ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ
Т. 56, № 7 ФИЗИКА 2013

УДК 530.145

А.Л. ФОМЧЕНКО, А.Г. ЛИТВИНОВСКАЯ, И.Б. БОЛОТОВА, Н.И. РАСПОПОВА, Ю.С. АСЛАПОВСКАЯ, В.А. ЗАМОТАЕВА, Ю.В. КРИВЧИКОВА, Ю.В. ЧЕРТАВСКИХ

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В АКСИАЛЬНО-СИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛАХ XYZ_3 СИММЕТРИИ C_{3v}

На основе формализма неприводимых тензорных операторов определена в общем виде операторная матрица эффективного вращательного оператора для молекул аксиальной симметрии типа XYZ_3. На основе симметричных свойств гамильтониана и колебательных волновых функций такого типа молекул получен ряд ранее неизвестных соотношений между спектроскопическими параметрами.

Ключевые слова: *симметрия молекулы, свойства гамильтониана, спектроскопические параметры.*

Введение

В течение многих лет колебательно-вращательная спектроскопия высокого разрешения остается источником наиболее точной информации о структуре и внутренних свойствах молекул. Информация, которая может быть извлечена из высокоточного экспериментального спектра микроволнового, инфракрасного и видимого диапазонов, затем может быть использована для решения многочисленных как чисто академических, так и прикладных задач физической химии, астрофизики и планетологии, изучения земной атмосферы и экологических проблем и т.д. В свою очередь, решение проблемы корректного извлечения физической информации из спектров высокого разрешения основывается на выполнении двух тесно связанных проблем: математического моделирования внутримолекулярных эффектов и взаимодействий и методов интерпретации спектральных линий в экспериментально зарегистрированных спектрах. Последняя задача (интерпретация спектральных линий) во многих случаях оказывается чрезвычайно сложной, особенно для высоковозбужденных колебательных состояний с наличием многочисленных случайных взаимодействий. В этих условиях единственный реальный путь решения задачи заключается в возможности теоретического предсказания как можно большего числа параметров используемой модели молекулы с помощью так называемых эффективных гамильтонианов молекулы [1–5] с последующей их фиксацией в процессе решения задачи.

В данной работе рассматривается задача определения подобного рода соотношений, позволяющих на основе фундаментальных параметров (параметров внутримолекулярной потенциальной функции и структурных параметров молекулы) определить наиболее важные спектроскопические характеристики модели молекулы типа симметричного волчка и тем самым существенно облегчить решение задач интерпретации сложных колебательно-вращательных спектров в высоковозбужденных состояниях. Основой для решения задачи является операторная теория возмущений (в нашем случае использовалась так называемая матричная формулировка операторной теории возмущений [3]), общий вид колебательно-вращательного гамильтониана произвольной многоатомной молекулы [2–6], результаты, полученные на основе теории неприводимых тензорных систем [1–6].

1. Матрица эффективного вращательного гамильтониана

Можно показать (см., например, [1–4]), что эффективный гамильтониан молекулы типа симметричного волчка может быть записан в следующем виде:

$$H^{\text{vib-rot}} = \sum_{i,j} |i\rangle\langle j| H^{i,j}, \qquad (1)$$

где $|i\rangle$ и $\langle j|$ – колебательные функции; операторы $H^{i,j}$ зависят только от вращательных операторов J_α, суммирование выполняется по всем вырожденным и/или взаимодействующим колебательным состояниям. В нашем случае, поскольку молекула XYZ_3 имеет симметрию C_{3v}, как вращательные операторы $H^{i,j}$, так и колебательные функции $|i\rangle$ и $\langle j|$ в уравнении (1) должны обладать свойствами неприводимых тензорных наборов, относящихся к группе симметрии C_{3v}. В целях экономии места мы не будем приводить здесь подробные вычисления, а просто отметим, что на основании результатов работ [3, 8–12] можно показать, что блоки эффективного оператора (1) будут иметь вид, приведенный ниже.

2.1. Диагональные блоки A_1- и/или A_2-симметрии

Диагональные блоки A_1- и/или A_2-симметрии имеют следующий вид:

$$H_{vA_\lambda,vA_\lambda} = | vA_\lambda\rangle\langle vA_\lambda | \Big\{ E^{vA_\lambda} + A^{vA_\lambda}(J_x^2 + J_y^2) + B^{vA_\lambda} J_z^2 - D_J^{vA_\lambda} J^4 - D_{JK}^{vA_\lambda} J^2 J_z^2 - D_{JK}^{vA_\lambda} J^2 J_z^2 - \\ - D_K^{vA_\lambda} J_z^4 + H_J^{vA_\lambda} J^6 + \ldots + \left[\frac{1}{2}\varepsilon^{vA_\lambda} + \frac{1}{2}\varepsilon_J^{vA_\lambda} J^2 + \varepsilon_K^{vA_\lambda} J_z^2 + \ldots), (J_+^3 - J_-^3) \right]_+ + \ldots \Big\}. \tag{2}$$

Здесь B^{vA_λ}, C^{vA_λ}, $D_J^{vA_\lambda}$, $D_{JK}^{vA_\lambda}$, $D_K^{vA_\lambda}$, $H_J^{vA_\lambda}$, $H_{JK}^{vA_\lambda}$, $H_K^{vA_\lambda}$, $L_J^{vA_\lambda}$, … – вращательные параметры и параметры центробежного искажения. Операторы $(J_+^3 + J_-^3)$ связывают вращательные состояния $|JK\rangle$ и $|JK'\rangle$ $(-J \le k,\, k' \le J)$ с разными значениями квантовых чисел k, а именно $\Delta k = k - k' = \pm 3$. Они ответственны за a_1/a_2-расщепление уровней с $K = 3$ ($K = |k|$). Параметры $\varepsilon_J^{A_\lambda}/\varepsilon_J'^{A_\lambda}$, $\varepsilon_K^{A_\lambda}/\varepsilon_K'^{A_\lambda}$, … описывают зависимости J и K главного параметра $\varepsilon^{A_\lambda}/\varepsilon'^{A_\lambda}$; $[\ldots, \ldots]_+$ обозначает антикоммутатор.

2.2. Диагональные блоки E-симметрии

Для дважды вырожденных колебательных состояний оператор $H^{vE,vE}$ имеет вид

$$H_{vE,vE} = H_{vE,vE}^{(1)} + H_{vE,vE}^{(2)} + H_{vE,vE}^{(3)}, \tag{3}$$

где

$$H_{vE,vE}^{(1)} = (| vE_1 >< vE_1 | + | vE_2 >< vE_2 |) \Big\{ E^{vE} + A^{vE}(J_x^2 + J_y^2) + B^{vE} J_z^2 - D_J^{vE} J^4 - \\ - D_{JK}^{vE} J^2 J_z^2 - D_K^{vE} J_z^4 + H_J^{vE} J^6 + H_{JK}^{vE} J^4 J_z^2 + H_{KJ}^{vE} J^2 J_z^4 + + H_K^{vE} J_z^6 + L_J^{vE} J^8 + \ldots + \\ + \left[\left(\tfrac{1}{2}\varepsilon^{vE} + \tfrac{1}{2}\varepsilon_J^{vE} J^2 + \tfrac{1}{2}\varepsilon_K^{vE} J_z^2 + \ldots \right), \left(J_+^3 - J_-^3 \right) \right]_+ + \\ + \left[\left(\varepsilon'^{vE} J_z + \varepsilon'^{vE}_J J_z J^2 + \varepsilon'^{vE}_K J_z^3 + \ldots \right), \left(J_+^3 + J_-^3 \right) \right]_+ \Big\}; \tag{4}$$

$$H_{vE,vE}^{(2)} = (| vE_1\rangle\langle| vE_2 - | vE_2\rangle\langle vE_1 |) \{ \eta^{vE} J_z + \eta_J^{vE} J_z J^2 + \eta_K^{vE} J_z^3 + \eta_{JJ}^{vE} J_z J^4 + \ldots \}; \tag{5}$$

$$H_{vE,vE}^{(3)} = (| vE_2\rangle\langle vE_2 | - | vE_1\rangle\langle vE_1 |) \Big\{ \left[iA^{vE}, (J_+ - J_-) \right]_+ + \left[B^{vE}, (J_+ + J_-) \right]_+ + \\ + \left[C^{vE}, \left(J_+^2 + J_-^2 \right) \right]_+ + \ldots \Big\} + (| vE_1\rangle\langle vE_2 | + | vE_2\rangle\langle vE_1 |) \Big\{ \left[A^{vE}, (J_+ + J_-) \right]_+ + \left[iB^{vE}, (J_+ - J_-) \right]_+ + \\ + \left[iC^{vE}, \left(J_+^2 - J_-^2 \right) \right]_+ + \ldots \Big\}; \tag{6}$$

$$A^{vE} = \tfrac{1}{2}\alpha^v + \tfrac{1}{2}\alpha_J^v J^2 + \alpha_K^v J_z^2 + \tfrac{1}{2}\alpha_{JJ}^v J^4 + \alpha_{JK}^v J^2 J_z^2 + \alpha_{KK}^v J_z^4 + \ldots \\ + \alpha_{JJK}^v J^4 J_z^2 + \ldots + \alpha_{JKK}^v J^2 J_z^4 + \ldots, \\ B^{vE} = \beta^v J_z + \beta_J^v J_z J^2 + \beta_K^v J_z^3 + \beta_{JJ}^v J^4 J_z + \beta_{JK}^v J^2 J_z^3 + \ldots, \\ C^{vE} = \tfrac{1}{2}\gamma^v + \tfrac{1}{2}\gamma_J^v J^2 + \gamma_K^v J_z^2 + \tfrac{1}{2}\gamma_{JJ}^v J^4 + \gamma_{JK}^v J^2 J_z^2 + \gamma_{KK}^v J_z^4 + \ldots + \gamma_{JJK}^v J^4 J_z^2 + \ldots. \tag{7}$$

2.3. Блоки взаимодействия Кориолиса $A_1 - E$-, или $A_2 - E$-типа

Операторы, описывающие взаимодействие Кориолиса, связывают колебательные состояния A_1/A_2- и E-симметрии и имеют следующий вид:

$$H_{vA_1,v'E} = |\, vA_1 >< v'E_1 \,| \Big\{ [iA^{vA_1,v'E},(J_+ - J_-)]_+ + [B^{vA_1,v'E},(J_+ + J_-)]_+ + [C^{vA_1,v'E},(J_+^2 + J_-^2)]_+ + \\ + [iD^{vA_1,v'E},(J_-^2 - J_+^2)]_+ \Big\} + |\, vA_1 >< v'E_2 \,| \Big\{ [A^{vA_1,v'E},(J_+ + J_-)]_+ + [iB^{vA_1,v'E},(J_- - J_+)]_+ + \\ + [iC^{vA_1,v'E},(J_+^2 - J_-^2)]_+ + [D^{vA_1,v'E},(J_+^2 + J_-^2)]_+ \Big\}; \quad (8)$$

$$H_{vA_2,v'E} = -|\, vA_2 >< v'E_2 \,| \Big\{ [iA^{vA_2,v'E},(J_+ - J_-)]_+ + [B^{vA_2,v'E},(J_+ + J_-)]_+ + [C^{vA_2,v'E},(J_+^2 + J_-^2)]_+ + _{\dots} \Big\} + \\ + |\, vA_2 >< v'E_1 \,| \Big\{ [A^{vA_2,v'E},(J_+ + J_-)]_+ + [iB^{vA_2,v'E},(J_- - J_+)]_+ + \\ + [iC^{vA_2,v'E},(J_+^2 - J_-^2)]_+ + _{\dots} \Big\}. \quad (9)$$

Операторы A^{vA_i}, B^{vA_i}, … и т.д. можно получить на основе уравнения (7) заменой параметров α^v, β^v, ...с $\alpha^{va_i,v'e}$, $\beta^{va_i,v'e}$ и т.д. (i = 1, 2).

2.4. Блоки взаимодействия Кориолиса $A_1 - A_2$-типа

Оператор взаимодействия Кориолиса $A_1 - A_2$-типа имеет вид

$$H_{vA_1,v'A_2} = |\, vA_1 >< v'A_2 \,| \{ \eta^{vA_1,v'A_2} J_z + \eta_J^{vA_1,v'A_2} J_z J^2 + \eta_K^{vA_1,v'A_2} J_z^3 + _{\dots} \}. \quad (10)$$

2.5. Взаимодействие Ферми $A_1 - A_2$-, $A_2 - A_2$- или $E - E$-типа

В соответствии со свойствами симметрии, операторы взаимодействия типа Ферми имеют точно такую же форму, как и диагональные операторы уравнений (2) – (7). Конечно, все спектроскопические параметры, такие, как $E^{v\gamma}$, $A^{v\gamma}$, ..., η^{vE}, ..., α^v, … и т.д., должны быть заменены на соответствующие параметры взаимодействия, такие, как $F^{v\gamma,v'\gamma}$, ..., , $\eta^{vE,v'E}$, … $\alpha^{v,v'}$, ... и т.д.:

$$H_{\upsilon A_\lambda,\upsilon' A_\lambda} = |\, \upsilon A_\lambda >< \upsilon' A_\lambda \,| \Bigg\{ F^{\upsilon A_\lambda,\upsilon' A_\lambda} + F_A^{\upsilon A_\lambda,\upsilon' A_\lambda}(J_x^2 + J_y^2) + F_B^{\upsilon A_\lambda,\upsilon' A_\lambda} J_z^2 - F_{D_J}^{\upsilon A_\lambda,\upsilon' A_\lambda} J^4 + \dots + \\ + \left[\left(F_{\varepsilon}^{\upsilon A_\lambda,\upsilon' A_\lambda} J_z + F_{\varepsilon_J}^{\upsilon A_\lambda,\upsilon' A_\lambda} J_z J^2 + F_{\varepsilon_K}^{\upsilon A_\lambda,\upsilon' A_\lambda} J_z^3 + \dots \right), (J_+^3 + J_-^3) \right]_+ + \dots \Bigg\}, \quad (11)$$

где λ = 1 или 2 и

$$H_{\upsilon E,\upsilon' E} = H_{\upsilon E,\upsilon' E}^{(1)} + H_{\upsilon E,\upsilon' E}^{(2)} + H_{\upsilon E,\upsilon' E}^{(3)}, \quad (12)$$

где

$$H_{\upsilon E,\upsilon' E}^{(1)} = (|\, \upsilon E_1 >< \upsilon' E_1 \,| + |\, \upsilon E_2 >< \upsilon' E_2 \,|) \Bigg\{ F^{\upsilon E,\upsilon' E} + F_J^{\upsilon E,\upsilon' E}(J_x^2 + J_y^2) + F_K^{\upsilon E,\upsilon' E} J_z^2 + \dots + \\ + \left[\left(F_{\varepsilon}^{\upsilon E,\upsilon' E} J_z + F_{\varepsilon_J}^{\upsilon E,\upsilon' E} J_z J^2 + \dots \right), (J_+^3 + J_-^3) \right]_+ + \dots \Bigg\}; \quad (13)$$

$$H_{\upsilon E,\upsilon' E}^{(2)} = (|\, \upsilon E_1 >< \upsilon' E_2 \,| - |\, \upsilon E_2 >< \upsilon' E_1 \,|) \{ \eta^{\upsilon E,\upsilon' E} J_z + \eta_J^{\upsilon E,\upsilon' E} J_z J^2 + \eta_K^{\upsilon E,\upsilon' E} J_z^3 + \eta_{JJ}^{\upsilon E,\upsilon' E} J_z J^4 + \dots \}; \quad (14)$$

$$H_{\upsilon E,\upsilon' E}^{(3)} = (|\, \upsilon E_2 >< \upsilon' E_2 \,| - |\, \upsilon E_1 >< \upsilon' E_1 \,|) \Big\{ [iA^{\upsilon E,\upsilon' E},(J_+ - J_-)]_+ + \\ + [B^{\upsilon E,\upsilon' E},(J_+ + J_-)]_+ + [C^{\upsilon E,\upsilon' E},(J_+^2 + J_-^2)]_+ \} + \\ + (|\, \upsilon E_1 >< \upsilon' E_2 \,| + |\, \upsilon E_2 >< \upsilon' E_1 \,|) \{ [A^{\upsilon E,\upsilon' E},(J_+ + J_-)]_+ + \\ + [iB^{\upsilon E,\upsilon' E},(J_- - J_+)]_+ + [iC^{\upsilon E,\upsilon' E},(J_+^2 + J_-^2)]_+ \Big\}; \quad (15)$$

$$A^{vE,vE'} = \frac{1}{2}\alpha^{vv'} + \frac{1}{2}\alpha_J^{vv'} J^2 + \alpha_K^{vv'} J_z^2 + \frac{1}{2}\alpha_{JJ}^{vv'} J^4 + \alpha_{JK}^{vv'} J^2 J_z^2 + \alpha_{KK}^{vv'} J_z^4 + \dots + \\ + \alpha_{JJK}^{vv'} J^4 J_z^2 + \alpha_{JKK}^{vv'} J^2 J_z^4 + \dots,$$

$$B^{vE,vE'} = \beta^{vv'} J_z + \beta_J^{vv'} J_z J^2 + \beta_K^{vv'} J_z^3 + \beta_{JJ}^{vv'} J^4 J_z + \beta_{JK}^{vv'} J^2 J_z^3 + ..., \tag{16}$$

$$C^{vE,vE'} = \frac{1}{2}\gamma^{vv'} + \frac{1}{2}\gamma_J^{vv'} J^2 + \gamma_K^{vv'} J_z^2 + \frac{1}{2}\gamma_{JJ}^{vv'} J^4 + \gamma_{JK}^{vv'} J^2 J_z^2 + \ldots .$$

Полученные в данном разделе результаты имеют фундаментальное значение, поскольку позволяют корректно описывать разнообразные проявляющиеся в молекулах типа симметричного волчка эффекты и взаимодействия.

3. Операторная теория возмущений и симметризованные колебательные функции

В данном параграфе представлены основные формулы операторной теории возмущений [3], которые использовались для вычисления различных спектроскопических параметров эффективного гамильтониана. В соответствии с операторной теорией возмущений, вращательные операторы $H^{i,j}$ в правой части уравнения (1) могут быть представлены в следующем виде:

$$H^{ij} = E_i^0 \delta_{ij} + < i\,|\,h\,|\,j > + \frac{1}{2}\sum_{k\notin\Omega_{ij}} \langle i\,|\,h\,|\,k\rangle\langle k\,|\,h\,|\,j\rangle \left\{ \frac{1}{E_i^0 - E_k^0} + \frac{1}{E_j^0 - E_k^0} \right\} +$$

$$+ \sum_{\substack{k\notin\Omega_{ij}\\ m\in\Omega_{ij}}} \langle i\,|\,h\,|\,k\rangle\langle k\,|\,h\,|\,m\rangle\langle m\,|\,h\,|\,j\rangle \left\{ \frac{1}{(E_i^0 - E_k^0)(E_i^0 - E_l^0)} + \frac{1}{(E_j^0 - E_k^0)(E_j^0 - E_l^0)} \right\} - \tag{17}$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{\substack{k\notin\Omega_{ij}\\ m\in\Omega_{ij}}} \frac{\langle i\,|\,h\,|\,m\rangle\langle m\,|\,h\,|\,k\rangle\langle k\,|\,h\,|\,j\rangle}{(E_i^0 - E_k^0)(E_m^0 - E_k^0)} - \frac{1}{2}\sum_{\substack{k\notin\Omega_{ij}\\ m\in\Omega_{ij}}} \frac{\langle i\,|\,h\,|\,k\rangle\langle k\,|\,h\,|\,m\rangle\langle m\,|\,h\,|\,j\rangle}{(E_j^0 - E_k^0)(E_m^0 - E_k^0)} + ...\mathrm{O}(k^4).$$

Здесь E_i^0 и $|i>$ – собственные значения и собственные функции оператора Гамильтона H_0:

$$H_0\,|\,i\rangle = E_i^0\,|\,i\rangle, \tag{18}$$

H_0 – оператор нулевого приближения колебательно-вращательного гамильтониана молекулы в симметризованном виде:

$$H^{\mathrm{vib-rot}}/hc = \frac{\sqrt{[\Gamma_a]}}{2}\sum_a \omega_a \left\{ (p_a \otimes p_a)^{A_1} + (q_a \otimes q_a)^{A_1} \right\} +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{nm}\sum_{\gamma\gamma'\tilde{\gamma}} \left\{ \mu^{n,\gamma}(q) \otimes \left[(J^{\gamma'} - G^{\gamma'}) \otimes (J^{\tilde{\gamma}} - G^{\tilde{\gamma}}) \right]^{m,\gamma} \right\}^{A_1} + V. \tag{19}$$

Поскольку рассматриваемая в данной работе молекула является симметричным волчком, колебательные волновые функции в общем выражении (19) также должны быть симметризованы. Нами было показано, что такие симметризованные колебательные функции должны иметь вид одной из восьми комбинаций, приведенных ниже:

$$\frac{(-i^{\Phi})}{\sqrt{2}}(v_1 v_2 v_3)\left[|\,v_\lambda l_\lambda\rangle\,|\,v_\mu l_\mu\rangle\,|\,v_\nu l_\nu\rangle \pm |\,v_\lambda - l_\lambda\rangle\,|\,v_\mu - l_\mu\rangle\,|\,v_\nu - l_\nu\rangle \right];$$

$$\frac{(-i^{\varphi})}{\sqrt{2}}(v_1 v_2 v_3)\left[|\,v_\lambda - l_\lambda\rangle\,|\,v_\mu l_\mu\rangle\,|\,v_\nu l_\nu\rangle \pm |\,v_\lambda l_\lambda\rangle\,|\,v_\mu - l_\mu\rangle\,|\,v_\nu - l_\nu\rangle \right];$$

$$\frac{(-i^{\chi})}{\sqrt{2}}(v_1 v_2 v_3)\left[|\,v_\lambda l_\lambda\rangle\,\|\,v_\mu - l_\mu\rangle\,|\,v_\nu l_\nu\rangle \pm |\,v_\lambda - l_\lambda\rangle\,\|\,v_\mu l_\mu\rangle\,|\,v_\nu - l_\nu\rangle \right]; \tag{20}$$

$$\frac{(-i^{\Psi})}{\sqrt{2}}(v_1 v_2 v_3)\left[|\,v_\lambda l_\lambda\rangle\,\|\,v_\mu l_\mu\rangle\,|\,v_\nu - l_\nu\rangle \pm |\,v_\lambda - l_\lambda\rangle\,\|\,v_\mu - l_\mu\rangle\,|\,v_\nu l_\nu\rangle \right].$$

Конкретный вид симметризованных функций зависит от определённых значений квантовых чисел l_λ, l_μ и l_ν.

Использование симметризованных операторов и симметризованных волновых функций в формуле (20) является сложной задачей даже для расчета второго порядка теории возмущений, не говоря уже о третьем и более высоких порядках. По этой причине вычисления были реализованы на основе аналитических языков программирования MAPLE и MATHEMATICA.

4. Спектроскопические параметры молекулы XYZ_3

Приведенная выше информация использовалась затем для определения аналитической зависимости различных спектроскопических постоянных молекулы типа XYZ_3 симметрии C_{2v}. Полученные результаты для ангармонических $x_{\lambda\mu}$, колебательно-вращательных $\alpha_{\lambda\mu}$ и центробежных постоянных совпадают с соответствующими результатами работы [1], что можно рассматривать, как подтверждение корректности используемой схемы. Ниже мы приводим ряд полученных в данной работе и ранее неизвестных результатов для описания резонансных взаимодействий в так называемых гибридных колебательных состояниях. В частности, было получено соотношение, позволяющее одним набором параметров описывать параметры кориолисова расщепления η^{vE}, параметры резонансного взаимодействия Кориолиса η^{vA_1,vA_2} и параметры взаимодействия Ферми $\eta^{vnE,vmE}$ (см. (5), (10) и (14)):

$$\eta^{v\Gamma,v\Gamma'} = -2iB_z^e(c_\lambda\zeta^z_{\lambda_1\lambda_{20}}l_\lambda + c_\mu\zeta^z_{\mu_1\mu_2}l_\mu + c_\nu\zeta^z_{\nu_1\nu_2}l_\nu)\,. \tag{21}$$

Здесь $\eta^{vE,vE} = \eta^{vE}$ – параметр k – l-расщепления в уравнении (5); $\eta^{v\Gamma,v\Gamma'}$ – параметр кориолисова взаимодействия в уравнении (10); $\eta^{v\Gamma,v\Gamma'} = \eta^{vnE,vmE}$ – параметр взаимодействия Ферми в уравнении (14); λ, μ, v принимают значения 4, 5 или 6; l_λ, l_μ и l_ν – колебательные квантовые числа волновых функций ($((v_1,v_2,v_3v_4,l_4,v_5,l_5,v_6,l_6)$. Коэффициенты c_λ для более общих случаев представлены в табл. 1. Важно отметить, что, во-первых, зависимость параметров η^- от значений квантовых чисел $l_\lambda/l_\mu/l_\nu$ не тривиальна, во-вторых, данное соотношение не зависит от квантовых чисел $v_\lambda/v_\mu/v_\nu$. Также эта общая формула позволяет связать друг с другом не только параметры k – l-расщепления в колебательных состояниях симметрии E, но и параметры взаимодействий Кориолиса и Ферми.

Таблица 1

Значения ненулевых коэффициентов c, входящие в уравнение (21), которые используются для определения параметров η

l_λ	l_μ	l_ν	c_λ	c_μ	c_ν	$\Gamma\tilde{\Gamma}$ [a)]	l_λ	l_μ	l_ν	c_λ	c_μ	c_ν	$\Gamma\tilde{\Gamma}$ [a)]
1	0	0	1			E	1	3	0	1			1E
2	0	0	–1			E	1	3	0	1			2E
1	1	0	–1	–1		E	1	1	1	1	1	–1	1E
1	1	0	–1	1		A_1/A_2	1	1	1			1	2E

a) В этом столбце представлены параметры: $\Gamma\tilde{\Gamma} = E$ соответствует параметру k – l-расщепления η^{vE} уравнения (5); $\Gamma\tilde{\Gamma} = A_1/A_2$ – параметру взаимодействия Кориолиса η^{vA_1,vA_2} уравнения (10); $\Gamma\tilde{\Gamma} = E/E$ – параметру взаимодействия Ферми $\eta^{vE,vE}$ уравнения (14).

Аналогичные результаты могут быть получены для описания параметров вращательного расщепления $\dfrac{a_1}{a_2(K=1)\gamma_{vE}}$ (формулы (6), (7)), параметров взаимодействия Кориолиса $\gamma^{vA_\lambda,vE}$ (формулы (8), (9)) и параметров взаимодействия Ферми $\gamma^{vnE,vmE}$ (формулы (15), (16)):

$$\gamma^{v\Gamma,v\Gamma'} = d_\lambda^{(v)}\gamma_\lambda + d_\mu^{(v)}\gamma_\mu + d_\nu^{(v)}\gamma_\nu\,, \tag{22}$$

где λ, μ, ν различны и

$$\gamma_\lambda = -\frac{3}{8}\frac{(B_x^e)^2B_z^e}{\omega_\lambda}(\tilde{a}^{xz}_{\lambda_1})^2 - \frac{3}{2}(B_x^e)^2\tilde{a}^{xx}_{\lambda_1}\frac{k_{\lambda\lambda\lambda}}{\omega_\lambda^{3/2}} - \sum_\mu\frac{1}{\sqrt{2}}(B_x^e)^2\tilde{a}^{xx}_{\mu_1}\frac{k_{\lambda\lambda\mu}}{\omega_\mu^{3/2}} - \\ -\sum_i\frac{(B_x^e\zeta^x_{i\lambda_1})^2}{4\omega_i\omega_\lambda}\left\{\frac{(\omega_i+\omega_\lambda)^2}{\omega_i-\omega_\lambda} + \frac{(\omega_i-\omega_\lambda)^2}{\omega_i+\omega_\lambda}\right\} \tag{23}$$

(для γ_μ и γ_ν индекс λ в правой части уравнения (23) должен быть заменен на μ или ν соответственно). Для $v_\lambda + v_\mu + v_\nu$ ненулевые значения коэффициентов $d^{(\ldots)}_{\ldots}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Значения ненулевых коэффициентов *d*, входящих в уравнения (22), которые используются для определения параметра $\gamma^{v\Gamma,v'\Gamma'}$

$v_\lambda l_\lambda$	$v_\mu l_\mu$	$v_\nu l_\nu$	Γ	$\tilde{v}_\lambda \tilde{l}_\lambda$	$\tilde{v}_\mu \tilde{l}_\mu$	$\tilde{v}_\nu \tilde{l}_\nu$	$\tilde{\Gamma}$	$d^{(\ldots)}_\lambda$	$d^{(\ldots)}_\mu$	$d^{(\ldots)}_\nu$
11	00	00	E	11	00	00	E	2		
22	00	00	A_1	22	00	00	E	-4		
11	11	00	E	11	11	00	A_1	2	2	
11	11	00	E	11	11	00	A_1	2	-2	

Так же как и в предыдущем случае, уравнения (22) и (23) позволяют предсказывать различные параметры на основе известных параметров $\gamma^{v_\lambda - 1E}$ фундаментальных полос. Особенно важен полученный результат для предсказания резонансных параметров, которые очень часто определяются из анализа экспериментальных данных с низкой точностью. Из табл. 2 видно, что параметры $\frac{a_1}{a_2(K=1)}$ расщепления γ^{vE} отличны от нуля для фундаментальных полос v_λ, но равны нулю для комбинационных полос $v_\lambda + v_\mu$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen H. H. // Rev. Mod. Phys. – 1951. – V. 23. – P. 90
2. Papousek D. and Aliev M. R.. Molecular Vibrational-Rotational Spectra. – Amsterdam; Oxford; New York. Elsevier Scientific Publishing Company, – P. 1982.
3. Макушкин Ю.С., Улеников О.Н., Чеглоков А.Е. Симметрия и ее применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. Ч. I и II. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990.
4. Cehglokov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S., et al. // J. Phys. – 1990. – V. 23. – P. 1149–1163.
5. Cehglokov A.E., Ulenikov O.N., Zhilyakov A.S., et al. // Spectrochim. Acta. – 1990. – V. 46A. – P. 1–12.
6. Ulenikov O.N., Tolchenov R.N., and Zhu Q.-S. // Spectrochim. Acta. – 1996. – V. 52. – P. 1829.
7. Fano U. and Racah G. Irreducible Tensorial Sets. – New York: Academic Press, 1959.
8. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Albert S., et al. // Mol. Phys.– 2010. – V. 108. – P. 1209–1240.
9. Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Yuhnik Yu.B., and Bürger H. // J. Mol. Struct. – 2006. – V. 780–781. – P. 115–123.
10. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., et al. // J. Mol. Spectr. – 1997. – V. 186. – P. 293–313.
11. Ulenikov O.N., Malikova A.B., Alanko S., et al.// J. Mol. Spectr. – 1996. – V. 179. – P. 175–194.
12. Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Tyabaeva N.E., et al. // J. Mol. Spectr. – 1997. – V. 186. – P. 293.

Национальный исследовательский
Томский государственный университет, г. Томск, Россия
E-mail: anastasia.litvinovskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 20.05.13.

Фомченко Анна Леонидовна, аспирантка;
Литвиновская Анастасия Георгиевна, студентка;
Болотова Ирина Баторовна, аспирантка;
Распопова Наталья Ивановна, магистр;
Аслаповская Юлия Сергеевна, магистрантка;
Замотаева Валерия Александровна, студентка;
Кривчикова Юлия Валерьевна студентка;
Чертавских Юлия Владимировна, студентка.