



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. Н. Брюханов, В. Я. Галин, В. Е. Зуев, Ю. С. Макушкин, В. Г. Тютерев, Аналитические вычисления с помощью ЭВМ в молекулярной спектроскопии, *Докл. АН СССР*, 1980, том 254, номер 4, 842–846

<https://www.mathnet.ru/dan43942>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.81

15 мая 2025 г., 13:26:25



В.Н. БРЮХАНОВ, В.Я. ГАЛИН, член-корреспондент АН СССР В.Е. ЗУЕВ,
Ю.С. МАКУШКИН, Вл. Г. ТЮТЕРЕВ

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Четко выраженная тенденция современного развития математики, физики, химии и других естественных наук заключается во все более возрастающем применении методов, основанных на системах для аналитических вычислений (САВ) с помощью ЭВМ (¹).

В качестве примера эффективного использования САВ могут быть рассмотрены проблемы молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. В связи с интенсивным развитием за последние годы методов спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения и чувствительности (лазерная и фурье-спектроскопия) существенно повысились требования к точности количественного теоретического описания тонкой структуры колебательно-вращательных спектров молекул.

Особенность современной молекулярной спектроскопии состоит в том, что в теории возмущений, являющейся в настоящее время математической основой таких исследований, необходимо учитывать высокие порядки приближений. Так, при интерпретации экспериментально зарегистрированного спектра CO (²) и J₂ (³) возникают константы Y_{6,0} и Y_{9,0}, соответствующие 10 и 16 порядкам теории возмущений соответственно, а при анализе чисто вращательного спектра водяного пара получены центробежные постоянные (⁴), для вычисления которых необходимо привлекать 12-й порядок теории возмущений. Указанные требования практически не могут быть реализованы традиционными методами. В Институте оптики атмосферы и Вычислительном центре СО АН СССР в последние годы разрабатываются алгоритмы соответствующих аналитических вычислений с помощью ЭВМ.

Настоящая работа посвящена системам для аналитических вычислений, связанных с решением уравнения Шредингера, определяющего колебательно-вращательные состояния молекул с учетом внутримолекулярных взаимодействий

$$(1) \quad H\psi = E\psi.$$

Решение уравнения (1) существенно зависит от типа молекул (двухатомные, линейные многоатомные, молекулы типа асимметричного, симметричного и сферического волчков) и может быть выполнено различными вариантами метода возмущений (метод контактных преобразований (к.п.) (⁵, ⁶) и различные варианты проекционной формулировки теории возмущений (⁷, ⁸)), которые дают одинаковые конечные результаты, но промежуточные формулы могут существенно различаться. Это обстоятельство может быть использовано для оптимального выбора процедуры вычислений.

Для двухатомных молекул полная колебательно-вращательная энергия может быть представлена в форме

$$(2) \quad E_{vJ}^{(n)} = \sum_{ml} Y_{ml}^{(n)} (v + \frac{1}{2})^m \{J(J+1)\}^l = \sum_{ml} \mathcal{E}_{ml}^{(n)} v^{[m]} \{J(J+1)\}^l,$$

где n – порядок теории возмущений, $v^{l^m} \equiv v(v-1) \dots (v-m+1)$. Постоянные Y_{ml} (коэффициенты Данхэма) и \mathcal{E}_{ml} являются спектроскопическими постоянными и зависят от молекулярных параметров, т.е. от частоты гармонического колебания ω , равновесной вращательной постоянной β и коэффициентов ангармоничности α_n ,

$$(3) \quad Y_{ml} = f_{ml}(\omega, \beta, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \dots), \quad \mathcal{E}_{ml} = \varphi_{ml}(\omega, \beta, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \dots).$$

В САВ для этих молекул использован метод контактных преобразований ⁽⁶⁾ в представлении вторичного квантования ⁽⁹⁾. Реализованная на БЭСМ-6 (на языке ФОРТРАН) САВ включает в себя следующие операции:

- запись в память ЭВМ информации об исходном гамильтониане H ;
 - алгоритмизацию рекуррентных формул к.п.;
 - правила перехода от (p, q) -представления к представлению (a^+, a) ;
 - упорядочение степеней операторов a^+, a ;
 - решение операторных уравнений к.п.;
 - приведение подобных членов с учетом некоммутативности a^+ и a .
- В результате ЭВМ "выдает" функцию приведенной энергии ⁽¹⁰⁾

$$(4) \quad k_{\kappa_{ml}}^{(n)} \equiv k_{\kappa}(n, m, l, \mathbf{r}),$$

заданную на множителе целочисленных аргументов $k, m, l, n, \mathbf{r} \equiv \{r_0, r_1, r_2, \dots, r_n\}$. При значении $k = n$ эта функция полностью определяет зависимость энергии от молекулярных параметров в n -м приближении

$$(5) \quad Y_{ml}^{(n)} = \omega \beta^{2l} \sum_{\mathbf{r}} n_{\kappa_{ml}}^{(n)}(\mathbf{r}) \left\{ \beta^{r_0} \alpha_1^{r_1} \alpha_2^{r_2} \dots \alpha_n^{r_n} \right\}$$

(аналогично для \mathcal{E} -параметров).

Полученные на ЭВМ таблицы функции $k_{\kappa}^{(n)}$ при $k < n$ определяют аналитическую зависимость S -генераторов к.п. и волновых функций молекулы ψ_{vJ} от молекулярных параметров ⁽¹¹⁾. В табл. 1 дан пример расшифровки таблиц функции приведенной энергии ${}^{12}k_{0.7}^{(12)}$ как аналитического выражения $Y_{0.7}^{(12)}$. В табл. 2 приведен набор полученных таким образом коэффициентов $Y_{mj}^{(n)}$, который является наиболее полным в спектроскопической литературе и содержит все известные ранее формулы в частном случае. С целью наиболее полного использования возможностей ЭВМ БЭСМ-6 для вывода формул, перечисленных в табл. 3 (комплекс программ САВ для двухатомных молекул), использованы различные модификации описанной выше

Т а б л и ц а 1

Таблицы функции $\mathcal{K}_{0.7}$ (БЭСМ-6)				Аналитические выражения для $Y_{0.7}$
\mathcal{K}	\mathbf{r}	\mathcal{K}	\mathbf{r}	
1458	(7 5)	315	(8 1 0 1)	$Y_{0.7}^{12} = \omega \beta^{14} \times$ $\times \{ 1458 \beta^7 \alpha_1^5 + 315 \beta^8 \alpha_1 \alpha_3$ $+ 5103 \beta^8 \alpha_1^4 + 1265 \beta^{12}$ $+ 8316 \beta^9 \alpha_1^3 - 1012 \beta^{10} \alpha_2$ $+ 7969,5 \beta^{10} \alpha_1^2 + 165 \beta^9 \alpha_3$ $- 1296 \beta^7 \alpha_1^3 \alpha_2 + 192 \beta^7 \alpha_1 \alpha_2$ $- 3024 \beta^8 \alpha_1^2 \alpha_2 + 168 \beta^8 \alpha_2$ $+ 180 \beta^7 \alpha_1^2 \alpha_3 - 20 \beta^7 \alpha_2 \alpha_3$ $+ 4554 \beta^{11} \alpha_1 - 18 \beta^7 \alpha_1 \alpha_4$ $- 2772 \beta^9 \alpha_1 \alpha_2 - 18 \beta^8 \alpha_4$ $+ \beta^7 \alpha_5 \}$
5103	(8 4)	1265	(12)	
8316	(9 3)	-1012	(10, 0 1)	
7969,5	(10, 2)	165	(9 0 0 1)	
-1296	(7 3 1)	192	(7 1 2)	
-3024	(8 2 1)	168	(8 0 2)	
180	(7 2 0 1)	-20	(7 0 1 1)	
4554	(11, 1)	-18	(7 1 0 0 1)	
-2772	(9 1 1)	-18	(8 0 0 0 1)	
		1	(7 0 0 0 0 1)	

П р и м е ч а н и е. Компоненты вектора \mathbf{r} соответствуют степеням параметров $\beta = (2B_e/\omega_e)^{1/2}$ и $a_n = (k_n + 2/\omega_e)$ (см (5) и ^(10, 11)).

Таблица 2

m	$j = 0$			1			2			3		4		5	6	7	8	9	10
0	\overline{Y}_{00}^2	Y_{00}^6	Y_{00}^{10}	\overline{Y}_{01}^0	\overline{Y}_{01}^4	Y_{01}^8	\overline{Y}_{02}^2	\overline{Y}_{02}^6	Y_{02}^{10}	\overline{Y}_{03}^4	Y_{03}^8	\overline{Y}_{04}^6	Y_{04}^{10}	\underline{Y}_{05}^8	\underline{Y}_{06}^{10}	Y_{07}^{12}	Y_{08}^{14}	Y_{09}^{16}	$Y_{0.10}^{18}$
1	\overline{Y}_{10}^0	\overline{Y}_{10}^4	Y_{10}^8	\overline{Y}_{11}^2	\overline{Y}_{11}^6	Y_{11}^{10}	\overline{Y}_{12}^4		Y_{12}^8	\overline{Y}_{13}^6	Y_{13}^{10}	\underline{Y}_{14}^8		$Y_{1.5}^{10}$	$Y_{1.6}^{12}$	Y_{17}^{14}	Y_{18}^{16}		
2	\overline{Y}_{20}^2	\overline{Y}_{20}^6	Y_{20}^{10}	\overline{Y}_{21}^4		Y_{21}^8	\overline{Y}_{22}^6		Y_{22}^{10}	\underline{Y}_{23}^8		\underline{Y}_{24}^{10}		Y_{25}^{12}	Y_{26}^{14}				
3	$\overline{Y}_{3.0}^4$		$Y_{3.0}^8$	\overline{Y}_{31}^6		Y_{31}^{10}	\underline{Y}_{32}^8			Y_{33}^{10}									
4	$\overline{Y}_{4.0}^6$		$Y_{4.0}^{10}$	Y_{41}^8			Y_{42}^{10}												
5	$Y_{5.0}^8$			Y_{51}^{10}															
6	$Y_{6.0}^{10}$																		
7	$Y_{7.0}^{12}$																		

Примечания: 1. Коэффициенты, посчитанные в $(^{13})$, подчеркнуты сверху, в $(^{14})$ — снизу. 2. Явные выражения для $Y_{mj}^{(n)}$ и $\&_{mj}$ до $n \leq 10$ приведены в $(^{11})$ (константы восьмого порядка $Y^{(8)}$ позднее рассчитывались также в $(^{15})$).

Т а б л и ц а 3

БЭСМ-6	Программа	Каждая программа работает как в У, так и в &-форме	Входные данные
10	Капгоор*-I	Используется для вычисления E_{ij} в n -м порядке	n — порядок теории возмущений
8	Капгоор-II	Используется для нахождения волновых функций	n
10	Капгоор-III	Считает только главные вклады в спектроскопические постоянные	n
12	Капгоор-vib	Считает только колебательные спектроскопические $Y_{m,0}$ постоянные & $m,0$.	n
18	Капгоор-c.d.	Считает только центробежные постоянные Y_{mj} и & m_j с большими значениями	n и j_{\max}

* Контактные аналитические преобразования гамильтониана одномерного осциллирующего ротора (l^2).

САВ. Для других типов молекул уравнение (1) решается, как известно (l^2), в два этапа. Вначале исследуется в том или ином приближении задача о колебаниях ядер и строится эффективный вращательный гамильтониан для одного (в отсутствие вырождений и случайных резонансов) или нескольких (при наличии вырождений и случайных резонансов) колебательных состояний, а затем решается вращательная задача.

В Институте оптики атмосферы СО АН СССР создана САВ, с помощью которой строится энергия колебаний ядер

$$(6) \quad E_V = \sum_i \omega_i (v_i + \frac{1}{2}) + \sum_{ik} x_{ik} (v_i + \frac{1}{2}) (v_k + \frac{1}{2}) + \sum_{ikl} y_{ikl} (v_i + \frac{1}{2}) (v_k + \frac{1}{2}) (v_l + \frac{1}{2}) \dots$$

(находятся формулы, связывающие спектроскопические постоянные $\omega_i, x_{ik}, y_{ikl}$ с молекулярными параметрами) и устанавливается зависимость от молекулярных параметров постоянных h_{pqr} , входящих в эффективный вращательный гамильтониан

$$(7) \quad H_R^{[V]} = \sum h_{pqr} (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p),$$

$$(8) \quad h_{pqr} = h_{pqr}^0 + \sum_i h_{pqr}^i (v_i + \frac{1}{2}) + \sum_{ik} h_{pqr}^{ik} (v_i + \frac{1}{2}) (v_k + \frac{1}{2}) + \dots$$

Эта САВ основывается на проекционных формулировках теории возмущений и включает в себя следующие элементы:

запись полного оператора H в память ЭВМ;

формирование ряда теории возмущений и общего вида $H_k^{[V]}$;

вычисление матричных элементов от колебательных операторов в аналитической форме;

приведение подобных, перемножение функций от молекулярных констант и квантовых чисел, поиск наибольшего общего делителя;

упорядочение произведений некоммутирующих вращательных операторов произвольной степени.

Описанная выше САВ применима (с небольшими модификациями) к молекулам любого типа как при наличии, так и в отсутствие вырождений и случайных резонансов. В настоящее время она реализована на ЭВМ БЭСМ-6 (на языке АЛГОЛ) для трехатомных линейных молекул и молекул типа асимметричного волчка. С ее помощью, например, впервые получены формулы для постоянных $h_{200}^{ik}, h_{020}^{ik}, h_{002}^{ik}$.

В заключение отметим, что в ближайшие годы метод САВ должен занять важное место как в развитии теории колебательно-вращательных спектров молекул, так и в количественной интерпретации соответствующих экспериментальных данных.

Томский филиал Института оптики атмосферы
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
3 VI 1980

Вычислительный центр
Сибирского отделения Академии наук СССР, Новосибирск

ЛИТЕРАТУРА

- ¹В.П. Гердт, О.В. Тарасов, Д.В. Шурков, УФН, т. 130, № 1, 113 (1980). ²A.W. Mantz, J.P. Maillard et al., J. Mol. Spectroscop., v. 57, 155 (1975). ³P. Luc, S. Gerstenkorn, Atlas du spectre d'absorption de la molecule d'iode, Paris, 1977. ⁴C. Camy-Payret, J.M. Flaud, Mol. Phys., v. 32, 523 (1976). ⁵G. Amat, H.H. Nielsen, G. Tarrago, Rotation - Vibration of Polyatomic Molecules, N. Y., 1971. ⁶Ю.С. Макушкин, Вл. Г. Тютереv, Изв. высш. учебн. зав., Физика, № 7, 75 (1977). ⁷D.J. Klein, J. Chem. Phys., v. 61, 786 (1974). ⁸Ю.С. Макушкин, Оптика и спектроскоп., т. 37, 662 (1974). ⁹Ю.С. Макушкин, Вл. Г. Тютереv, там же, т. 37, 59 (1974). ¹⁰Ю.С. Макушкин, Вл. Г. Тютереv, Реализация контактных преобразований гамильтониана на ЭВЦМ в аналитической форме, Препринт ИОА СО АН СССР, № 12, 1975. ¹¹В.Я. Галин, Ю.С. Макушкин, Вл.Г. Тютереv, Колебательно-вращательные энергии и волновые функции двухатомных молекул, Препринты ИОА СО АН СССР, № 13, № 14, 1975. ¹²В.Я. Галин, Ю.С. Макушкин и др., Деп. ВИНТИ, № 2013-77, 1977. ¹³J.L. Dunham, Phys. Rev., v. 41, 721 (1932). ¹⁴H.W. Wolley, J. Chem. Phys., v. 37, 1307 (1962); v. 65, 792 (1972). ¹⁵J. P. Bonanich, J. Quant. Spectroscop., Radiat. Transfer, v. 19, 381 (1978).

УДК 532.5; 517.9; 539.2

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

С.С. ГРИГОРЯН

ОБ ОСРЕДНЕНИИ ФИЗИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

(Представлено академиком Л.И. Седовым 20 I 1980)

Многие проблемы естествознания при их количественном описании приводятся к математическим задачам определения системы функций многих переменных $u_i(x_k)$, удовлетворяющих дифференциальным уравнениям с частными производными при соответствующих дополнительных (начальных и краевых) условиях или иным уравнениям с более сложными операторами. Примеры — проблемы гидродинамики и других разделов механики сплошных сред, электродинамики, теории теплопроводности и диффузии, гляциологии и т.д. Целью решения этих математических задач является определение указанных систем функций, т.е. построение соответствующих физических полей. Однако для достижения целей, ради которых и ставится математическая задача, как правило, требуется существенно меньше информации, чем та, что содержится в системе функций $u_i(x_k)$. Обычно представляют интерес не сами эти функции в полном объеме, а некоторые функционалы от них.

В ряде случаев поле $u_i(x_k)$ имеет сильно "изрезанный" вид, т.е. наряду с плавно меняющейся частью содержит быстро осциллирующие; во многих приложениях интерес представляет лишь плавно меняющаяся часть. В других случаях в постановке математической задачи для определения $u_i(x_k)$ часть исходных данных (функции, задающие коэффициенты уравнений, начальные и краевые условия) из-