

ДНІ ПРОПЕТРОВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

СКАЛОЗУБ ОЛЕКСАНДР СЕРГІЙОВИЧ

КВАЗІКЛАСИЧНА ТЕОРІЯ ВИСОКОЗБУДЖЕНИХ  
КОЛИВАЛЬНО-ОБЕРТАЛЬНИХ СТАНІВ В СПЕКТРАХ  
БАГАТОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ

(01.04.02 – теоретична фізика)

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Дніпропетровськ - 1994

Дисертація є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики Українського державного хіміко-технологічного університету

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор ЦАХНЕ А.Я.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор РОССІХІН В.В.

доктор фізико-математичних наук, в.н.с. ІЛЬІН В.В.

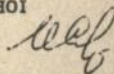
Провідна організація: Київський політехнічний інститут

Захист дисертації відбудеться "22" листопада 1994 р. в 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 03.01.06 по захисту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук при Дніпропетровському державному університеті (320625, ГСП -10, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна 72, корп. II, ауд.300).

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Дніпропетровського державного університету.

Автореферат розіслано "19" жовтня 1994 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, професор



Спіри донова І.М.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00777141 (R)

ЛННБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Розрахунок реальних об'єктів, зокрема молекул, з моменту виникнення квантової механіки кидає виклик її обчислювальним методам. І якщо, приміром, для кількісного опису традиційної мікрохвильової та інфрачервоної спектроскопії досить було теорії збурень (ТЗ) у базисі гармонічний осцилятор-тверда дієла, то сучасна експериментальна інформатика, яку використовують при обробці спектрів в високого розрешення, вимагає інших, більш витончених методів.

Це зв'язано з такими обставинами. Традиційний підхід до розгляду рівнів коливально-обертальної (КО) енергії багатоатомних молекул в адіабатичному наближенні базується на побудові ряду ТЗ у припущенні, що взаємодія між обертанням молекули та коливанням її ядер мала. Це припущення реалізується введенням рухомої молекулярної системи координат, яка підпорядкована умовам Еккарта. Фізично умови Еккарта означають, що коливальний момент імпульсу в області зміни ядерних відстаней малий, і КО взаємодія вважається збуренням. Тоді на підставі указанного базису методом контактних перетворень для кожного ізольованого невиродженого коливального стану будуть ефективний обертальний гамільтоніан у вигляді кінцевого відрізка степеневого ряду по компонентам оператора повного моменту імпульсу молекули  $\hat{J}_\alpha$ . Ця процедура успішно працює для так званих квазіжорстких (нормальних) молекул, де малі відцентрові спотворення і КО взаємодії, що зв'язано з досить швидкою збіжністю указанного ряду у широких межах зміни обертального квантового числа  $J$ .

Що стосується нежорстких молекул, де істотний вплив внутрішнього обертання, згинних коливань, інверсії і т.п., то у цьому випадку ряди по динамічним змінам збігаються погано або взагалі розбігаються для великих значень квантових чисел. При переході до збурених коливальних станів ( $\nu > 0$ ) ситуація драматично погіршується. Навіть для невеликих значень  $J$  ряди ТЗ все одно збігаються повільно, що потребує для опису експериментальної точності дуже великого числа членів ряду. Це пов'язано з тим, що при наявності випадкових резонансів, малих моментів інерції, коливань з великою амплітудою і т.п. ніколи не можна вважати КО взаємодію малою, а це, у свою чергу, призводить до неадекватного вибору нульового наближення ТЗ.

Уявляються перспективними спроби, що з'явилися в останній час, розширити область збіжності ряду ТЗ при обробці КО спектри в за рахунок використання твірних функцій для часткового підсумування рядів ТЗ (Старіков, Тютєрев, 1987) або побудови Паде-апроксимантів (Буренін та інші, 1982). Сенс їх застосування полягає у забезпеченні правильної асимптотики розрахованих на їх основі обергальних енергій для великих обергальних чисел  $J$  та  $K$ . Проте, поки що ці підходи мають рецептурний характер і містять велику довільність у виборі відповідних форм ефективних обергальних гамільтоніанів, до того ж ідейно вони засновані на традиційній схемі у різних варіантах і лише частково, хоч і значно, поліпшують ситуацію.

З фізичних міркувань зрозуміло, що ТЗ не кращий спосіб розгляду явищ, пов'язаних з урахуванням сильних КО взаємодій. Тому досить актуальною є задача опису високозбуджених КО станів для нежорстких молекул, розв'язання якої не ґрунтується на ТЗ.

Під час постановки задачі ми будемо виходити з того, що є одним з джерел труднощів для стандартного підходу, а саме: великі значення квантових чисел. Іншими словами, ми спробуємо сформулювати задачу таким чином, щоб її розв'язки знаходилися тим точніше, чим більше великі  $J$  та  $\nu$ , розглядаються, і не були б зв'язані з ТЗ.

Мета роботи. Розробка квазікласичної теорії для опису високозбуджених КО станів нежорстких молекул. Застосування розвинутої теорії до конкретної КО задачі для з'ясування її можливостей.

Наукова новизна роботи міститься у такому.

1. Розроблений новий підхід для опису КО структури нежорстких молекул.

2. Шляхом запровадження періодичних допсміжних полів проведено розділення рухів у КО гамільтоніані молекули. Вихідне стаціонарне рівняння Шредингера зведено до двох нестаціонарних рівнянь на власні значення для періодичних за часом гамільтоніанів, в яких обергальні та коливальні змінні розділені.

3. Одержані правила квантування КО енергії у вигляді

квантування фази Беррі для обертальної задачі з урахуванням внеску коливального руху. В адіабатичному наближенні цей внесок визначається фазою Беррі для коливальної задачі.

4. У наближенні середнього поля знайденої конфігурації допоміжних полів, які зносять головний вклад у спектральну функцію. Середньопольова енергія визначається середньопольовими конфігураціями допоміжних полів. Поправки до середньопольової енергії визначаються всілякими кореляціями динамічних змінних.

5. Середньопольові конфігурації, правила квантування та сформульовані коливальна і обертальна задачі утворюють самоузгоджену систему рівнянь.

6. Переходом до уявного часу знайдено вирази для величин дублетного розщеплення і природної ширини розщеплених рівнів. Показано, що ці ефекти є наслідком існування комплексних орбіт у класично заборонених областях (КЗО) фазового простору кутового моменту молекули, які в залежності від топології останнього описують або явища тунелювання, або явища надбар'єрного відбиття при русі по періодичним орбітам у класично допустимих областях (КДО).

Вірогідність результату. Теорія розроблена на основі стандартного апарату квантової механіки та теорії поля з використанням формалізму функціонального інтегрування; наближення, які використовуються, фізично розумні та обґрунтовані, що підтверджується різними граничними переходами, які приводять до відомих випадків в твердій асиметричній діазги та гармонічного або ангармонічного осцилятора, дійсність результату для яких не викликає сумніву; а також застосуванням теорії до відомої КО задачі про згинно-обертальну взаємодію у молекулі  $\text{H}_2\text{O}$ , для якої проведеної точні розрахунки.

#### Положення, які виносяться на захист.

I. Зображення спектральної функції задачі про знаходження власних значень та власних векторів для КО гамільтоніана молекули у вигляді функціонального інтеграла по всіляким конфігураціям допоміжних полів, за допомогою яких проводиться розділення коливальних та обертальних ступенів свободи, від іншої спектральної функції для гамільтоніана з розділеними

змі ними.

2. Формування коливальної та обертальної задач для нового КО гамільтоніана з розділеними змінами для знаходження середньопольових конфігурацій допоміжних полів.

3. Вираз для КО енергії з урахуванням квадратичних поправок у вигляді всіляких парних кореляцій динамічних зміни.

4. Правила квантування середньопольової КО енергії як квантування фази Беррі для обертальної задачі з урахуванням вкладу коливального руху.

5. Середньопольові конфігурації, правила квантування та коливальна і обертальна задачі зв'язані самоузгодженою процедурою.

6. Здобуття виразів для величин дублетного розщеплення вироджених рівнів КО енергії та природної ширини розщеплених рівнів як наслідок існування комплексних орбіт у КЗО фазового простору повного моменту імпульсу молекули.

7. Результати застосування розробленої теорії до конкретної КО задачі про згинно-обертальну взаємодію у молекулі  $\text{H}_2\text{O}$ .

Наукова цінність роботи. Розроблена теорія може розглядатися як основа для створення прецизійних методів розрахунку високозбуджених КО станів нежорстких молекул, що важливо як з загальнотеоретичної точки зору, так і з точки зору застосування у фізиці молекул, спектроскопії газів, оптиці атмосфери, астрофізиці і т.п.

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідались на Всесоюзних симпозіумах по молекулярній спектроскопії високого та надвисокого розривнення (Томськ, 1982; Омськ, 1982), XIX і XX Всесоюзних з'їздах по спектроскопії (Томськ, 1983; Київ, 1988) і опубліковані у статтях /1-13/.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, закінчення, списку літератури і 6 додатків. Основний текст викладений на 149 сторінках. Дисертація містить 4 таблиці, 7 рисунків і 112 посилань на літературні джерела.

У вступі проведено обґрунтування актуальності теми, сформульована мета роботи, наведені основні положення, які виносяться на захист, дається розподіл матеріалу по розділам дисертації.

Розділ I. Класична теорія високозбуджених КО станів. Умови квантування.

У цьому розділі проведено огляд основних класичних підходів, які вживаються у КО проблематиці, і описуються основні пункти теорії на прикладі КО гамільтоніана молекули (Watson, 1968).

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \mu_{\alpha\beta}(q) (\hat{J}_{\alpha} - \hat{p}_{\alpha}) (\hat{J}_{\beta} - \hat{p}_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_k \hat{p}_k^2 + V(q) - \frac{1}{8} \mu_{\alpha\alpha}(q), \quad (1.1)$$

Розв'язання рівняння Шредінґера для цього гамільтоніана

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \quad (1.2)$$

становить непросту задачу як внаслідок того, що коливальні та обертальні змінні в (1.1) не розділяються, так і по причинам, зв'язаним з нежорсткістю молекул. Для її спрощення ми лінеаризували гамільтоніан відносно операторів, відповідальних за КО взаємодію, і зобразили спектральну функцію у вигляді

$$\text{Tr} e^{-i\hat{H}T} = \int D w(t) e^{iS_0[w]} \text{Tr} \hat{T}_{iS} e^{-i\hat{\mathcal{K}}[w(t)]}, \quad (1.3)$$

де

$$S_0[w] = \int_0^T dt \left[ \frac{1}{2} x_{\alpha\beta}(t) z_{\alpha}(t) z_{\beta}(t) + x_{\alpha\beta}(t) y_{\alpha\beta}(t) \right],$$

$$\hat{\mathcal{K}}[w(t)] = \hat{H}_{vib} + y_{\alpha\beta}(t) \mu_{\alpha\beta}(q) + x_{\alpha\beta}(t) z_{\beta}(t) (\hat{J}_{\alpha} - \hat{p}_{\alpha}), \quad (1.4)$$

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2} \sum_k \hat{p}_k^2 + V(q) - \frac{1}{8} \mu_{\alpha\alpha}(q).$$

$x_{\alpha\beta}(t+T) = x_{\alpha\beta}(t)$ ,  $y_{\alpha\beta}(t+T) = y_{\alpha\beta}(t)$ ,  $z_{\alpha}(t+T) = z_{\alpha}(t)$  - періодичні в періодом  $T$  допоміжні поля, які переносять взаємодію між коливальними та обертальними ступеннями свободи молекули ( $w(t)$  - їх збиральне позначення),  $\hat{T}_{iS}$  - оператор часового упорядкування, сполучений з операцією симетризації операторів у один і той же момент часу. У результаті спектр гамільтоніана  $\hat{H}$  виражається через спектр гамільтоніана  $\hat{\mathcal{K}}[w(t)]$ .

Як впливає із (1.4), змінні розділяються, і ми маємо можливість "незалежного" опису коливального руху з гамільто-

ні зном

$$\hat{H}[w(t)] = \hat{H}_{\text{vib}} + y_{\alpha\beta}(t)\mu_{\alpha\beta}(q) - z_{\alpha}(t)\hat{\pi}_{\alpha}, \quad (1.5)$$

і обергального руху з гамільтоніаном

$$\hat{\Lambda}[w(t)] = z_{\alpha}(t)\hat{J}_{\alpha}, \quad (1.6)$$

де уведено нове поле  $z_{\alpha}(t) = x_{\alpha\beta}(t)z_{\beta}(t)$ .

Конфігурації полів, які входять у гамільтоніани (1.5)-(1.6), знаходні у наближенні середнього поля (їх ми будемо відзначати позначкою "Гільда") і мають вигляд

$$\tilde{x}_{\alpha\beta}(t) = \langle \phi_{\nu\nu}(t) | \mu_{\alpha\beta}(q) | \phi_{\nu\nu}(t) \rangle, \quad (1.7)$$

$$\tilde{z}_{\alpha}(t) = \frac{1}{2} \langle \zeta(t) | \hat{J}_{\alpha} | \zeta(t) \rangle - \langle \phi_{\nu\nu}(t) | \hat{\pi}_{\alpha} | \phi_{\nu\nu}(t) \rangle, \quad (1.8)$$

$$\tilde{y}_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{2} \tilde{z}_{\alpha}(t)\tilde{z}_{\beta}(t), \quad (1.9)$$

де  $j = J + \frac{1}{2}$ , а хвильові вектори є розв'язками таких задач:

а) *коливальна задача* - задача на власні значення для гамільтоніана (1.7), який періодично залежить від часу. По теоремі Флосса вона має періодичні розв'язки

$$\left( i\partial_t - \hat{H}[\tilde{w}(t)] \right) | \phi_{\nu\nu}(t) \rangle = -\epsilon_{\nu\nu}[\tilde{w}] | \phi_{\nu\nu}(t) \rangle, \quad (1.10)$$

$$| \phi_{\nu\nu}(t+T) \rangle = | \phi_{\nu\nu}(t) \rangle,$$

де  $\epsilon_{\nu\nu}[\tilde{w}]$  - квазіенергія, а  $\{\nu_i\} = (\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{3N-6})$  - набір коливальних квантових чисел, які характеризують коливальний стан.

б) *обергальна задача* - формулюється у термінах спінових когерентних станів  $|\zeta(t)\rangle$  для гамільтоніана (1.6), періодично залежного від часу

$$i\partial_t |\zeta(t)\rangle = \left[ \hat{\Lambda}[\tilde{w}(t)] - \dot{\chi}(t) \right] |\zeta(t)\rangle, \quad (1.11)$$

$$|\zeta(t+T)\rangle = |\zeta(t)\rangle,$$

де функція  $\dot{\chi}(t)$  задовольняє деякому співвідношенню.

По середньопольовим конфігураціям (1.7)-(1.9) визначається відповідна середньопольова КО енергія

$$E_{\text{cl}}(t) = \frac{1}{2} \tilde{x}_{\alpha\beta}(t)\tilde{z}_{\alpha}(t)\tilde{z}_{\beta}(t) + \langle \phi_{\nu\nu}(t) | \hat{H}_{\text{vib}} | \phi_{\nu\nu}(t) \rangle. \quad (1.12)$$

Задача квантування значень (1.12) розв'язується застосуванням теоретико-польового узагальнення ВКБ методу. У резу-

льтаті отримуємо таку умову квантування КО енергії

$$W(E) = 2\pi\left(N + \frac{m}{4}\right), \quad N - \text{ціле число}, \quad (1.13)$$

де

$$W(E) = \int_0^T dt \langle \zeta(\cdot) | \hat{\phi}_t | \zeta(\cdot) \rangle + \int_0^T dt \langle \phi_{\langle v \rangle}(t) | \hat{\phi}_t | \phi_{\langle v \rangle}(t) \rangle$$

- зредукована дія типу  $\oint p dq = \int_0^T p q dt$ ,  $T(E) = \frac{dW(E)}{dE}$  - період, а  $m$  - індекс Маслова або число точок повороту на уведених періодичних орбітах. Ці періодичні орбіти у фазовому просторі кутового моменту молекули реалізують собою наявність періодичних конфігурацій допоміжних полів. У залежності від топології орбіт із (1.13) випливають різні правила квантування. Одержані їх вирази у різних наближеннях відносно КО взаємодії та відцентрових спотворень.

Вираз (1.13) можна зобразити у вигляді

$$\beta(C) = 2\pi\left(N(C) + \frac{m(C)}{4}\right) - \gamma_{\langle v \rangle}(C), \quad (1.14)$$

де

$$\beta(C) = 2\oint \sin^2 \frac{\theta(E, \varphi)}{2} d\varphi$$

- топологічна фаза (Berry, 1984) для обертальної задачі;  $\theta, \varphi$  - сферичні координати фазового простору кутового моменту  $\hat{J}$ ;

$$\gamma_{\langle v \rangle}(C) = \int_0^T dt \langle \phi_{\langle v \rangle}(t) | \hat{H}[\tilde{w}(t)] | \phi_{\langle v \rangle}(t) \rangle - \epsilon_{\langle v \rangle}[\tilde{w}],$$

$\epsilon_{\langle v \rangle}[\tilde{w}] = \epsilon_{\langle v \rangle}[\tilde{w}]$  - параметр Флоке коливальної задачі;  $N(C)$  - ціле число, яке пробігає ряд значень із набору  $(0, 1, \dots, J-1, J)$ ,  $C$  - деякий замкнений контур у параметричному просторі польової змінної  $\tilde{z}_\alpha(t)$ . Він визначається залежністю  $\theta(E, \varphi)$ .

У результаті фазовий простір кутового моменту молекули розділяється на чотири інваріантні області. У двох із них індекс Маслова  $m(C_{4,2})=0$  для відповідних контурів, у двох інших -  $m(C_{2,4})=2$ . Фактично контури у параметричному просторі є траєкторіями, які описує вектор кутового моменту у фазовому просторі.

Завдяки періодичності орбіт, правила квантування (1.14) для перших двох областей співпадають і мають вигляд

$$\beta(C_{4,2}) = 2\pi N - \gamma_{\langle v \rangle}(C_{4,2}), \quad (1.15)$$

$$N = J, J-1, \dots, N_{\min}$$

Аналогічно для двох інших областей отримуємо

$$J\beta(C_{n,4}) = 2\pi \left[ N' + \frac{1}{2} \right] - \gamma_{\langle v \rangle}(C_{n,4}), \quad (1.16)$$

$$N' = 0, 1, \dots, N_{\max}$$

Значення  $N_{\min} = N_0 + 1$ ,  $N_{\max} = N_0 - 1$ , де  $N_0$  - визначає енергію, що відповідає сепаратрисі, яка розділяє указані області. Для неї правило квантування має вид

$$J\beta(C_n) = 2\pi \left[ N_n + \frac{1}{4} \right] - \gamma_{\langle v \rangle}(C_n), \quad (1.17)$$

$$N_n = \frac{2J}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{1 - \kappa_v}{2}} + \gamma_{\langle v \rangle}(C_n),$$

де  $C_n$  - контур сепаратриси,  $\kappa_v$  - параметр асиметрії молекули у даному коливальному стані.

У результаті рівні енергії, які походять із (1.15) - (1.17), двократно вироджені, і повне їх число -  $J+1$ . Виродження знімається урахуванням ефектів тунелювання і надбар'єрного відбивання при русі по орбітам. Для цього припускається можливість періодичного руху через КЗО, що є тема розділу 2.

Правила квантування (1.15) - (1.17), середньопольові конфігурації (1.7) - (1.9) і розв'язки рівнянь (1.10) - (1.11) зв'язані самоузгодженою процедурою. По своїй природі наш підхід до розрахунку КО структури молекул у значній мірі аналогічний методу Хартрі - Фока з залежністю від часу для розрахунку електронної структури.

Розділ 2. Квазікласична теорія високозбуджених КО станів. Дублетне розщеплення і природна ширина КО рівнів енергії.

В цьому розділі показано, що двократне виродження КО рівнів молекули, яке впливає із умов квантування розділу 1, знімається, якщо урахувати ефекти тунелювання та надбар'єрного відбивання при русі по орбітам у фазовому просторі кутового моменту молекули. Для цього вводяться орбіти у КЗО фазової поверхні. Щоб здійснити це, переходом до уявного часу  $\tau = it$  у функціонально - інтегральному зображенні оператора еволюції для КО гамільтоніана Уотсона (1.3) був одержаний евклідів оператор еволюції і через евклідові допоміжні поля вираження новий КО гамільтоніан з розділеними коливальними та обертальними змінними. Далі шляхом аналітичного продовження на уявну

вісь часу відповідних рівнянь Шредінгера сформульовані коли-  
вальна задача у вигляді

$$\left[ \hat{\phi}_\tau + \hat{H}[\mathbf{w}](\tau) \right] |\Phi_{\langle \nu \rangle}(\tau)\rangle = \epsilon_{\langle \nu \rangle}[\mathbf{w}] |\Phi_{\langle \nu \rangle}(\tau)\rangle, \quad (2.1)$$

$$|\Phi_{\langle \nu \rangle}(-\frac{\tau}{2})\rangle = |\Phi_{\langle \nu \rangle}(\frac{\tau}{2})\rangle$$

і обертальна задача

$$\left[ \hat{\phi}_\tau + \hat{h}[\mathbf{w}](\tau) \right] |\phi_k^r(\tau)\rangle = \epsilon_k[\mathbf{w}] |\phi_k^r(\tau)\rangle, \quad (2.2)$$

$$|\phi_k^r(-\frac{\tau}{2})\rangle = |\phi_k^r(\frac{\tau}{2})\rangle$$

з аналогами квазіенергій  $\epsilon_{\langle \nu \rangle}^k[\mathbf{w}]$  та  $\epsilon_k[\mathbf{w}]$  для уявного часу. За допомогою розв'язків (2.1)-(2.2) знайдений слід евклідова оператора еволюції, із якого у наближенні середнього поля обчислені конфігурації евклідових допоміжних полів, які вносять головний вклад у евклідову спектральну функцію. Ці конфігурації визначаються із співвідношень

$$\tilde{x}_{\alpha\beta}(\tau) = \text{hc} \langle \Phi_{\langle \nu \rangle}(-\tau) | \mu_{\alpha\beta}(q) | \Phi_{\langle \nu \rangle}(\tau) \rangle,$$

$$\tilde{z}_\alpha(\tau) = \langle \zeta(-\tau) | \hat{J}_\alpha | \zeta(\tau) \rangle - \langle \Phi_{\langle \nu \rangle}(-\tau) | \hat{\pi}_\alpha | \Phi_{\langle \nu \rangle}(\tau) \rangle, \quad (2.3)$$

$$\tilde{y}_{\alpha\beta}(\tau) = -\frac{1}{2} \tilde{z}_\alpha(\tau) \tilde{z}_\beta(\tau).$$

Конфігурації (2.3) разом з виразами (2.1)-(2.2) утворюють самоузгоджену систему рівнянь.

Застосуванням методу найшвидшого спуску обчислень інтеграл для евклідової функції Гріна і отриманий вираз для евклідової зредукованої дії. Уведені уявні періодичні орбіти у КЗО фазового простору кутового моменту молекули у спрощеному випадку відсутності недіагональних членів в відцентрового спотворення та королісової взаємодії і дана трактовка тунелювання та надбар'єному відбиттю як руху по цим орбітам. Далі одержані періодичні орбіти з урахуванням КО взаємодії і недіагональних елементів в відцентрового спотворення. Показано, що у цьому випадку орбіти стають комплексними. У результаті фазова поверхня в КЗО деформується і евклідова зредукована дія також стає комплексною. З урахуванням цього проведено обчислення величини дублетного розщеплення і ширини високозбуджених обертальних рівнів КО енергії. Відзначено, що при тунелюванні дійсна частина евклідової дії і відповідно чисто уявна складова періодичної орбіти визначають величину дублетного розше-

плення, а уявна частина евклідової дії і дійсна складова орбіти задають ширину рівня. При надбар'єрному відбитті ролі складових комплексної орбіти змінюються на протилежні: дійсна частина визначає дублетне розщеплення, а уявна - ширину рівня.

У результаті схема обчислення дублетного розщеплення і природної ширини високозбуджених рівнів енергії у КО спектрах багатоатомних молекул зводиться до такого. Визначивши значення вироджених рівнів енергії згідно з правилами квантування (1.15)-(1.16), знаходимо (на першому кроці без коливальних доданок) значення евклідової зредукованої дії відповідно для тунелювання

$$\bar{W}_{II}(E_{N'}) = \bar{W}_{II}^R(E_{N'}) - i\bar{W}_{II}^I(E_{N'}), \quad (2.4)$$

і для надбар'єрного відбивання

$$\bar{W}_2(E_N) = \bar{W}_2^R(E_N) + i\bar{W}_2^I(E_N), \quad (2.5)$$

де дійсна і уявна складові дії виражаються через відповідні складові періодичних орбіт у<sup>6</sup> КЗО. По цим значенням визначаємо уявні початкові періоди у КЗО

$$T_{II}(E_{N'}) = \frac{d\bar{W}_{II}(E_{N'})}{dE_{N'}}, \quad T_2(E_N) = \frac{d\bar{W}_2(E_N)}{dE_N}$$

і розв'язуємо задачі (2.1)-(2.2), по розв'язкам яких знаходимо середньопольові конфігурації допоміжних полів (2.3) та коливальну добавку у (2.4)-(2.5).

Підставляючи одержані значення дії у (2.4)-(2.5) і повторюючи усю процедуру спочатку, продовжуємо процес до самоузгодження. По самоузгодженим значенням евклідових зредукованих дії  $\bar{W}_{II}^R(E_{N'})$ ,  $\bar{W}_{II}^I(E_{N'})$ , знаходимо розщеплення і ширину обертових рівнів у випадку двозв'язного фазового простору

$$\Delta E_{N'} = \frac{4}{T_{II}(E_{N'})} e^{-\frac{i}{2}\bar{W}_{II}^R(E_{N'})} \frac{\bar{W}_{II}^I(E_{N'})}{\cos \frac{\bar{W}_{II}^I(E_{N'})}{2}},$$

$$\Gamma_{N'} = \frac{4}{T_{II}(E_{N'})} e^{-\frac{i}{2}\bar{W}_{II}^R(E_{N'})} \frac{\bar{W}_{II}^I(E_{N'})}{\sin \frac{\bar{W}_{II}^I(E_{N'})}{2}},$$

$$N' = 0, 1, 2, \dots, N'_{\max}$$

і аналогічно для випадку однозв'язного фазового простору

$$\Delta E_N = \frac{4}{T_1(E_N)} e^{-\frac{1}{2} \bar{W}_2^R(E_N)} \frac{\bar{W}_2^I(E_N)}{\cos \frac{\pi}{2}},$$

$$\Gamma_N = \frac{4}{T_1(E_N)} e^{-\frac{1}{2} \bar{W}_2^R(E_N)} \frac{\bar{W}_2^I(E_N)}{\sin \frac{\pi}{2}}$$

$$N=J, J-1, \dots, N_{\min}$$

Розділ 3. Застосування теорії до згинно-обертальної взаємодії у молекулі  $H_2O$ .

У цьому розділі ми розглядаємо застосування розробленої теорії до розрахунку згинно-обертальних рівнів енергії молекули  $H_2O$ . Через наявність легких атомів в водню ця молекула є типовим представником нежорстких молекул і являє собою пробний камінь для будь якого нового підходу до розв'язання КО проблем. Ми зупинимося на модельному гамільтоніані цієї молекули, який описує жорстке згинне коливання з потенціальною функцією Банкера - Ландсберга, взаємодіюче з тривимірним обертанням

$$\hat{H} = A(\rho) \hat{J}_x^2 + B(\rho) \hat{J}_y^2 + C(\rho) \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2I(\rho)} \hat{p}_\rho^2 + V(\rho) + \frac{1}{2I(\rho)} W(\rho), \quad (3.1)$$

де  $A(\rho), B(\rho), C(\rho)$  - обернені моменти інерції або обертальні "сталі";  $\hat{p}_\rho = -i \frac{d}{d\rho}$ ,  $I(\rho)$  - "момент інерції" згинного руху;  $W(\rho)$  - аналог уотсонівської добавки до потенціальної енергії у (1.1);

$$V(\rho) = \frac{Hk_\rho(\rho^2 - \rho_0^2)^2}{k_\rho \rho_0^4 + (8H_1 - k_\rho \rho_0^2) \rho^2}$$

- потенціальна функція (Bunker, Landsberg, 1977).

Застосуємо до гамільтоніана (3.1) схему розрахунку, описану у розділі I. Уведемо допоміжний гамільтоніан, аналогічний (1.4)

$$\hat{x}[w(t)] = \hat{H}_{vib} + y_\alpha(t) \mu_\alpha(\rho) + \tilde{x}_\alpha(t) \hat{J}_\alpha,$$

де

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2I(\rho)} \hat{p}_\rho^2 + V(\rho) + \frac{1}{2I(\rho)} W(\rho),$$

$$\mu_1(\rho) = 2A(\rho), \quad \mu_2(\rho) = 2B(\rho), \quad \mu_3(\rho) = 2C(\rho).$$

Відповідно маємо коливальну задачу (1.10) з гамільтоніаном

$$\hat{H}[\tilde{w}(t)] = \hat{H}_{vib} + \tilde{y}_\alpha(t) \mu_\alpha(\rho)$$

і обертальну задачу (1.11) з гамільтоніаном

$$\hat{A}[\tilde{w}(t)] = \tilde{z}_\alpha(t) \hat{J}_\alpha.$$

Середньопольові конфігурації виходять із виразів (1.7)-(1.9).

$$\tilde{x}_\alpha(t) = \langle \phi_\nu(t) | \mu_\alpha(\rho) | \phi_\nu(t) \rangle,$$

$$\tilde{z}_\alpha(t) = \sqrt{\langle \zeta(t) | \hat{J}_\alpha | \zeta(t) \rangle},$$

$$\tilde{y}_\alpha(t) = \frac{1}{2} \tilde{z}_{(\alpha)}^2(t), \quad \tilde{z}_\alpha(t) = \tilde{x}_{\text{co}}(t) \tilde{z}_{\text{co}}(t),$$

де по індексам у дужках підсумування не виконується.

Після розв'язання коливальної та обертальної задач і здійснення процедури самоузгодження з умовами квантування, проводиться порівняння результатів як з точними квантовомеханічними розрахунками, так і з результатами інших наближених методів. Як завжди у залежності від рівня 3-5 ітерація достатньо для досягнення точності самоузгодження, кращої ніж  $0.01 \text{ см}^{-1}$ . Самоузгоджена квазікласична теорія застосовувалась для розрахунку КО станів з  $J=10$  і  $n_\nu=0,3$ , для яких КО взаємодія значна.

Результати розрахунку наведені у таблицях 1 і 2. Квантові рівні енергії відліковуються відносно безобертальних ( $J=0$ ) коливальних станів з  $E_{\text{vib}}=785.80 \text{ см}^{-1}$  для  $v=0$  і  $E_{\text{vib}}=5463.63 \text{ см}^{-1}$  для  $v=3$ .

Як видно із таблиці 1, наші результати помітно переважають дані праць (Frederick, McClelland, 1986) і (Makarewicz, 1988) практично у всьому діапазоні КО енергій. Дві третини рівнів визначені з похибкою, меншою  $1 \text{ см}^{-1}$ . Відміна решти рівнів від точних фактично не перевершує  $2 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає точності відтворення  $0.004-0.06\%$ . Це погодження приблизно у 3-5 разів краще, ніж у цих працях, а по групі рівнів поблизу сепаратриси  $(K_a, K_c)=(3,7)$ , тобто у найбільш нелінійній частині спектру, єші результати на порядок кращі.

Результати для  $v=3$ ,  $J=10$  ще більш важливі, бо у цьому стані КО взаємодія настільки сильна, що наближені квантові розрахунки, якщо не використовувати занадто високі порядки ТЗ або інші хитрування, внаслідок великих недіагональних членів у матриці гамільтоніана розбігаються з диясисто навіть як існо. Наш класичний опис проводиться практично з тією ж точністю, як і для  $v=0$ . Для найменш точного сепаратрисного значен-

Таблиця 1

Різниця ( $\Delta$ ) між різними наближеними обчисленнями і точним квантовим розрахунком (EQM) для енергії згинку - обергальної взаємодії у молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  для  $v=0$  і  $J=10$  у  $\text{см}^{-1}$ .

		Bunker	Наш	Makarewicz	Fr&McC
$K_a$	$K_c$	EQM*	Delta	Delta	Delta
0	10	1106.59	0.87	0.33	3.16
1	10	1106.61	0.86	0.92	3.17
1	9	1282.94	0.59	2.58	2.27
2	9	1283.83	0.27	2.28	1.98
2	8	1424.52	1.31	6.10	3.71
3	8	1435.33	-0.10	4.55	2.74
3	7	1520.75	-0.94	7.19	1.60
4	7	1571.95	2.20	6.21	-6.81
4	6	1601.72	0.06	8.52	5.61
5	6	1714.22	0.09	6.88	-2.33
5	5	1718.76	0.61	8.38	2.34
6	5	1877.78	-0.10	6.24	-0.51
6	4	1878.13	0.01	6.53	-0.74
7	4	2065.49	-0.45	4.82	-2.39
7	3	2065.50	-0.43	4.85	-0.63
8	3	2274.20	-0.87	3.22	-1.93
8	2	2274.20	-0.87	3.22	-1.57
9	2	2499.96	-1.32	1.74	-2.36
9	1	2499.96	-1.32	1.74	-2.09
10	1	2738.82	-1.76	0.71	-2.56
10	0	2738.82	-1.76	0.71	-1.86

Примітка.\* Ці дані із (Frederick, McClelland, 1986)

ня вона не гірше 0.27%, а для основної частини спектру не нижче 0.02-0.1%. Тут наведені також результати праці (Frederick, 1986).

У додатках А-Е зібрані деякі математичні доведення.

Резюмуючи вищевикладене, можна твердити, що нами розроблена квазікласична теорія для опису вискозбуджених КО стонів в багатоатомних молекулах, в якій урахування великих відцентрових спотворень та сильних КО взаємодій не ґрунтується на ТЗ і яка містить такі основні результати.

І. Одержано зображення для спектральної функції рівняння Шредінґера з КО гамільтоніаном Уотсона у вигляді функціонального інтегралу по усяким конфігураціям допоміжних полів, уве-

Різниця ( $\Delta$ ) між різними наближеними обчисленнями і точним квантовим розрахунком (EQM) для енергії згинно - обертальної взаємодії у молекулі  $\text{H}_2\text{O}$  для  $v=3$  і  $J=10$  у  $\text{см}^{-1}$ .

		Bunker	Наш	Макаревич	Fr&McC	Frederick
Ka	Kc	EQM*	Delta	Delta	Delta	Delta
0	10	1143.56	1.58	0.50	5.87	8.67
1	10	1144.01	1.31	0.25	6.37	8.40
1	9	1382.68	1.23	3.50	1.96	7.03
2	9	1390.92	-1.49	0.87	1.62	3.93
2	8	1546.26	2.01	11.61	-2.35	4.13
3	8	1598.90	0.02	7.67	-5.98	-8.99
3	7	1663.36	4.56	16.58	7.76	11.44
4	7	1801.73	-0.61	13.29	-11.30	-0.76
4	6	1814.10	0.62	19.87	8.18	0.57
5	6	2026.90	-1.54	15.35	-4.46	0.60
5	5	2028.01	-1.12	17.15	-2.51	0.54
6	5	2281.63	-2.26	14.54	-4.66	-0.82
6	4	2281.69	-2.23	14.79	-3.78	-0.84
7	4	2561.17	-2.33	12.45	-5.48	-1.16
7	3	2561.18	-2.33	12.47	-5.23	-1.17
8	3	2859.14	-1.63	9.65	-5.55	-1.26
8	2	2859.14	-1.63	9.65	-5.54	-1.26
9	2	3169.74	-0.72	6.30	-5.81	-1.33
9	1	3169.74	-0.72	6.30	-5.76	-1.33
10	1	3487.47	-1.04	2.61	-5.78	-1.08
10	0	3487.47	-1.04	2.61	-5.70	-1.08

дення яких дозволяє відокремити коливальні та обертальні зміни, від спектральної функції для нового КО гамільтона в розділеними змінами.

2. Сформульовані коливальна та обертальна задачі як квазіенергетичні задачі на власні значення для періодичних гамільтонів для знаходження середньопольових конфігурацій допоміжних полів.

3. Знайдені вирази для середньопольових конфігурацій допоміжних полів у вигляді середніх значень відповічних операторів на квазіенергетичних станах.

4. Отримані вирази як для середньопольової КО енергії, так і для КО енергії з урахуванням квадратичних поправок у вигляді усяких парних кореляцій динамічних змінних.

5. Знайдено правила квантування середньопольової КО енергії у різних наближеннях відносно відцентрового спотворення та КО взаємодії.

6. Показано, що розв'язування вихідної задачі зводиться до квантування фази Беррі для допоміжної обергальної задачі з урахуванням вкладу допоміжної коливальної задачі. В адіабатичному наближенні цей вклад дорівнює фазі Беррі для коливальної задачі.

7. Середньопольові конфігурації допоміжних полів, правила квантування і коливальна та обергальна задачі зв'язані самоузгодженою процедурою.

8. Переходом до уявного часу отриманий евклідів варіант функції Гріна задачі і проведено аналітичне продовження коливальної та обергальної задач для опису рухів у КЗО фазового простору молекули.

9. Отримані вирази для величин дублетного розщеплення вироджених КО рівнів і природної ширини розщеплених рівнів як наслідок існування комплексних орбіт у КЗО на фазовій поверхні кутового моменту молекули. Знайдено, що при тунелюванні уявна частина комплексної орбіти відповідає за розщеплення дублетів, а її дійсна частина визначає значення природної ширини розщеплених рівнів. При надбар'єрному відбиванні ситуація протилежна: дійсна частина орбіти визначає дублетне розщеплення, а уявна - ширину рівня, наявність якої визивається урахуванням відцентрового спотворення та КО взаємодії.

10. Застосування розробленої теорії до конкретної КО задачі про згинно-обергальну взаємодію у молекулі  $H_2O$  продемонструвало помітну перевагу у порівнянні з результатами інших методів.

#### Цитована література:

- Стариков В.И., Тютчев В.Г. Опт. и спектр. 1987. т.63. с.75.  
 Буренин А.В., Полянский О.Л., Шапин С.М. Опт. и спектр. 1982. т.52. с.666.  
 Watson J.K.G. Mol.Phys. 1968. v.15. p.479.  
 Bunker P.R., Landsberg S.M. J.Mol.Spectr. 1977. v.67. p.374.  
 Berry M.V. Proc.Roy.Soc.A. 1984. v.392. p.45.  
 Frederick J.H., McClelland G.M. J.Chem.Phys. 1986. v.84.p.876.  
 Makarewicz J. J.Mol.Spectr. 1983. v.130. p.316.  
 Frederick J.H. Chem Phys.Lett. 1986. v.131. p.60.

Основні матеріали дисертації опубліковані у таких працях:

1. Скалозуб А.С., Цауне А.Я. Функциональное ВКБ приближение для колебательно - вращательного гамильтониана. - В об.:VI Всесоюзный симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Тезисы докладов. Томск, 1982, с.37-40.
2. Скалозуб А.С., Цауне А.Я. Новые методы расчета колебательно - вращательных уровней энергии нежестких молекул. - В об.:XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии. Тезисы докладов, ч.II. г.Томск, 1983г., с.164-166.
3. Скалозуб А.С., Цауне А.Я. Приближение среднего поля для колебательно - вращательного гамильтониана многоатомных молекул // УФЖ, 1988, т.33, №4, с.498-507.
4. Скалозуб А.С., Цауне А.Я. Квантование колебательно - вращательной энергии многоатомных молекул в приближении среднего поля. - (Ред. УФЖ) Киев, 1988г., Деп. в ВИНТИ, №2311-В88, 17с.
5. Скалозуб А.С., Цауне А.Я. Спектр высоковозбужденных вращательных состояний многоатомных молекул в приближении среднего поля // УФЖ, 1989, т.34, №11, с.1651-1654.
6. Скалозуб А.С., Цауне А.Я. Дублетное расщепление уровней колебательно - вращательной энергии многоатомных молекул в приближении среднего поля // УФЖ, 1989, т.34, №12, с.1781-1785.
7. Скалозуб А.С., Цауне А.Я. Квазиклассическая теория высоковозбужденных вращательных состояний в КВ спектрах многоатомных молекул. - В об.:XX Всесоюзный съезд по спектроскопии. Тезисы докладов, ч.I. г.Киев, 1988г., с.159.
8. Skalozub A.S., Tsaune A.Ya. Semiclassical theory of high-excited rotational states in vibration-rotation spectra of molecules. - In.: XXVI colloquium spectroscopicum internationale, v.2, Sofia, 1989, p.158.
9. Скалозуб А.С. Квазиклассическая теория высоковозбужденных вращательных состояний в колебательно - вращательных спектрах многоатомных молекул. I. Условия квантования. - (Ред. Известия вузов. Физика). Деп. в ВИНТИ, № 2179 - В91, 81с.
10. Скалозуб А.С. Квазиклассическая теория высоковозбужденных вращательных состояний в КВ спектрах многоатомных молекул. 1. Дублетное расщепление и естественная ширина уровней

энергии.- (Ред. Известия вузов. Физика) Деп. в ВИНТИ,  
N2440 -- В01, 71с.

11. Skalozub A.S., Tsaune A.Ya. Doublet splitting and natural width of semiclassical high-excited rotational states in vibration-rotation spectra of molecules. - Tenth All-Union Symposium and School on High-Resolution Molecular Spectroscopy, Leonid N. Sinitza, Editor, Proc. SPIE. 1992. V.1811, P.168-172.
12. Skalozub A.S., Tsaune A.Ya. Semiclassical self-consistent approach to a calculation of high-excited rotational states in vibration-rotation spectra of molecules. - XXI European Congress on Molecular Spectroscopy. Austria, August 23-28. 1992. Abstracts. p.179.
13. Skalozub A.S., Tsaune A.Ya. Application of the semiclassical self-consistent approach to the Bunker-Landsberg model of the H<sub>2</sub>O molecule. - High Resolution Molecular Spectroscopy. XI Symposium - School. June 28 - July 7, 1993. Moscow - Nizhni Novgorod - Moscow. Abstracts. p.40.

инв. ктч зак. 572-100.

AB 31.075

**AB 31.075**