

О.К. Войцеховская, А.Б. Смирнов

ПАРАМЕТРЫ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ МУЛЬТИПЛЕТОВ В СПЕКТРЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА С ИЗОТОПОМ ^{17}O

Рассмотрен метод построения эффективного гамильтониана на подпространстве функций полного углового момента F (включающего ядерный спин I). Эффективный гамильтониан записан для двухатомной молекулы, находящейся в состоянии $^3\Sigma$ и имеющей ядерный спин $I = 5/2$.

Проанализированы результаты расчетов, проведенных для изотопических модификаций молекулы кислорода $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ на основании полученного гамильтониана. Достоверность предложенной формулировки эффективного гамильтониана проверена на основе сравнения рассчитанных центров линий с экспериментальными и признана удовлетворительной.

Качественный скачок в развитии техники эксперимента привел к регистрации молекулярных спектров высокого разрешения, которые требуют для своей теоретической интерпретации учета внутримолекулярных взаимодействий все более высокого порядка. Это предъявляет новые требования к физическим моделям взаимодействий в молекулах и к используемому математическому аппарату теории.

Особую трудность представляют спектры молекул, обладающие сверхтонкой структурой, обусловленной спиновыми взаимодействиями электрон–ядро. В литературе отсутствуют аналитические соотношения, позволяющие рассчитывать параметры отдельных компонент мультиплетов в спектрах поглощения, адекватно описывающие эксперимент.

С практической точки зрения наиболее важным представителем молекул обсуждаемого типа является молекулярный кислород, содержащий изотоп ^{17}O . Несмотря на малую интенсивность изотопических мультиплетов, роль последних в распространении микрорадиоволн может быть существенной, так как концентрация кислорода в атмосфере велика.

Возможно, учет поглощения этими изотопами позволит объяснить нерезонансное поглощение микрорадиоволн в кислороде и, следовательно, актуальна разработка методов и алгоритмов расчета параметров линий сверхтонкой структуры в парамагнитных молекулах.

1. Особенности изотопических модификаций молекулярного кислорода $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$

Молекулярный кислород в основном электронном состоянии $^3\Sigma$ обладает нулевой проекцией электронного орбитального момента количества движения ($\Lambda = 0$). Вследствие взаимодействия орбитального момента с нескомпенсированным спином электронов, равным $1\hbar$ ($S = 1$), каждая линия колебательно-вращательного спектра представляет собой триплет (тонкая структура спектра). Молекула имеет постоянный магнитный момент, равный двум магнетонам Бора. Ядерный спин молекулы кислорода в основной изотопической модификации ($^{16}\text{O}_2$) равен нулю, а ядерный спин изотопа ^{17}O равен $5/2$, что значительно усложняет спектр (появляется сверхтонкая структура). В силу своей симметрии молекула не имеет постоянного электрического дипольного момента и оптические переходы в ней возникают из-за отличных от нуля матричных элементов магнитно-дипольного и квадрупольного моментов.

В данной статье рассмотрена молекула кислорода, находящаяся в основном электронном состоянии ($^3\Sigma_g^-$).

Использование схем Гунда для двухатомных молекул оправдано достаточно высокой степенью точности описания спектров [3]. Однако для молекулы кислорода возникают некоторые осложнения из-за того, что в низких энергетических состояниях молекула описывается случаем *a*) по Гунду, а для более высоких энергетических состояний хорошее приближение дает случай *b*) по Гунду [4, 5].

Для определенности в данной статье рассматривается только случай *b*), т.к. у атмосферного кислорода энергия вращения достаточно велика. Кроме того, в литературе [1, 2, 6, 7, 8] расчеты, основанные на этой схеме Гунда, в большей мере соответствовали результатам экспериментов. Для интерпретации спектров изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ используется случай $b_{\beta,\gamma}$) по Гунду [4], учитывающий наличие ядерного спина ($I = 5/2$) у изотопа ^{17}O .

До настоящего времени расчеты для изотопических модификаций кислорода $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ проводились в [1] и [2]. В [1] проведен только качественный анализ этих изотопических модификаций с целью определения значения ядерного спина ^{17}O , а в [2] матричные элементы гамильтониана рассчитываются на подпространстве функций полного углового момента J без учета ядерного спина I . При таком подходе изотопические модификации молекулярного кислорода, спектры которых не обладают сверхтонкой структурой, имеют блочно-диагональную матрицу эффективного гамильтониана (отдельный блок для одного J), а для изотопических модификаций $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ получается трехдиагональная матрица, точность диагонализации которой зависит от максимальной величины J , принятой в расчете.

Так, например, для расчета параметров переходов между $J = 50$ и $J = 49$ требуется диагонализировать матрицу довольно большой размерности (около 100×100). Кроме того, в имеющихся публикациях [2, 4] сохраняющимся вектором движения принимался вектор \mathbf{J} , равный векторной сумме \mathbf{N} и \mathbf{S} . Однако отсутствие коммутации между \mathbf{N}^2 и \mathbf{S}_z , \mathbf{N}^2 и J_z (ξ – ось в молекулярной системе координат) при учете ядерного спина затрудняет использование традиционного подхода к формированию матрицы гамильтониана. В нашем подходе, поскольку сохраняющимся вектором движения является \mathbf{F} -вектор полного момента, формирование матрицы гамильтониана производится по схеме $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$, что более отвечает правилам векторного сложения и общей физической картине векторных взаимодействий в молекуле O_2 с изотопом ^{17}O . Аналогичный подход использовался в [12] для состояния $^2\Sigma$ с электронным $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 3/2$.

Для молекул кислорода, имеющих изотоп ^{17}O , в отсутствие внешнего воздействия (магнитного или электрического поля) матрица эффективного гамильтониана для заданного F имеет блочно-диагональную структуру, что существенно облегчает расчет собственных значений этой матрицы.

2. Построение эффективного гамильтониана

Основываясь на схеме векторного сложения моментов по схеме Гунда для случая $b_{\beta,\gamma}$ [4], построим эффективный гамильтониан.

Слагаемые эффективного гамильтониана, отвечающие вращению, спин-вращательному и спин-спиновым взаимодействиям (имеется в виду спин электрона), одинаковы для всех изотопических модификаций молекулярного кислорода и для молекул, не содержащих изотоп ^{17}O , полностью описывают структуру спектра.

Взаимодействия, включающие ядерный спиновый угловой момент, вызывают расщепление спектра, называемое сверхтонким. Оно обычно мало и регистрируется только в спектроскопическом эксперименте с разрешением порядка нескольких мегагерц. Общая форма гамильтониана имеет вид [2]:

$$H^{\text{эф}} = B\mathbf{N}^2 + D\mathbf{N}^4 + \gamma(\mathbf{N}\mathbf{S}) + \gamma_d(\mathbf{N}\mathbf{S})\mathbf{N}^2 + \gamma_{dd}(\mathbf{N}\mathbf{S})\mathbf{N}^4 + 2/3\lambda(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2) + 1/3\lambda_d[(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2), \mathbf{N}^2]_+ + \\ + b(\mathbf{I}\mathbf{S}) + c(3\mathbf{I}\mathbf{S}_z - \mathbf{I}\mathbf{S}) + \chi/(4I(2I-1))(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2), \quad (1)$$

где

$$B\mathbf{N}^2 + D\mathbf{N}^4 = H_R \quad (2)$$

– вращательный член с учетом центробежного искажения;

$$\gamma(\mathbf{NS}) + \gamma_d(\mathbf{NS})\mathbf{N}^2 + \gamma_{dd}(\mathbf{NS})\mathbf{N}^4 = H_{SR} \quad (3)$$

– член, учитывающий спин-вращательное взаимодействие;

$$2/3\lambda(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2) + 1/3\lambda_d[(3\mathbf{S}_z^2 - \mathbf{S}^2), \mathbf{N}^2]_+ = H_{SS} \quad (4)$$

– спин-спиновое;

$$b(\mathbf{IS}) = H_{FC} \quad (5)$$

– Ферми-контактное;

$$c(3\mathbf{I}_z\mathbf{S}_z - \mathbf{IS}) = H_{DD} \quad (6)$$

– диполь-дипольное;

$$(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) \chi / (4 I(2I - 1)) = H_Q \quad (7)$$

– квадрупольное взаимодействие.

Используя (1) для записи матрицы эффективного гамильтониана, можно рассчитать энергетическую структуру всех изотопических модификаций молекулы кислорода.

В данной статье численные значения констант эффективного гамильтониана взяты из [2, 6, 8]. Но для $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ Ферми-контактное и диполь-дипольное взаимодействия определены иначе [2], что приводит к необходимости использовать формулы перехода [12]: $b = b' + c'/3$; $c = C'/3$. Константы, используемые в наших расчетах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Обозначения	Значения констант, МГц	
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$
B	41830,6	39437,4
D	-0,138	-0,123
γ	-245,114	-231,049
γ_d	-0,00024	-0,00027
γ_{dd}	0,00000031489	0,0000002769
b	-54,863	-54,89
λ	59500,09	59497,80
λ_d	0,0575	0,054
c	46,57	46,56
χ	-8,3	-7,8

Нами предложено построить эффективный гамильтониан на подпространстве функций с фиксированным полным угловым моментом \mathbf{F} ($\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$). Естественно, матрица гамильтониана также имеет блочно-диагональный вид, т.к. все матричные элементы для $F' \neq F$ равны нулю. Размерность отдельного блока матрицы не превышает 18×18 (рисунок), и диагонализация матрицы, например, методом Якоби [13], не представляет труда.

Матричные элементы взаимодействий эффективного гамильтониана в общем виде, т.е. через $6-j$ и $9-j$ символы, приведены во многих работах [9, 12] и отличаются только в константах. Аналитические выражения для них через квантовые числа приведены в монографии Мицшумы [9], но там представлены не все необходимые матричные элементы, и, кроме того, работа содержит большое количество опечаток. Поэтому формулы для матричных элементов пришлось получать заново.

Вид матрицы эффективного гамильтониана (для $F = 3,5$)

J		1	2	3	4	5	6
	N	0 1 2	1 2 3	2 3 4	3 4 5	5 6 7	5 6 7
1	0 1 2	A D A D A	E B E B	G G C G			
2	1 2 3	B E B E	A D A D A	E B E B	G G C G		
3	2 3 4	G C G G	B E B E	A D A D A	E B E B	G G C G	
4	3 4 5		G C G G	B E B E	A D A D A	E B E B	G G C G
5	4 5 6			G C G G	B E B E	A D A D A	E B E B
6	5 6 7				G C G G	B E B E	A D A D A

$A = \langle NSJIF | H^{p\phi} | NSJIF \rangle$ – сумма ненулевых матричных элементов для перехода $N \rightarrow N$, $J \rightarrow J$;

$B = \langle NSJ1 IF | H_{FC} + H_{DD} + H_Q | NSJIF \rangle$ – для перехода $N \rightarrow N$, $J \rightarrow J \mp 1$;

$C = \langle NSJ \mp 2 IF | H_Q | NSJIF \rangle$ – для перехода $N \rightarrow N$, $J \rightarrow J \mp 2$;

$D = \langle N \mp 2 SJIF | H_{SS} + H_{DD} + H_Q | NSJIF \rangle$ – для перехода $N \rightarrow N \mp 2$; $J \rightarrow J$;

$E = \langle N \mp 2 SJ \mp 1 IF | H_{DD} + H_Q | NSJIF \rangle$ – для перехода $N \rightarrow N \mp 2$, $J \rightarrow J \mp 1$;

$G = \langle N \mp 2 SJ \mp 2 IF | H_Q | NSJIF \rangle$ – для перехода $N \rightarrow N \mp 2$, $J \rightarrow J \mp 2$;

$H^{p\phi}$ см. (2.1); H_{FC} , H_{DD} см. (2.5) и (2.6); H_Q см (2.7); H_{SS} см. (2.4).

3. Анализ результатов

Результаты, полученные для $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ и $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ для значений энергий мультиплетов, оказались достаточно близкими к эксперименту (табл. 2). Среднее отклонение для $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ в нашем случае составило около 0,051 МГц, что при точности эксперимента 0,020 МГц [2] и среднем стандартном отклонении при расчетах центров спектральных линий 0,022 МГц [2] является достаточно хорошим результатом. Так же и для $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$: среднее отклонение (0,058 МГц) незначительно превышает сумму погрешности эксперимента (0,020 МГц) и среднего стандартного отклонения (0,036 МГц) [2].

Таблица 2

Количество линий и их отклонение от эксперимента	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$		$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	
	[2]	Данная статья	[2]	Данная статья
Линий:				
всего	59	59	30	30
с отклонением, МГц:				
до 0,022	17	14	10	8
до 0,042	28	32	15	18
более 0,042	31	27	15	12
Отклонение, МГц:				
максимальное	0,144	0,161	0,127	0,135
минимальное	0,002	0,005	0,004	0,005
среднее	0,047	0,051	0,052	0,058

Таким образом, примененный нами метод эффективного гамильтониана с фиксированным F позволяет с хорошим приближением описывать эксперимент. Для

получения более точных результатов необходимо решение обратной спектроскопической задачи для определения молекулярных констант.

Заключение

В данной статье показано, что для расчетов параметров изотопических модификаций молекулярного кислорода можно использовать блочно-диагональный вид матрицы эффективного гамильтониана, значительно упрощающий расчеты, но не приводящий к потере точности. Следующим этапом планируется расчет вероятности переходов в мультиплетах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-02-15914).

1. Miller S.L., Townes C.N. // Phys. Rev. 1953. N 90. P. 537.
2. Gazzoli G., Degli Esposti C., Favero P.G., Severi G. // IL NUOVO CIMENTO. 1981. V. 62 B. N 1. P. 243.
3. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 615 с.
4. Таунс Ч., Шавлов А. Радиоспектроскопия. М.: ИЛ, 1975. 756 с.
5. Жилинский Б.И. Теория сложных молекулярных спектров. М.: Изд-во МГУ. 1989. 199 с.
6. Gazzoli G., Degli Esposti C., Landsberg B.M. // IL NUOVO CIMENTO. 1984. V. 3D. N 2. P. 341.
7. Jasuki E., Mizushima M. // Japanese J. of Appl. Phys. 1983. V. 22. N 8. P. 534.
8. Lyndon R. Zink, Mizushima M. // J. of Molecular spectrosc. 1987. V. 125. N 1. P. 154.
9. Mizushima M. The theory of rotating diatomic molecules. New York. 1975. 365 p.
10. Банкер Ф. Симметрия молекул и молекулярная спектроскопия. М.: Мир, 1981. 451 с.
11. Варшалович Д.А., Москалев Н.А., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 438 с.
12. Nair K. P. R. // Computer Physics Communications. 1984. V. 34. N 1, 2. P. 163.
13. Уилкинсон Дж.Х., Райнш С. Справочник алгоритмов на языке Алгол, линейная алгебра. М.: Машиностроение, 1976. 390 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
28 декабря 1993 г.

O.K. Voitsekhovskaya, A.B. Smirnov. Parameters of Individual Components of Multiplets in Spectrum of Molecular Oxygen with ^{17}O Isotope.

A method for constructing an efficient Hamiltonian on subspace of total angular momentum functions F (including nuclear spin I) is examined in the paper.

The calculation results are analyzed for isotopic modifications $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ and $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ of oxygen molecule based on the Hamiltonian obtained. The reliability of the efficient Hamiltonian formulation proposed is tested by comparison of computed line centers with the experimental ones and is shown to be satisfactory.