательных состояний трехатомных молекул.

### 1. Гамильтониан молекулы в естественных координатах

Гамильтониан трехатомной молекулы в естественных координатах имеет в вид [1]:

$$H = T_S + T_{RB} + T_C + T_M + U(\rho_1, \rho_2, z). \quad (1)$$

Оператор  $T_S$  представляет собой кинетическую энергию, связанную с «валентными» колебаниями:

$$T_S = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + 2b_0 z p_1 p_2. \quad (2)$$

Изгибно-вращательная часть кинетической энергии представляется в виде

$$T_{RB} = b_{\pm}(\rho_1\rho_2)[p_z(1-z^2)p_z + a(z)J_z^2 + b(z)J_x^2 + cJ_y^2]. \quad (3)$$

Оператор

$$T_C = \frac{1}{2}b_{\pm}(\rho_1\rho_2)\{(1-z^2)^{1/2}, p_z\}J_y - \frac{1}{2}b_{\pm}(\rho_1\rho_2)(1-z^2)^{-1/2}\{J_x, J_z\} \quad (4)$$

обусловлен кориолисовым взаимодействием. Оператор

$$T_M = b_{12}(\rho_1\rho_2)\left[\frac{1}{2}\{z, \hat{p}_z(z^2-1)p_z\} + a(z)J_z^2 - b(z)J_x^2 + czJ_y^2\right] + G\{1-z^2, p_z\} - (1-z^2)^{1/2}GJ_y. \quad (5)$$

Здесь

$$b_{\pm}(\rho_1\rho_2) = \frac{b_1}{\rho_1} \pm \frac{b_2}{\rho_2}, \quad (6)$$

$$b_{12}(\rho_1\rho_2) = \frac{2b_0}{\rho_1\rho_2}; \quad (7)$$

$$G = b_0(\rho_2^{-1}p_1 + \rho_1^{-1}p_2); \quad (8)$$

$$a(z) = \frac{1}{2(1+z)}; \quad b(z) = \frac{1}{2(1-z)}; \quad c = \frac{1}{4}; \quad (9)$$

$$b_i = \frac{h}{8\pi^2 c \mu_i r_e^2}; \quad \frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{M}; \quad b_0 = \frac{h}{8\pi^2 c M r_e^2}; \quad (10)$$

$$p_i = -i\partial/\partial\rho_i, \quad p_z = -i\partial/\partial z, \quad \rho_i = r_i/r_e, \quad z = \cos\theta \quad (0 \leq \rho_i \leq \infty, \quad -1 \leq z \leq 1)$$

— безразмерные колебательные координаты;  $r_i$  — длина  $i$ -й связи ( $i = 1, 2$ ),  $r_e$  — ее равновесное значение;  $\theta$  — угол между связями;  $\{A, B\} = AB + BA$  — антикоммутатор;  $U(\rho_1, \rho_2, z)$  — функция потенциальной энергии. Фиксированная в молекуле система координат выбрана следующим образом: центр помещен в центр масс, ось  $y$  перпендикулярна плоскости молекулы (плоскость  $xz$ ), ось  $x$  направлена по биссектрисе угла  $\theta$ .

## 2. Определение КВ-волновых функций и уровней энергии методом самосогласованных вычислений

Предположим, что колебательно-вращательные волновые функции могут быть представлены в виде произведения трех функций

$$\Psi_{Ivr}(\rho, z, \Omega) = \phi_I^{[vr]}(\rho)\phi_v^{[Ir]}(z)\chi_r^{[Iv]}(\Omega), \quad (11)$$

каждая из которых зависит от одного типа координат, вращательных  $\Omega = \{\alpha, \beta, \gamma\}$ , колебательных  $\rho = \{\rho_1, \rho_2\}$  — валентных или  $z$  — изгибной. Квантовые числа в (11) определяют исходя из конкретной процедуры вычислений, которая заключается в следующем.

Волновые функции  $\Psi_{Ivr}(\rho, z, \Omega)$  должны удовлетворять уравнению Шредингера:

$$H\phi_I^{[vr]}(\rho)\phi_v^{[Ir]}(z)\chi_r^{[Iv]}(\Omega) = E_{Ivr}\phi_I^{[vr]}(\rho)\phi_v^{[Ir]}(z)\chi_r^{[Iv]}(\Omega). \quad (12)$$

Соотношение (12) позволяет получить три уравнения, которые определяют  $\phi_I^{[vr]}(\rho)$ ,  $\phi_v^{[Ir]}(z)$ ,  $\chi_r^{[Iv]}(\Omega)$ . Умножая (12) на любые две функции из произведения (11) и интегрируя по соответствующим переменным, получим три уравнения:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_S^{[vr]}\phi_I^{[vr]}(\rho) &= E_I^{[vr]}\phi_I^{[vr]}(\rho), \\ \tilde{H}_B^{[Ir]}\phi_v^{[Ir]}(z) &= E_v^{[Ir]}\phi_v^{[Ir]}(z), \\ \tilde{H}_R^{[Iv]}\chi_r^{[Iv]}(\Omega) &= E_r^{[Iv]}\chi_r^{[Iv]}(\Omega), \end{aligned} \quad (13)$$

где «эфффективные» операторы  $\tilde{H}_S^{[vr]}$ ,  $\tilde{H}_B^{[Ir]}$ ,  $\tilde{H}_R^{[Iv]}$  определяются как средние значения полного гамильтониана:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_S^{[vr]} &= \langle \phi_v^{[Ir]}\chi_r^{[Iv]} | H | \phi_v^{[Ir]}\chi_r^{[Iv]} \rangle, \\ \tilde{H}_B^{[Ir]} &= \langle \phi_I^{[vr]}\chi_r^{[Iv]} | H | \phi_I^{[vr]}\chi_r^{[Iv]} \rangle, \\ \tilde{H}_R^{[Iv]} &= \langle \phi_I^{[vr]}\phi_v^{[Ir]} | H | \phi_I^{[vr]}\phi_v^{[Ir]} \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Решение системы уравнений (13) будем проводить итерационно. На первом шаге для определения эфффективных операторов используются функции некоторого нулевого приближения, вычисляются матричные элементы в (14) и с помощью уравнения (13) определяется новое приближение  $\phi_I^{[vr]}(\rho)$ ,  $\phi_v^{[Ir]}(z)$ ,  $\chi_r^{[Iv]}(\Omega)$ , применяя которое находят «новые» эфффективные операторы и т.д. Процедура повторяется до тех пор, пока разности уровней энергии

$$E_I^{[vr]} - E_v^{[Ir]}, \quad E_I^{[vr]} - E_r^{[Iv]}, \quad E_v^{[Ir]} - E_r^{[Iv]}, \quad (15)$$

получаемых при решении трех уравнений (13) на собственные значения, не станут достаточно малыми.

Сходимость итерационного процесса зависит от многих факторов, в частности от возможности представления волновой функции для заданного КВ-состояния в виде произведения трех функций. Отметим, что, как было показано в [7], процедура самосогласования сходится для высоковозбужденных изгибно-вращательных состояний молекул типа воды.

Операторы, определяемые соотношениями (14), зависят от всех квантовых чисел функций начального приближения. Например, гамильтониан  $\tilde{H}_S^{[vr]}$  зависит, естественно, от квантовых чисел  $v$  и  $r$  ( $r \equiv JK_aK_c$ ), но также и от квантового числа  $I$  ( $I \equiv nm\sigma$ ,  $\sigma = \pm 1$  — квантовые числа модели локальных мод). Таким образом, в процессе вычислений необходимо, выбрав определенное КВ-состояние молекулы (т.е. набор квантовых чисел  $Ivr$ ), вычислить необходимые матричные элементы и решить задачу на собственные значения с оператором  $\tilde{H}_S^{[vr]}$ .

Предлагаемый здесь способ вычислений КВ-уровней энергии является обобщением метода самосогласованных вычислений изгибно-вращательных состояний трехатомных молекул [7, 8] для полной КВ-задачи для трехатомных молекул. Необходимо подчеркнуть, что метод не является точным, более того, волновые функции (11) являются взаимно ортогональными только для состояний, соответствующих различным значениям квантового числа углового момента или разной симметрии. Для состояний одной симметрии они не ортогональны, однако их можно при необходимости ортогонализировать, используя стандартную процедуру Грама—Шмидта. Существенно, что метод позволяет построить простые модели для описания КВ-волновых функций и уровней энергии.

Предположим теперь, что две из волновых функций (11), например  $\phi_I^{[vr]}(\rho)$  и  $\phi_v^{[lr]}(z)$ , известны. В этом случае третья функция  $\chi_r^{[lv]}(\Omega)$  (и энергетический уровень) определяется из третьего уравнения (14). Если волновые функции  $\phi_I^{[vr]}(\rho)$ ,  $\phi_v^{[lr]}(z)$  вычисляются как приближенные решения первых двух уравнений (14), например в виде модельных задач, учитывающих вращение молекулы, то они зависят от набора некоторых параметров, обусловленных КВ-взаимодействием в молекуле. Следовательно, и «эффективный» гамильтониан  $\tilde{H}_R^{[lr]}$  должен зависеть от этих же параметров. Очевидно, что такой прием, прямо следующий из процедуры самосогласования, позволяет построить достаточно сложные модели для вычисления вращательных уровней энергии. Если исходные модельные функции  $\phi_I^{[vr]}(\rho)$  и  $\phi_v^{[lr]}(z)$  выбраны более или менее реалистичными, то такой подход может дать и достаточно точные расчетные уровни энергии.

### 3. Модели для описания колебательно-вращательных состояний трехатомных молекул

Рассмотрим эффективные операторы (14) более подробно. Как следует из соотношений (1)–(10), они представляются в виде

$$\tilde{H}_S^{[vr]} = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + 2b_0 p_1 p_2 \langle z \rangle_v + \langle U(\rho_1, \rho_2, z) \rangle_v + \langle T_{RB} \rangle_{vr} + \langle T_C \rangle_{vr} + \langle T_M \rangle_{vr}, \quad (16)$$

$$\tilde{H}_B^{[lr]} = \langle b_+(\rho_1 \rho_2) \rangle_{lr} \left[ p_z (1 - z^2) p_z + a(z) \langle J_z^2 \rangle_r + b(z) \langle J_x^2 \rangle_r + c \langle J_y^2 \rangle_r \right] + \langle U(\rho_1, \rho_2, z) \rangle_{lr} + \langle T_S \rangle_{lr} + \langle T_C \rangle_{lr} + \langle T_M \rangle_{lr}, \quad (17)$$

$$\tilde{H}_R^{[lv]} = \langle b_-(\rho_1 \rho_2) \rangle_l \left[ \langle p_z (1 - z^2) p_z \rangle_v + \langle a(z) \rangle_v \langle J_z^2 \rangle_v + \langle b(z) \rangle_v \langle J_x^2 \rangle_v + \langle c \rangle_v \langle J_y^2 \rangle_v \right] + \langle T_S \rangle_{lv} + \langle T_C \rangle_{lv} + \langle T_M \rangle_{lv} + \langle U(\rho_1, \rho_2, z) \rangle_{lv}. \quad (18)$$

В соотношениях (16)–(18) выделены некоторая главная часть и добавки, обусловленные взаимодействием различных типов движения.

а) Рассмотрим сначала оператор  $\tilde{H}_S^{[vr]}$ , описывающий валентные колебания. Очевидно, что его можно представить в виде

$$\tilde{H}_S^{[vr]} = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + 2b_0 p_1 p_2 \langle z \rangle_v + \langle U(\rho_1, \rho_2, z) \rangle_v + b_+(\rho_1 \rho_2) A_S(v, r) + b_-(\rho_1 \rho_2) B_S(v, r) + b_{12}(\rho_1 \rho_2) C_S(v, r) + G D_S(v, r), \quad (19)$$

где оператор  $G$  задан соотношением (8) и

$$A_S(v, r) = \langle p_z (1 - z^2) p_z \rangle_v + \langle a(z) \rangle_v \langle J_z^2 \rangle_r + \langle b(z) \rangle_v \langle J_x^2 \rangle_r + c \langle J_y^2 \rangle_r; \quad (20)$$

$$B_S(v, r) = \frac{1}{2} \langle \{ (1 - z^2)^2, p_z \} \rangle_v \langle J_y \rangle_r - \frac{1}{2} \langle (1 - z^2)^2 \rangle_v \langle \{ J_x, J_y \} \rangle_r; \quad (21)$$

$$C_S(v, r) = \frac{1}{2} \langle \{ z, p_z (z^2 - 1) p_z \} \rangle_v + \langle a(z) \rangle_v \langle J_z^2 \rangle_r - \langle b(z) \rangle_v \langle J_x^2 \rangle_r + c \langle z \rangle_v \langle J_y^2 \rangle_r; \quad (22)$$

$$D_S(v, r) = \langle \{ (1 - z^2), p_z \} \rangle_v - \langle (1 - z^2)^2 \rangle_v \langle J_y \rangle_r. \quad (23)$$

Данный гамильтониан можно разделить на две части, в первую часть войдут первые четыре слагаемых (19), определяющих основную часть энергии валентных колебаний, оставшиеся операторы определяют некоторый псевдопотенциал — поправку, вызванную взаимодействием валентных колебаний с изгибным колебанием и вращением молекулы.

Первое слагаемое в (20) представляет  $v$ -зависимую константу, последующие члены в этом выражении есть функции вращательных квантовых чисел. Слагаемое  $b_+(\rho_1 \rho_2) A_S(v, r)$  представляет собой, очевидно,  $v$ - и  $j$ -зависимый центробежный барьер на кривой потенциальной энергии колебания отдельной связи (см. также [8]). Это слагаемое аналогично центробежному барьеру на кривой эффективного потенциала двухатомных молекул.

Следующий член  $b_-(\rho_1 \rho_2) B_S(v, r)$  в (19) определяет кориолисово взаимодействие валентных колебаний и вращения относительно оси  $y$  молекулярной системы координат. Можно видеть, что это слагаемое эффективного гамильтониана, являясь антисимметричным относительно перестановки одинаковых атомов, дает вклад только во втором порядке и в первом приближении им можно пренебречь [12].

Остальные слагаемые эффективного гамильтониана (19) связаны с поправками, обусловленными смещениями «центрального» атома при колебаниях. В случае, когда  $M \gg m_1, m_2$ , они малы и ими также можно пренебречь.

Для оценки порядка величин  $A_S(v, r)$  воспользуемся простейшим приближением симметричного волчка. Получим

$$A_S(v, r) = \langle p_z(1-z^2)p_z \rangle_v + \langle a(z) - \frac{b(z)+c}{2} \rangle_v \langle J_z^2 \rangle_r + \langle \frac{b(z)+c}{2} \rangle_v \langle J_x^2 \rangle_r + \langle \frac{b(z)-c}{2} \rangle_v \langle J_{xy}^2 \rangle_r, \quad (24)$$

где  $J_{xy}^2 = J_x^2 - J_y^2$  и

$$\langle J_z^2 \rangle_r = k^2, \quad \langle J^2 \rangle_r = j(j+1);$$

$$b_0 \langle a(z) \rangle_v \approx A_{0v0}, \quad b_0 \langle b(z) \rangle_v \approx B_{0v0}. \quad (25)$$

Таким образом, «главная» часть центробежной добавки к валентной части потенциала имеет вид

$$\frac{1}{\rho_i^2} (A_{0v0} k^2 + B_{0v0} j(j+1)). \quad (26)$$

Поскольку для легких молекул типа воды вращательная постоянная, соответствующая наименьшему моменту инерции, быстро возрастает с ростом квантового числа  $v$ , достигая значений порядка  $10^3 \text{ см}^{-1}$  [10], то это слагаемое необходимо учитывать уже в первом приближении.

При определении собственных значений и собственных функций валентного гамильтониана (19) удобно использовать модельный потенциал Кратцера для отдельной связи

$$U_K(\rho) = E_d(1-\rho^{-1})^2, \quad (27)$$

где  $E_d$  — энергия диссоциации, учитывается также и центробежная часть псевдопотенциала. Уровни энергии в нулевом приближении определяются формулой

$$E_n^K = \frac{E_d}{b_e} \left[ 1 - \frac{d^2}{\{n+1/2 + \sqrt{d^2 + A_S(v, r) + 1/4}\}^2} \right]. \quad (28)$$

Полная энергия определяется как сумма  $E_n^K + E_m^K$ . Волновая функция имеет вид

$$S_n(\tilde{r}) = N_n \tilde{r}^j e^{-\frac{\tilde{r}}{2} L_n^{(2j+1)}(\tilde{r})}, \quad (29)$$

где

$$\tilde{r} = \rho \frac{2d}{n + A_S(v, r) + 1}, \quad (30)$$

$$d^2 = E_d / b_e; \quad (31)$$

$$j = \sqrt{d^2 + A_S(v, r) + 1/4} - 1/2 \quad (32)$$

и  $L_n^{(\omega)}(x)$  — присоединенные полиномы Лежандра. Волновая функция определяется в виде симметризованного произведения функций (29).

Таким образом, формула (28) определяет простую модель для КВ-энергетического спектра трехатомной молекулы. Существенно, что энергия зависит от вращательных квантовых чисел и квантового числа изгибного колебания. Величины, определяющие модель, можно представить в виде разложений

$$A_S(v, r) = e_v + a_k K_a^2 + a_j J(J+1) + \dots$$

и определять параметры  $e_v, a_k, a_j, \dots$  подгонкой к экспериментальным уровням энергии. Формулы (28)–(32) можно легко уточнить, включая в рассмотрение и другие слагаемые гамильтониана  $\tilde{H}_S^{[vr]}$ , например  $b_-(\rho_1 \rho_2) B_S(v, r)$ , а также используя двухуровневое приближение для учета расщепления локальных пар состояний. Расчеты с использованием описанной выше модели будут представлены в последующих статьях.

Из формул (26) и (28) следует, что энергия валентных колебаний при достаточно сильном возбуждении может меняться значительно, поскольку, как уже указывалось выше, величины  $A_S(v, r)$  могут сильно возрастать при возбуждении изгибного колебания. Волновые функции (29) также сильно деформируются при возбуждении изгибного колебания, что обусловлено зависимостью  $\tilde{r}$  и  $j$  от  $A_S(v, r)$ .

б) Рассмотрим теперь «эффективный» гамильтониан  $\tilde{H}_B^{[lr]}$ , описывающий изгибные колебательные состояния. Из формул (14) следует

$$\begin{aligned} \tilde{H}_B^{[lr]} = & \langle b_+(\rho_1 \rho_2) \rangle_l [p_z(1-z^2)p_z + \\ & + a(z) \langle J_z^2 \rangle_r + b(z) \langle J_x^2 \rangle_r + c \langle J_y^2 \rangle_r] + \\ & + \langle U(\rho_1, \rho_2, z) \rangle_l + \{(1-z^2)^{-\frac{1}{2}}, p_z\} A_B(I, r) + \\ & + (1-z^2)^{-\frac{1}{2}} B_B(I, r) + \frac{1}{2} \{z, p_z(z^2-1)p_z\} \langle b_{12}(\rho_1 \rho_2) \rangle_l + \\ & + a(z) C_B(I, r) - b(z) D_B(I, r) + c z E_B(I, r) + \\ & + \{1-z^2, p_z\} F_B(I, r) + (1-z^2)^{\frac{1}{2}} L_B(I, r) + \\ & + \langle p_1^2 \rangle_l + \langle p_2^2 \rangle_l + 2b_0 \langle z \rangle_v \langle p_1 p_2 \rangle_l, \end{aligned} \quad (33)$$

где

$$A_B(I, r) = \frac{1}{2} \langle b_-(\rho_1 \rho_2) \rangle_l \langle J_y \rangle_r; \quad (34)$$

$$B_B(I, r) = -\frac{1}{2} \langle b_-(\rho_1 \rho_2) \rangle_l \langle \{J_x, J_z\} \rangle_r; \quad (35)$$

$$C_B(I, r) = \langle b_{12}(\rho_1 \rho_2) \rangle_l \langle J_z^2 \rangle_r; \quad (36)$$

$$D_B(I, r) = \langle b_{12}(\rho_1 \rho_2) \rangle_l \langle J_x^2 \rangle_r; \quad (37)$$

$$E_B(I, r) = \langle b_{12}(\rho_1 \rho_2) \rangle_l \langle J_y^2 \rangle_r; \quad (38)$$

$$F_B(I) = b_0 \langle (\rho_2^{-1} p_1 + \rho_1^{-1} p_2) \rangle_l; \quad (39)$$

$$L_B(I, r) = -b_0 \langle (\rho_2^{-1} p_1 + \rho_1^{-1} p_2) \rangle_l \langle J_y \rangle_r. \quad (40)$$

В операторе (33) можно выделить две части:

$$\tilde{H}_B^{[lr]} = FB(I) \tilde{H}_{PT}^{[lr]} + \Delta \tilde{H}_B^{[lr]}, \quad (41)$$

где  $FB(I) = \langle b_+(\rho_1 \rho_2) \rangle_l$ . Первое слагаемое  $FB(I) \tilde{H}_{PT}^{[lr]}$  представляет собой основную часть энергии, а второе —  $\Delta \tilde{H}_B^{[lr]}$  — можно считать малой добавкой и в первом приближении не учитывать.

Проведем далее ряд очевидных преобразований оператора  $\tilde{H}_{PT}^{[I,r]}$ :

$$\tilde{H}_{PT}^{[I,r]} = \langle b_+(\rho_1\rho_2) \rangle_I \left[ p_z(1-z^2)p_z + \left( a(z) - \frac{b(z)+c}{2} \right) \langle J_z^2 \rangle_r + \right. \\ \left. + \left( \frac{b(z)+c}{2} \right) \langle J_y^2 \rangle_r + \left( \frac{b(z)-c}{2} \right) \langle J_x^2 - J_y^2 \rangle_r \right]. \quad (42)$$

Введя в гамильтониан модельную потенциальную функцию Пешля–Теллера

$$U_{PT}(z) = \frac{\beta_0^2}{2(1+z)} + \frac{\alpha_0^2}{2(1-z)} \quad (43)$$

с параметрами  $\alpha_0^2$  и  $\beta_0^2$ , подбираемыми так, чтобы наилучшим образом описывать колебательную энергию изгибных состояний, получим:

$$\tilde{H}_{PT}^{[I,r]} = p_z(1-z^2)p_z + \frac{\beta^2(I,r)}{2(1+z)} + \frac{\alpha^2(I,r)}{2(1-z)} + c \langle J_y^2 \rangle_r, \quad (44)$$

где

$$\alpha(I,r) = \left\{ \alpha_0^2 + \left[ 1 - \frac{\langle b_{12}(\rho_1\rho_2) \rangle_I}{\langle b_+(\rho_1\rho_2) \rangle_I} \right] \langle J_x^2 \rangle_r \right\}^{1/2}; \quad (45)$$

$$\beta(I,r) = \left\{ \beta_0^2 + \left[ 1 + \frac{\langle b_{12}(\rho_1\rho_2) \rangle_I}{\langle b_+(\rho_1\rho_2) \rangle_I} \right] \langle J_z^2 \rangle_r \right\}^{1/2}. \quad (46)$$

В соответствии со сказанным выше в операторе  $\Delta\tilde{H}_B^{[I,r]}$  также вычитается модельный потенциал (41). Уравнение Шредингера с данным эффективным оператором имеет точное решение в виде

$$E_v(I,r) = \langle b_+(\rho_1\rho_2) \rangle_I \left\{ \left[ v + \frac{\alpha(I,r) + \beta(I,r)}{2} \right] \times \right. \\ \left. \times \left[ v + \frac{\alpha(I,r) + \beta(I,r)}{2} + 1 \right] + c \langle J_y^2 \rangle_r \right\}. \quad (47)$$

Волновая функция эффективного оператора:

$$\varphi_v^{[\alpha(I,r),\beta(I,r)]} = N_V(1-z)^{\frac{\alpha(I,r)}{2}}(1+z)^{\frac{\beta(I,r)}{2}} P_v^{(\alpha(I,r),\beta(I,r))}(z), \quad (48)$$

где  $P_v^{[\alpha,\beta]}(z)$  – полиномы Якоби.

Таким образом, в нулевом приближении энергия изгибных состояний определяется простой формулой (47), в которой параметры (45) и (46) зависят также от вращательных квантовых чисел и квантовых чисел валентных колебаний. Это означает, что в (47) учитывается влияние вращения и валентных колебаний и наблюдается определенный сдвиг энергии относительно уровней в простой модели изгибного колебания. Волновая функция (46) также зависит от квантовых чисел  $I$  и  $r$ , и, следовательно, она «искажается» взаимодействиями с «валентными» колебаниями и вращением молекулы. Такая модель является более гибкой и, очевидно, более точной, чем формулы, полученные Макаровичем [7].

в) Эффективный гамильтониан, определяющий вращательную часть полной волновой функции, можно представить в виде

$$\tilde{H}_R^{[I,v]} = A_R(I,v)J_z^2 + B_R(I,v)J_x^2 + C_R(I,v)J_y^2 + \\ + D_R(I,v)J_y + E_R(I,v)\{J_x, J_z\} + F_R(I,v), \quad (49)$$

где

$$A_R(I,v) = \langle b_+(\rho_1\rho_2) \rangle_I \langle a(z) \rangle_v + \\ + \langle b_{12}(\rho_1\rho_2) \rangle_I \langle a(z) \rangle_v;$$

$$B_R(I,v) = [\langle b_+(\rho_1\rho_2) \rangle_I - \langle b_{12}(\rho_1\rho_2) \rangle_I] \langle b(z) \rangle_v;$$

$$C_R(I,v) = c[\langle b_+(\rho_1\rho_2) \rangle_I + \langle b_{12}(\rho_1\rho_2) \rangle_I \langle z \rangle_v];$$

$$D_R(I,v) = \frac{1}{2} \langle b_-(\rho_1\rho_2) \rangle_I \langle \{ (1-z^2)^{1/2}, p_z \} \rangle_v - \\ - \langle G \rangle_I \langle (1-z^2)^{1/2} \rangle_v;$$

$$E_R(I) = -\frac{1}{2} \langle b_-(\rho_1\rho_2) \rangle_I;$$

$$F_R(I,v) = \langle p_1^2 + p_2^2 \rangle_I + 2b_0 \langle p_1 p_2 \rangle_I \langle z \rangle_v +$$

$$+ \langle b_+(\rho_1\rho_2) \rangle_I \langle p_z(1-z^2)p_z \rangle_v +$$

$$+ \frac{1}{2} \langle b_{12}(\rho_1\rho_2) \rangle_I \langle \{ z, p_z(z^2-1)p_z \} \rangle_v +$$

$$+ \langle G \rangle_I \langle \{ 1-z^2, p_z \} \rangle.$$

Очевидно, что главную часть оператора  $\tilde{H}_R^{[I,v]}$ , определяющую большую часть вращательной энергии, дают первые три слагаемых. Они представляют собой гамильтониан асимметричного волчка с  $I$ - и  $v$ -зависимыми вращательными постоянными. Остальные слагаемые, как показывает анализ, аналогичный предыдущему, дают колебательную энергию с малыми поправками, обусловленными взаимодействием вращения с валентными и изгибными колебаниями.

Рассмотрим одну итерацию для моделирования высоковозбужденных вращательных состояний. Используя приближение симметричного волчка (25) и модельные волновые функции (29) и (48), а также с помощью (44)–(45) для (49) получим:

$$A_R(I,v) = \frac{b_0 N_v^2}{2} \int_{-1}^1 (1-z)^{\alpha_0} (1+z)^{\sqrt{\beta_0^2 + k^2(1+C_b)} - 1} \times \\ \times \left( P_v^{(\alpha_0, \sqrt{\beta_0^2 + k^2(1+C_b)})} \right)^2 dz \{ R_{nm}(-2) + R_{mm}(-2) + \\ + 2\sigma\delta_{nm}R_{nm}(-2) + 2(R_{nn}(-1)R_{mm}(-1) + \sigma R_{nm}^2(-1)) \}; \\ B_R(I,v) = \frac{b_0 N_v^2}{2} \int_{-1}^1 (1-z)^{\alpha_0-1} (1+z)^{\sqrt{\beta_0^2 + k^2(1+C_b)}} \times \\ \times \left( P_v^{(\alpha_0-1, \sqrt{\beta_0^2 + k^2(1+C_b)})} \right)^2 dz \{ R_{nm}(-2) + R_{mm}(-2) + \\ + 2\sigma\delta_{nm}R_{nm}(-2) - 2(R_{nn}(-1)R_{mm}(-1) + \sigma R_{nm}^2(-1)) \};$$

$$C_R(I, \nu) = \frac{b_0 N_v^2}{4} \int_{-1}^1 z(1-z)^{\alpha_0} (1+z)^{\sqrt{\beta_0^2 + k^2(1+C_b)}} \times$$

$$\times \left( P_v^{(\alpha_0, \sqrt{\beta_0^2 + k^2(1+C_b)})} \right)^2 dz \{ R_{nm}(-2) + R_{mm}(-2) +$$

$$+ 2\sigma \delta_{nm} R_{nm}(-2) + 2(R_{nm}(-1)R_{mm}(-1) + \sigma R_{nm}^2(-1)) \},$$

где

$$R_{nm}(\rho) = r_e \int_0^\infty S_n(\rho) S_m(\rho) \rho^p d\rho;$$

$$S_n(\rho) = N_n \rho^j e^{\frac{\rho}{2} L_n^{(2j+1)}(\rho)};$$

$$C_b = \frac{\langle b_{12}(\rho_1 \rho_2) \rangle_I}{\langle b_+ (\rho_1 \rho_2) \rangle_I}.$$

В качестве примера рассмотрим теперь изгибные состояния молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Используя волновые функции жесткого асимметричного волчка (вращательные постоянные  $A$ ,  $B$  и  $C$  нижнего колебательного состояния  $\text{H}_2\text{O}$ , взяты из [10]), были вычислены средние значения квадратов проекции углового момента  $\langle J_{\alpha}^2 \rangle_r$ . На рис. 1 и 2 приведены значения этих средних при квантовых числах  $J = 4$  и 20.

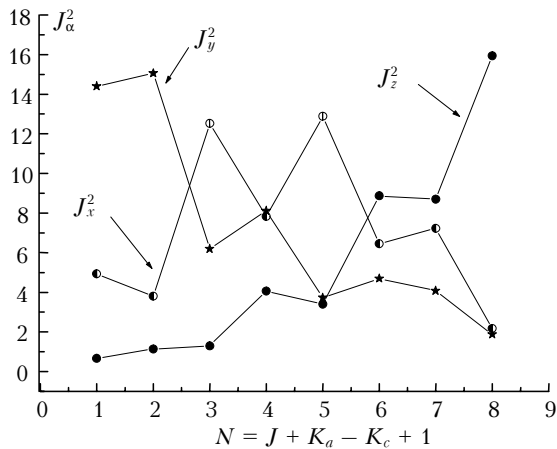


Рис. 1. Средние значения  $\langle J_{\alpha}^2 \rangle_r$ ,  $\alpha = x, y, z$  при  $J = 4$

Как видно из рис. 1 и 2, средние значения квадратов компонент углового момента изменяются весьма значительно, так, например, среднее значение  $\langle J_z^2 \rangle_r$  увеличивается в 400 раз при возрастании  $K_a$  от 0 до 20, в то же время  $\langle J_x^2 \rangle_r$  уменьшается от 400 до 10. Очевидно, что эти средние значения определяют модельную волновую функцию (48) и влияют на эффективную среднюю конфигурацию и распределение плотности вероятности.

Изменение волновой функции «эффективных» уравнений (14) отражает изменение полных волновых функций при сильном вращательном возбуж-

дении. Волновые функции изгибного колебания для  $J = 10; 20; 40$  приведены на рис. 3–5.

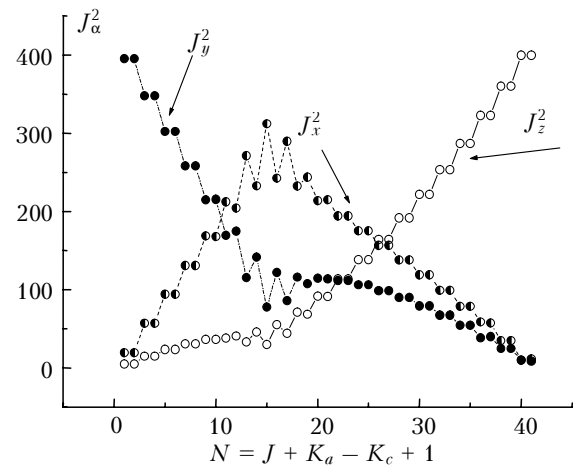


Рис. 2. Средние значения  $\langle J_{\alpha}^2 \rangle_r$ ,  $\alpha = x, y, z$  при  $J = 20$

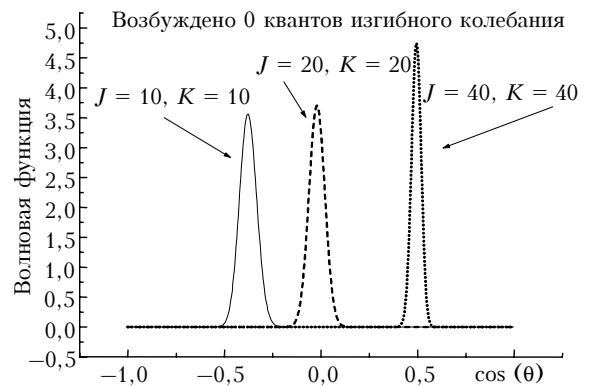


Рис. 3

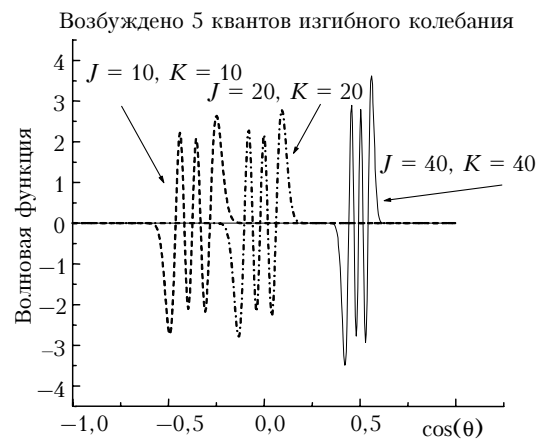


Рис. 4

Необходимо отметить значительное смещение области локализации «изгибных» волновых функций в область больших значений переменной  $z = \cos(\theta)$ . При этом нужно также отметить, что величина смещения оказывается практически одинаковой для волновых функций с  $\nu = 0; 5$  и 10.

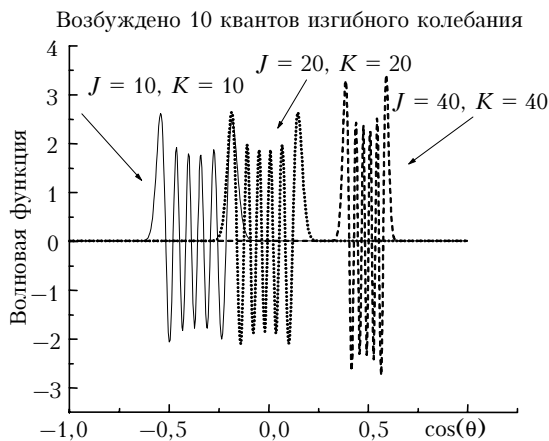


Рис. 5

Наблюдается также «деформация» волновых функций, они сжимаются. Сдвиг и деформация волновых функций обусловлены сложным характером колебательно-вращательного взаимодействия в молекуле воды и возникновением центробежной добавки к эффективной функции потенциальной энергии. Аналогичные добавки, очевидно, возникают и в уравнениях, описывающих валентные колебания [см. (28) и (29)].

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту РАН С.Д. Творогову за интерес к работе и ее поддержку (грант НШ 373.2003.5).

Работа поддержана также Российским фондом фундаментальных исследований (грант РФФИ № 03-0216471-а) и грантом INTAS 03-51-3394

*A.D. Bykov, S.S. Voronina. Modeling of highly excited vibration-rotation states of triatomic molecules of the  $XY_2$  ( $C_{2v}$ ) type.*

The models for high-excited ro-vibrational states of the triatomic molecules such as  $H_2O$ ,  $CH_2$ ,  $NH_2$ , and hydrogen ion  $H_3^+$  are presented. The model approach is based on an iterative solution of the Schrödinger equation by successive improvement of «trial» wave functions. These «trial» wave functions are eigenfunctions of some exactly solvable Hamiltonian describing particular motion in molecule, such as bending or stretching vibration, and molecular rotation.

«The complete spectroscopy of water: experiment and theory».

1. Carter S. and Handy N.C. The variational method for the calculation of rovibrational energy levels // Comput. Phys. Rep. 1986. V. 5. P. 115–172.
2. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational-Rotational Spectra. Amsterdam: Elsevier, 1982. 323 p.
3. Mussa H.Y., Tennyson J. Calculation of the rotation-vibration states of water up to dissociation // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 24. P. 10885–10892.
4. Child M., Halonen L. Overtone frequencies and intensities in the local mode picture // Adv. Chem. Phys. 1984. V. 51. N 1. P. 1–58.
5. Child M., Naumenko O., Brown L. Local mode axis tilting in  $H_2S$  // Mol. Phys. 1997. V. 92. P. 885–893.
6. Child M., Weston T., Tennyson J. Quantum monodromy in the spectrum of  $H_2O$  and other systems: new insight into the level structure of quasi-linear molecules // Mol. Phys. 1999. V. 96. P. 371–379.
7. Makarewicz J. Self-consistent approach to the bending-rotation interaction in the  $H_2O$  molecule // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 130. P. 316–336.
8. Makarewicz J. Exact solvable quantum models of rotating-vibrating triatomic molecules // J. Phys. B. 1988. V. 21. P. 3633–3651.
9. Nounkonnou M.N., Soloda K., Justum Y., Lauvergnot D. Exactly solvable potentials for some triatomic molecular systems // J. Phys. B. 2004. V. 37. P. 1859–1872.
10. Быков А.Д., Воронин Б.А., Воронина С.С. Оценки вращательных постоянных для колебательных состояний типа  $(0V_2^0)$  молекулы воды // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 12. С. 1051–1055.
11. Makarewicz J. Rovibrational Hamiltonian of a triatomic molecule in local and collective coordinates // J. Phys. B. 1988. V. 21. P. 1803–1819.