

ПОСТРОЕНИЕ ГАМИЛЬТониАНА УОТСОНА МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

Лю Синжуй

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Е.С. Бехтерева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 1916197220@qq.com

THE CONSTRUCTION OF WATSON-TYPE HAMILTONIAN OF WATER MOLECULE

Liu Xingrui

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.S. Bekhtereva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: 1916197220@qq.com

Abstract. A computer program which can fit simultaneously the energy levels of any number of interacting vibrational states for an asymmetric top molecule H_2O of the group C_{2v} has been developed. Interactions up to fourth-order terms in the Hamiltonian, including three kinds of Fermi-type interaction and three kinds of Coriolis-type interaction have been taken into account in the computer program. The part of the Hamiltonian which is diagonal in the vibrational quantum numbers is a Watson-type Hamiltonian with a maximum of 29 parameters. This program has been applied to the five interacting states (101), (021), (120), (200), and (002) of H_2O .

Введение. Современное развитие лазерных технологий значительно стимулирует изучение теории молекулярной спектроскопии. Среди всех типов исследуемых молекул особенное внимание было обращено на молекулу воды по следующим причинам: с одной стороны, поскольку молекула воды является простейшей нелинейной многоатомной молекулой, ее можно рассматривать как типичную систему для проверки различных вычислительных методов. С другой стороны, теоретическое вычисление колебательно-вращательных энергетических уровней молекулы типа асимметричного волчка H_2O усложняется в связи с присутствием резонансных эффектов, возникающих из-за близости расположения колебательных состояний [1]. По этой причине часто возникает необходимость одновременно вычислять вращательные энергии нескольких колебательных состояний с учетом различных резонансных взаимодействий. Для многоатомной молекулы H_2O резонансные эффекты происходят из-за случайного вырождения, к которому приводит соотношение $v_1 \approx 2v_2 \approx v_3$, где v_1 , v_2 и v_3 - колебательные квантовые числа [2], которые соответствуют A_1 , A_1 , B_1 неприводимым представлениям группы C_{2v} . Введем $\mu = 2v_1 + v_2 + 2v_3$ и найдем набор колебательных состояний, находящихся в резонансе.

Одновременное вычисление уровней энергии трех взаимодействующих низколежащих возбужденных колебательных состояний ($\mu = 2, 3$) молекулы H_2O было успешно выполнено Flaud и Саму-Рейрет [3, 4]. Для случая $\mu \geq 4$, когда возникает взаимодействие между более чем тремя возбужденными колебательными состояниями, вычисления становятся намного сложнее.

В рамках данной работы была создана компьютерная программа на языке аналитического программирования FORTRAN. Разработанная программа была использована, чтобы провести теоретический расчёт для энергетических уровней молекулы H_2O с $\mu=4$. Из-за отсутствия

экспериментальных данных об энергетических уровнях состояния (040) в расчет были включены только 5 взаимодействующих состояний (101), (021), (120), (200) и (002) молекулы H₂O.

Метод исследования. Из таблицы характеров группы C_{2v} видим, что волновые функции молекулы воды могут быть разделены на четыре класса по типу симметрии: A₁, A₂, B₁, B₂. Для исследуемых состояний колебательные волновые функции имеют следующие типы симметрии: A₁ (состояния (120), (200) и (002) для удобства обозначаем V=3, 4, 5) и B₁ (состояния (101), (021), т.е. V=1, 2). Колебательно-вращательная волновая функция является произведением колебательной и вращательной функций:

$$|V, J, K, \gamma\rangle = \psi_V S(J, K, \gamma),$$

$$S(J, K, \gamma) = 2^{-\frac{1}{2}}[|J, k\rangle + (-1)^\gamma |J, -k\rangle], \text{ для } K \neq 0$$

$$S(J, 0, 0) = |J, 0\rangle \quad (1)$$

где K=|k| и $\gamma=0$ или 1, ψ_V - колебательная волновая функция, $S(J, K, \gamma)$ - вращательная волновая функция, так называемая "Wang function", которая показывает вращательную симметрию состояний системы [5]. Таким образом, полные волновые функции можно разделить на четыре класса: +s, -s, +a и -a.

Эффективный гамильтониан представляется в виде матрицы [6] (см. рисунок 1), недиагональные вклады в которой соответствуют резонансу Ферми (F_{ij}) и резонансу Кориолиса (C_{ij}).

Γ_V	V	1	2	3	4	5	6
B ₁	1	W ₁₁	F ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆
B ₁	2		W ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆
A ₁	3			W ₃₃	F ₃₄	F ₃₅	F ₃₆
A ₁	4				W ₄₄	F ₄₅	F ₄₆
A ₁	5					W ₅₅	F ₅₆
A ₁	6						W ₆₆

Рис. 1. Иллюстрация эффективного гамильтониана Ватсона

Матрица эффективного гамильтониана была построена с базисом (1) до J=5 с помощью языка программирования FORTRAN. Затем она была диагонализирована для получения колебательно-вращательных энергий молекулы воды.

Результаты. Часть полученных результатов для возбужденного состояния (021) представлена в таблице 1.

Таблица 1

Колебательно-вращательные уровни энергии возбуждённого состояния (021) до $J=3$

Вращательные квантовые числа			Полная симметрия волновой функции	Энергия, см ⁻¹
J	K _a	K _c		
0	0	0	+a	6877.731
1	0	1	+a	6904.295
1	1	0	-a	6925.781
1	1	1	+s	6919.865
2	0	2	+a	6957.369
2	1	1	-a	6978.896
2	2	0	+a	7033.618
2	1	2	+s	6961.179
2	2	1	-s	7033.618
3	0	3	+a	7036.842
3	1	2	-a	7058.431
3	2	1	+a	7104.522
3	3	0	-a	7207.604
3	1	3	+s	7023.095
3	2	2	-s	7104.522
3	3	1	+s	7207.604

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beardsworth R., Bunke P.R., Jensen P., Kraemer W.P. Rotation-Vibration Energy Levels of H₂O and C₃ Calculated Using the Nonrigid Bender Hamiltonian // J. Mol. Spectrosc. – 1986. – V. 118. – P. 50-63.
2. Camy-Peyret C., Flaud J.M. Vibration-Rotation Intensities in H₂O-Type Molecules Application to the 2ν₂, ν₁ and ν₃ Bands of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. – 1975. – V. 55. – P. 278-310.
3. Flaud J.M., Camy-Peyret C. The Interacting States (020), (100), and (001) of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. – 1974. – V. 51. – P.142-150.
4. Camy-Peyret C., Flaud J.M. The Interacting States (030), (110), and (011) of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. – 1976. – V. 59. – P. 327-337.
5. Yelyashevich M.A. Rotational Vibrational Energy of Polyatomic Molecules // Tr. Gos. Opt. Inst. – 1938. – V. 106. – P. 938.
6. Kwan Y.Y. The Interacting States of an Asymmetric Top Molecule XY₂ of the Group C_{2v}: Application to Five Interacting States (101), (021), (120), (200), and (002) of H₂¹⁶O // J. Mol. Spectrosc. – 1978. – V. 71. – P. 260-280.