

Использование непрерывных дробей для описания высоковозбужденных вращательных состояний молекулы Н₂О

В.И. Стариков*

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40

Поступила в редакцию 18.02.2009 г.

Описание высоковозбужденных вращательных состояний молекулы Н₂О проведено с использованием непрерывных дробей $D(a, x)$, зависящих от элементарных вращательных операторов, связанных с переменной x , и от параметра a , определяющего асимптотическое поведение вычисленных уровней энергий. Непрерывные дроби $D(a, x)$ являются одним из представлений для производящих функций эффективного вращательного гамильтониана нежестких молекул типа Н₂Х и используются для совместного описания вращательных уровней энергий с $J \leq 42$, $K_a \leq 32$ первых восьми колебательных состояний молекулы Н₂¹⁶О.

Ключевые слова: непрерывные дроби, высоковозбужденные состояния, молекула Н₂О; continued fractions, highly excited rotational levels, Н₂О molecule.

Введение

Известно, что описание высоковозбужденных вращательных состояний легких нежестких молекул типа Н₂Х в рамках традиционного полиномиального представления H_W эффективного вращательного гамильтониана H сталкивается с определенными проблемами [1, 2]. Одной из них является плохая сходимости H_W по вращательному оператору J_z , который является компонентой оператора полного углового момента \mathbf{J} . Как следствие, гамильтониан H_W практически не пригоден для описания вращательных состояний молекулы с большими значениями вращательного квантового числа K_a , являющегося собственным значением для оператора J_z . Для молекулы Н₂О ряд H_W имеет радиус сходимости по квантовому числу K_a порядка 10~12 для основного колебательного состояния, и этот радиус быстро убывает с возбуждением квантового числа v_2 , связанного с изгибным колебанием большой амплитуды [1, 2]. К настоящему времени для молекулы Н₂¹⁶О получены экспериментальные данные для вращательных уровней энергий с вращательными квантовыми числами $J \leq 42$, $K_a \leq 32$ [3], что выходит далеко за пределы радиуса сходимости гамильтониана H_W .

Был предложен ряд неполиномиальных форм гамильтониана H , обзор которых можно найти в [1, 2]. Часть из этих форм базируется на точно решаемой модели для «изгибно-вращательного» взаимодействия в молекуле. Эти модели приводят

к различным производящим функциям $F(\mathbf{J}^2, J_z)$ и $\chi(\mathbf{J}^2, J_z)$ для эффективного гамильтониана H , который принимает вид

$$H = F(\mathbf{J}^2, J_z) + \frac{1}{2}\{\chi(\mathbf{J}^2, J_z), J_z^2 + J_z^{-2}\}. \quad (1)$$

Функции $F(\mathbf{J}^2, J_z)$ и $\chi(\mathbf{J}^2, J_z)$, разложенные в ряд Тейлора по операторам \mathbf{J}^2 и J_z , приводят к полиномиальному представлению H_W . Обычно F и χ представляют в виде разложения в ряд по параметру малости λ , например $F = F_0 + \lambda F_1 + \lambda^2 F_2$, и в качестве нулевого приближения $F_0(\mathbf{J}^2, J_z)$ берется функция $h(\mathbf{J}^2, J_z)$, т.е.

$$F_0(\mathbf{J}^2, J_z) = h(\mathbf{J}^2, J_z). \quad (2)$$

Операторная функция $h(\mathbf{J}^2, J_z)$ является аналитическим решением уравнения Шредингера с модельным потенциалом (сечением внутримолекулярного потенциала вдоль переменной, описывающей колебания большой амплитуды в молекуле) и с модельным «изгибно-вращательным» взаимодействием. Функция $\chi(\mathbf{J}^2, J_z)$ определяется также через $h(\mathbf{J}^2, J_z)$. Различные представления для функций $F(\mathbf{J}^2, J_z)$, $\chi(\mathbf{J}^2, J_z)$ и $h(\mathbf{J}^2, J_z)$ можно найти в [1, 2, 4].

Цель настоящей работы заключалась в проведении обработки экспериментальных уровней энергий первых восьми колебательных состояний молекулы Н₂¹⁶О с максимально известными на сегодняшний день значениями вращательных квантовых чисел $J \leq 42$, $K_a \leq 32$. Для этого использованы производящие функции F и χ в форме непрерывных дробей $D(a, x)$, а экспериментальные уровни

* Виталий Иванович Стариков (star@iao.ru).

энергий объединены в полиаду из восьми взаимодействующих состояний.

Кроме того, необходимо было выяснить, насколько далеко в рамках метода эффективного гамильтониана можно продвинуться в описании экспериментальных уровней энергии молекулы H_2O .

Отметим, что существуют и глобальные методы описания колебательно-вращательных уровней энергий нежестких трехатомных молекул. Применительно к молекуле H_2O результаты таких расчетов можно найти в [5].

Непрерывные дроби

Непрерывные дроби связаны с применением метода [6] суммирования по Борелю к производящим функциям $F(\mathbf{J}^2, J_z)$. Суть метода заключается в следующем. Пусть функция $F(x)$ представлена рядом

$$F(x) = \sum_n C_n x^n. \quad (3)$$

Для этого ряда формально можно написать

$$F(x) = \sum_n C_n x^n = \int_0^\infty e^{-t} \sum_n C_n (xt)^n dt / n! = C_0 + C_1 x + \dots, \quad (4)$$

поскольку $\int_0^\infty e^{-t} t^n dt = n!$. Стоящую под интегралом сумму $\sum_n C_n (xt)^n / n!$ можно представить в замкнутом виде с помощью производящей функции

$$F_0(\mathbf{J}^2, J_z) = h(\mathbf{J}^2, J_z) = A_J G, \quad (5)$$

в которой

$$G = \frac{1}{a\alpha_J} [(1 + \alpha_J J_z^2)^a - 1]. \quad (6)$$

В определениях (5) и (6) A_J и α_J являются функциями оператора \mathbf{J}^2 , т.е.

$$\begin{aligned} A_J &= A - \Delta_{KJ} \mathbf{J}^2 + \dots, \\ \alpha_J &= \alpha_0 + \alpha_1 \mathbf{J}^2 + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

При параметре $a = 0,5$ функция G из (6) является решением модельного уравнения Шредингера, учитывающего «изгибно-вращательное» взаимодействие в замкнутом виде [1, 7]. Эта функция использовалась для суммирования вращательного полиномиального гамильтониана H_W для молекулы водяного пара. Ее применение к ряду $\sum_n C_n (xt)^n / n!$ приводит к новой производящей функции

$$h(a, \beta) = A_J \int_0^\infty e^{-t} G(a, t) dt, \quad (8)$$

в которой

$$G = \frac{1}{a\alpha_J} [(1 + \alpha_J t J_z^2)^a - 1].$$

Интеграл в (8) вычисляется точно [8] и дает

$$h(a, \beta) = A_J J_z^2 g(a, \beta), \quad (9)$$

где

$$g(a, \beta) = \beta^{1-a} e^\beta \Gamma(a, \beta)$$

определена через неполную гамма-функцию $\Gamma(a, \beta)$:

$$\Gamma(a, x) = \int_x^\infty e^{-t} t^{a-1} dt \quad (10)$$

с переменной $\beta = 1/(\alpha_J J_z^2)$ и интегральным параметром a . В результате

$$h(a, \beta) = A_J J_z^2 \beta^{1-a} e^\beta \Gamma(a, \beta). \quad (11)$$

Неполную гамма-функцию $\Gamma(a, x)$ можно представить в виде непрерывной дроби [8]:

$$\Gamma(a, x) = \frac{e^{-x} x^a}{x + \frac{1-a}{1 + \frac{1}{x + \frac{2-a}{1 + \frac{2}{x + \frac{3-a}{1 + \dots}}}}}}. \quad (12)$$

Подстановка (12) в (11) приводит к производящей функции

$$h(a, \beta) = A_J D(a, x), \quad (13)$$

в которой

$$D(a, x) = \frac{J_z^2}{1 + \frac{(1-a)x}{1 + \frac{x}{1 + \frac{(2-a)x}{1 + \frac{2x}{1 + \frac{(3-a)x}{1 + \dots}}}}}}. \quad (14)$$

есть непрерывная дробь с переменной $x = \beta^{-1} = \alpha_J J_z^2$ и параметром a . Как показано в [6], интегральный параметр a управляет асимптотическим поведением вычисленных уровней энергий в зависимости от вращательного квантового числа K_a . В частном случае $a = 1D(a = 1, x) = J_z^2$.

Эффективный гамильтониан

Новая форма (13) для производящих функций была протестирована в [6] при описании экспериментальных вращательных уровней энергий (040) колебательного состояния молекулы H_2^{16}O ($J \leq 16$, $K_a \leq 7$) и вращательных частот переходов основного колебательного состояния ($J \leq 7$, $K_a \leq 4$) молекулы CH_2 . Там же было исследовано асимптотическое поведение вычисленных уровней энергий H_2^{16}O от интегрального параметра a в неполной гамма-функции.

В настоящей статье анализируются экспериментальные уровни энергий с $J \leq 42$, $K_a \leq 32$ для первых восьми колебательных состояний, которые были объединены в одну полиаду (группу) $\{(000), (010), (020), (100), (001), (030), (110), (011)\}$ взаи-

действующих состояний. Эффективный гамильтониан для такой полиады был выбран в форме операторной матрицы 8×8 .

Объединение в данную полиаду вращательных уровней энергии молекулы H_2^{16}O с большими значениями вращательных квантовых чисел J и K_a , принадлежащих различным колебательным состояниям, связано с тем, что такие уровни энергий, как правило, находятся в резонансном взаимодействии, поэтому их необходимо рассматривать совместно.

Вращательные операторы H_V , стоящие на главной диагонали матрицы, имели вид

$$H_V = F^{(V)}(\mathbf{J}^2, J_z) + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^4 \{ \chi_m^{(V)}(\mathbf{J}^2, J_z), J_+^{2m} + J_-^{2m} \}, \quad (15)$$

где выражение $\{A, B\} = AB + BA$ является антикоммутатором для операторов A и B , а обобщенное квантовое число $V = (v_1 v_2 v_3)$ определяет совокупность колебательных квантовых чисел молекулы. Производящие функции F и χ (индекс V опущен для краткости) выбраны в виде разложений [6] по непрерывной дроби $D(a, x)$ (13):

$$F(\mathbf{J}^2, J_z) = E_J + \sum_{i,j \neq 0} g_{ij} \mathbf{J}^{2i} D^j(a, x) / \left[1 + \sum_{i,j \neq 0} \beta_{ij} \mathbf{J}^{2i} D^j(a, x) \right]; \quad (16)$$

$$\chi_m(\mathbf{J}^2, J_z) = u_0 + \sum_{i,j \neq 0} u_{ij} \mathbf{J}^{2i} D^j(a^{(m)}, x) / \left[1 + \sum_{i,j \neq 0} \gamma_{ij} \mathbf{J}^{2i} D^j(a^{(m)}, x) \right]. \quad (17)$$

В формулах (16), (17) параметры E_J и u_0 являются функциями оператора \mathbf{J}^2 :

$$E_J = E_0 - \Delta_J \mathbf{J}^2 + H_J \mathbf{J}^4 + \dots, \quad u_0 = u_{00} + u_{10} \mathbf{J}^2 + u_{20} \mathbf{J}^4 + \dots$$

Для операторов взаимодействия, стоящих на побочных диагоналях операторной матрицы, использовался нередуцированный вид, а именно:

$$H_F = \sum F_{2lm2p} \mathbf{J}^{2l} \{ J_+^{2p} (J_z + p)^m + (-1)^m (J_z + p)^m J_-^{2p} \} \quad (18)$$

для типа взаимодействия Ферми и

$$H_C = \sum C_{2lm2p+1} \mathbf{J}^{2l} \{ J_+^{2p+1} (2J_z + 2p + 1)^m + (-1)^{m+1} (2J_z + 2p + 1)^m J_-^{2p+1} \} \quad (19)$$

для взаимодействия типа Кориолиса [9].

Отметим, что сама идеология эффективных гамильтонианов предполагает выделение операторных матриц для полиад взаимодействующих со-

стояний, т.е. предполагается, что все резонансные взаимодействия происходят внутри выделенной полиады. Такое предположение приводит к матрицам размерности порядка $J \times n/2$ (n – число колебательных состояний, включенных в полиаду) и существенно экономит компьютерное время для вычисления собственных значений матрицы. В этом есть преимущество метода эффективных гамильтонианов по сравнению с глобальными методами расчета. Но в то же время в этом методе не учитывается взаимодействие между уровнями энергий, принадлежащими различным полиадам. И в этом заключается недостаток этого метода.

Отметим, что в методе градиентного спуска, используемого для поиска оптимального значения параметров g, β, u, γ из гамильтониана (15)–(19), полезно использовать соотношение [8] для производной

$$-\frac{\partial \Gamma(a, x)}{\partial x} = x^{a-1} e^{-x}. \quad (20)$$

Анализ результатов обработки экспериментальных данных молекулы H_2^{16}O

Статистический анализ результатов обработки экспериментальных данных молекулы H_2^{16}O представлен в таблице.

Для каждого состояния приводятся максимальные значения вращательных квантовых чисел J и K_a , число используемых уровней энергий N и среднее квадратическое отклонение σ_N . В нижней строчке таблицы приведены интегральные характеристики σ_{Tot} , Σ_{Tot} используемых данных и полученных результатов. Величины σ_N , σ_{Tot} и Σ_{Tot} определены следующими соотношениями:

$$\sigma_N = \left\{ \sum_{i=1}^N (E_i^{cal} - E_i^{exp})^2 / N \right\}^{1/2}, \quad (21)$$

$$\sigma_{Tot} = \left\{ \sum_{i=1}^{N_{Tot}} (E_i^{cal} - E_i^{exp})^2 / (N_{Tot} - L) \right\}^{1/2}; \quad (22)$$

$$\Sigma_{Tot} = \sum_{i=1}^N (E_i^{cal} - E_i^{exp})^2. \quad (23)$$

В формуле (22) N_{Tot} – общее число используемых экспериментальных уровней энергий; L – число используемых параметров. Интегральный параметр a в непрерывной дроби $D(a, x)$ (13) подбирался вручную, а сама дробь обрывалась на последнем слагаемом из (14), содержащем этот параметр.

Статистический анализ результатов обработки вращательных уровней энергий первых восьми колебательных состояний молекулы H_2^{16}O

Характеристика	(000)	(010)	(020)	(100)	(001)	(030)	(110)	(011)
(J, K_a)	(42, 32)	(39, 31)	(36, 30)	(30, 28)	(32, 27)	(28, 18)	(25, 20)	(28, 23)
N	1036	838	642	724	779	355	382	432
$\sigma_N, \text{см}^{-1}$	$23,6 \cdot 10^{-3}$	$24,8 \cdot 10^{-3}$	$27,7 \cdot 10^{-3}$	$21,5 \cdot 10^{-3}$	$23,1 \cdot 10^{-3}$	$35,0 \cdot 10^{-3}$	$26,7 \cdot 10^{-3}$	$31,6 \cdot 10^{-3}$
$\sigma_{Tot} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1}$, $\Sigma_{Tot} = 3,4 \text{ см}^{-2}$, $N_{Tot} = 5188$, $L = 496$								

Для рассматриваемых восьми колебательных состояний известно около 5900 экспериментальных уровней энергий [3, 10]. Из них в настоящий анализ было включено 5194 уровня. Для оставшихся уровней энергий были получены отклонения, которые больше $0,1 \text{ см}^{-1}$. Причина таких отклонений не анализировалась, поскольку их источник неоднозначен: они могут быть связаны и с резонансными взаимодействиями с уровнями энергий из соседней полиады, и с неправильным определением их экспериментальных значений, и с недостатками предложенной модели эффективного гамильтониана. Численные значения параметров гамильтониана, ввиду большого размера соответствующих таблиц, не приводятся, однако они могут быть предоставлены по запросу.

Отметим два обстоятельства, обнаруженные в процессе анализа.

1) Использование нередуцированных форм эффективного гамильтониана (15)–(19) [например, использование диагоналей с $m, p > 2$ в (15), (18)] улучшает качество обработки.

2) Для состояния (030) при $J > 32$ не удается выстроить правильное асимптотическое поведение вычисленных вращательных уровней энергий.

Разница $\Delta E(J)$ между уровнями энергий с разными J и $K_a = 0$ приближенно (в модели жесткого волчка) описывается соотношением $\Delta E(J) = 2BJ$, в котором B должна быть слабо зависящей от J . Это соотношение начинает нарушаться для состояния (030) при $J > 32$. Если использовать для $B(J) = \Delta E(J)/(2J)$ вычисленные в глобальном методе значения энергий $E(J = 30) = 13556,0$, $E(J = 31) = 13936,4$, $E(J = 32) = 15593,2$, $E(J = 33) = 16193,0 \text{ см}^{-1}$ (при $K_a = 0$), то получим следующие значения для $B(J)$: $B(J = 31) \approx 6,0$, $B(J = 32) \approx 25,9$, $B(J = 33) \approx 9,0 \text{ см}^{-1}$. Возможно, для состояния (030) значение $J = 32$ – это то значение, выше которого модель эффективного гамильтониана не работает, по крайней мере, рассмотренная в настоящей статье.

Заключение

Теоретическое моделирование вращательных уровней энергий с максимально известными на сегодняшний день значениями вращательных квантовых чисел с $J \leq 42$, $K_a \leq 32$ проведено для первых восьми колебательных состояний. Использовалась модель производящих функций в виде непрерывной дроби, зависящей от параметра, который подбирался вручную. Достигнуто неплохое согласие с экспериментальными данными. Если сравнить две формы производящей функции – (6) и (13), то нельзя отдать предпочтение какой-либо из них с точки зрения получения лучшего результата при

анализе экспериментальных данных. В форме (6) в процессе подгонки к экспериментальным данным могут появляться отрицательные значения в подкоренном выражении, что затрудняет процесс поиска оптимальных значений параметров гамильтониана. Этого не происходит при использовании формы (13), но при этом нужно вручную подбирать интегральный параметр a .

По сравнению с предыдущими исследованиями в данной обработке увеличена размерность операторной матрицы эффективного гамильтониана. При этом возросло количество используемых параметров. По-видимому, дальнейшее увеличение размерности операторных матриц должно сочетаться с установлением колебательной зависимости между параметрами гамильтониана (либо отдельными подпоследовательностями этого гамильтониана) с целью уменьшения общего количества используемых варьируемых параметров.

Автор благодарит С.Н. Михайленко, программы которого были использованы в настоящей работе.

1. Стариков В.И., Тютерева В.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Спектр, 1987. 230 с.
2. Быков А.Д., Синица Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии молекул водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
3. Coheur P.-F., Bernath P.F., Carleer M., Colin R., Polyansky O.L., Zobov N.F., Shirin S.V., Barber R.J., Tennyson J. A 3000 K laboratory emission spectrum of water // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. 074307.
4. Стариков В.И., Тютерева В.Г. О новой форме вращательного гамильтониана нежесткого асимметричного волчка // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 59. С. 473–474.
5. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 4618–4639.
6. Starikov V.I., Mikhailenko S.N. Expansion of the generating – function approach for non-rigid X_2Y -type molecules by means of the Borel-type summation method // J. Phys. B. 2000. V. 33. P. 1–12.
7. Tyuterev V.I. The generating function approach to the formulation of the effective rotational Hamiltonian: A simple closed form model describing strong centrifugal distortion in water-type nonrigid molecules // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 97–129.
8. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: Физматгиз, 1962.
9. Perevalov V.I., Tyuterev V.I. Reduction of the centrifugal distortion Hamiltonian of asymmetric top molecules in the case of accidental resonance's: Two interacting states. Lower-order terms // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 96. P. 56–76.
10. Tennyson J., Zobov N.F., Williamson R., Polyansky O.L. Experimental energy levels of the water molecule // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2001. V. 30. P. 735–831.

V.I. Starikov. The use of the continued fractions to fit the highly excited rotational states of H_2O molecule.

Continued fractions $D(a, x)$ were used in the analysis of highly excited ($J \leq 42$, $K_a \leq 32$) rotational levels of the first eight vibrational states of $H_2^{16}O$ molecule. These fractions depend on the rotational operator J_z , defined by the variable x , and on the shape parameter a , which determines the asymptotic behavior of the calculated energy levels. Continued fractions $D(a, x)$ are new forms of generation functions for effective rotational Hamiltonian of a nonrigid molecule of H_2X type.