«Оптика атмосферы и океана», **15**, № 7 (2002)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.194

Н.А. Санжаров[1], Е.С. Бехтерева[1,2], О.Н. Улеников[1,2]

К вопросу определения абсолютных интенсивностей колебательно-вращательных линий молекул XY_2 симметрии C_{2v}

[1] *Томский государственный университет,*
[2] *Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 26.02.2002 г.

Для молекул типа XY_2 симметрии C_{2v} определены матричные элементы оператора эффективного дипольного момента, в котором учтены вклады от вращательных операторов, пропорциональных третьим степеням операторов J_α.

Решение практически любой задачи атмосферной оптики в большей или меньшей степени требует знания высокоточной информации о количественных характеристиках спектров поглощения атмосферных газов и примесей, загрязняющих атмосферу. В свою очередь, последнее связано с необходимостью выполнения высокоточных расчетов интенсивностей колебательно-вращательных линий соответствующих молекул. В последние годы вследствие сильно возросших возможностей экспериментальной техники (в частности, с появлением высокоточных лазерных спектрометров и Фурье-спектрометров типа Bruker) на порядки возросли точности измерения интенсивностей отдельных колебательно-вращательных линий. Это, в свою очередь, требует усовершенствования и модификации теоретических расчетных формул, которые используются для описания современных спектров молекул, учета в них более тонких, чем ранее, эффектов. Такому уточнению формул для описания интенсивностей колебательно-вращательных линий молекул типа XY_2 симметрии C_{2v} (к таковым, в частности, относится молекула водяного пара, H_2O) и посвящено данное сообщение.

Общая формула для интенсивности колебательно-вращательной линии (см., например, [1]) имеет следующий вид:

$$k_\sigma = \frac{8\pi^3\sigma}{4\pi\varepsilon_0 3hc}\left[1-\exp\left(-\frac{hc\sigma}{kT}\right)\right]\times$$
$$\times N\frac{g_A}{Z(T)}\exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right)\sum_a\sum_b 3\left|\langle a|\mu_z|b\rangle\right|^2. \quad (1)$$

Входящие в (1) величины T и N – это температура среды и число молекул газа в единице объема (последнее может быть связано с давлением); σ и E_A – частота перехода и энергия нижнего квантового состояния, которые предполагаются известными из решения уравнения Шредингера для свободной молекулы; g_A и $Z(T)$ – статистический вес и статистическая сумма [1], которые также предполагаются известными. Таким образом, основной проблемой является расчет матричных элементов оператора дипольного момента $\langle a|\mu_z|b\rangle$.

Следует заметить, что строгое решение задачи расчета матричного элемента $\langle a|\mu_z|b\rangle$ невозможно вследствие того, что не существует точного решения уравнения Шредингера с колебательно-вращательным гамильтонианом молекулы. Поэтому в молекулярной спектроскопии применяются приближенные методы, одним из которых является метод эффективных операторов [2, 3], основанный на использовании операторной теории возмущения. Данный метод позволяет корректно описывать те или иные совокупности колебательно-вращательных состояний и квантовых переходов. Можно показать [1], что в рамках этого метода матричный элемент $\langle a|\mu_z|b\rangle$ оператора дипольного момента (теперь уже «эффективного» дипольного момента, описывающего переходы между любыми вращательными состояниями выделенной пары колебательных состояний или совокупности резонирующих колебательных состояний) должен иметь вид

$$R_a^b = \langle a|\mu_z|b\rangle =$$
$$= \sum_{V\in A}\sum_{V'\in B}\sum_{KK'} C_{JK\Gamma}^{V\;*} C_{J'K'\Gamma'}^{V'}\left\langle JK\Gamma\right|{}^{VV'}\mu_z\left|J'K'\Gamma'\right\rangle, \quad (2)$$

где $\sum_{V\in A}\sum_{K} C_{JK\Gamma}^{V}|JK\Gamma\rangle$ являются собственными функциями одной системы резонирующих колебательно-вращательных состояний (например, состояний, с которых происходит переход), $\sum_{V'\in B}\sum_{K'} C_{J'K'\Gamma'}^{V'}|J'K'\Gamma'\rangle$ – собственные функции другой системы (например, состояний, на которые происходит переход). Здесь $|JK\Gamma\rangle$ – базисные колебательно-вращательные функции, которые для молекул типа асимметричного волчка обычно берутся в форме функций Ванга [4]:

$$|JK\Gamma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|JK\rangle \pm |J-K\rangle) \ , \tag{3}$$

где $|JK\rangle$ – обычные вращательные функции [5], а симметрия Γ зависит от четности квантового числа K и знака в правой части соотношения (3); $C^{V}_{JK\Gamma}$ – числовые коэффициенты, которые определяются из решения уравнения Шредингера для свободной молекулы, и ${}^{VV'}\mu_z$ – операторы эффективного дипольного момента, связанные с парами колебательных состояний $|V\rangle$ и $|V'\rangle$.

В конечном итоге проблема расчета матричных элементов $\langle JK\Gamma|{}^{VV'}\mu_z|J'K'\Gamma'\rangle$ сводится к построению корректного оператора ${}^{VV'}\mu_z$ в виде соответствующих сумм вращательных операторов различного порядка малости

$${}^{VV'}\mu_z = |V\rangle\langle V'|\sum_j {}^{VV'}A_j \tag{4}$$

и последующему определению матричных элементов этих операторов на функциях $|Jk\rangle$, где $k = \pm K$ и $-J \le k \le J$.

Для молекул типа XY_2 симметрии C_{2v}, колебательные состояния которых могут обладать симметрией только A_1 или B_1, соответствующие результаты как для возможных операторов A_j, пропорциональных первым и вторым степеням компонент J_α оператора полного углового момента, так и для соответствующих матричных элементов были приведены в работе [1]. В данном сообщении приводятся соответствующие результаты для операторов ${}^{VV'}A_j$, пропорциональных третьим степеням операторов J_α.

Наиболее просто вопрос о том, какие именно вращательные операторы могут давать вклады в ${}^{VV'}\mu_z$ в зависимости от симметрии функций $|V\rangle$ и $|V'\rangle$, может быть решен на основе использования свойств симметрии молекулы. Для молекулы XY_2 симметрии C_{2v} компоненты операторов J_α преобразуются следующим образом: $J_x \in A_2$, $J_y \in B_1$, $J_z \in B_2$. В свою очередь, элементы матрицы направляющих косинусов (мы далее будем следовать обозначениям работы [1]) $\varphi_\alpha = k_{z\alpha}$ преобразуются как: $\varphi_x \in A_2$; $\varphi_y \in B_1$; $\varphi_z \in B_2$. Исходя из этого, можно показать, что вклады в приведенный дипольный момент ${}^{VV'}\mu_z$ могут давать только такие комбинации вращательных операторов третьей степени по J_α, которые приведены во вторых столбцах табл. 1 и 2.

Значения самих отличных от нуля матричных элементов приведены в последних столбцах этих таблиц. Обозначения в табл. 1 и 2 соответствуют обозначениям работы [1].

Таблица 1

Перпендикулярная полоса

j	${}^{V}A_j$	n	$\langle JK\vert{}^{V}A_j\vert J+\Delta JK+n\Delta K\rangle$, $\Delta K = 0$
9	$\frac{1}{2}[\varphi_x, iJ_yJ^2]_+ - \frac{1}{2}[i\varphi_y, J_xJ^2]_+$	0	0, $\Delta J = 0$
			$\langle JK\vert\varphi_z\vert J+\Delta JK\rangle\,(m^2+1)\,m\Delta J$, $\Delta J = \pm1$
10	$\frac{1}{2}[\varphi_x, iJ_yJ^2]_+ + \frac{1}{2}[i\varphi_y, J_xJ^2]_+$	2	$\langle JK\vert\varphi_x\vert JK+\Delta K\rangle\,\Delta K\,(J-1-K\Delta K)^{1/2}(J+2+K\Delta K)^{1/2}J(J+1)$, $\Delta J = 0$
			$\langle JK\vert\varphi_x\vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,\Delta Km\,(m-1)\times(m-1-K\Delta K)^{1/2}(m+2+K\Delta K)^{1/2}$, $\Delta J = \pm1$
11	$\frac{1}{2}[\varphi_x, [iJ_y, J_z^2]_+]_+ - \frac{1}{2}[i\varphi_y, [J_x, J_z^2]_+]_+$	0	0, $\Delta J = 0$
			$\langle JK\vert\varphi_z\vert J+\Delta JK\rangle\,m\Delta J\,(2K^2+1)$, $\Delta J = \pm1$
12	$\frac{1}{2}[\varphi_x, [iJ_y, J_z^2]_+]_+ + \frac{1}{2}[i\varphi_y, [J_x, J_z^2]_+]_+$	2	$\langle JK\vert\varphi_x\vert JK+\Delta K\rangle\Delta K\,(J-1-K\Delta K)^{1/2}\times(J+2+K\Delta K)^{1/2}[1+2(K+\Delta K)^2]$, $\Delta J = 0$
			$\langle JK\vert\varphi_x\vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,\Delta K\,(m-1-K\Delta K)^{1/2}\times(m+2+K\Delta K)^{1/2}[1+2(K+\Delta K)^2]$, $\Delta J = \pm1$
13	$\frac{1}{2}[\varphi_z, i\,(J_xJ_zJ_y + J_yJ_zJ_x)]_+$	2	$\langle JK\vert\varphi_x\vert JK+\Delta K\rangle\,\Delta K\,(K+\Delta K)^2[J(J+1)-(K+\Delta K)(K+2\Delta K)]^{1/2}$, $\Delta J = 0$
			$\langle JK\vert\varphi_x\vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,(K+\Delta K)\,(1+K\Delta K-m)\times[m(m+1)-(K+\Delta K)(K+2\Delta K)]^{1/2}$, $\Delta J = \pm1$
14	$\frac{1}{2}[\varphi_x, [iJ_y, J_x^2-J_y^2]_+]_+ - \frac{1}{2}[i\varphi_y, [J_x, J_x^2-J_y^2]_+]_+$	2	$\langle JK\vert\varphi_x\vert JK\pm1\rangle\,(\mp1)\,[J(J+1)-K(K\pm1)(K\pm2)]^{1/2}$, $\Delta J = 0$
			0, $\Delta J = \pm1$
15	$\frac{1}{2}[\varphi_x, [iJ_y, J_x^2-J_y^2]_+]_+ + \frac{1}{2}[i\varphi_y, [J_x, J_x^2-J_y^2]_+]_+$ 0, если $\Delta J = 0$	0	$\langle JK\vert\varphi_x\vert J+\Delta JK-1\rangle\,\Delta K\,\{8m\,(1-m\pm K)-1\}$, $\Delta J = \pm1$
		4	$\langle JK\vert\varphi_x\vert JK+\Delta K\rangle\,\Delta K\,[J(J+1)-(K+\Delta K)(K+2\Delta K)]^{1/2}\times[J(J+1)-(K+2\Delta K)(K+3\Delta K)]^{1/2}\times[J(J+1)-(K+3\Delta K)(K+4\Delta K)]^{1/2}$, $\Delta J = 0$
			$\langle JK\vert\varphi_x\vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,\Delta K\,[m(m+1)-(K+\Delta K)(K+2\Delta K)]^{1/2}\times[m(m+1)-(K+2\Delta K)(K+3\Delta K)]^{1/2}\times[m(m+1)-(K+3\Delta K)(K+4\Delta K)]^{1/2}$, $\Delta J = \pm1$

Таблица 2

Параллельная полоса

j	${}^{V}A_j$	n	$\langle JK \vert {}^{V}A_j \vert J+\Delta JK+n\Delta K\rangle,\ \Delta K=\pm1$
9	$[i\varphi_y,\ J_z J^2]_+$	1	$\langle JK \vert \varphi_x \vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,[J\,(J+1)\,K\Delta K + (J+\Delta J)\,(J+\Delta J+1)\,(1+K\Delta K)],\ \ \Delta J=0,\pm1$
10	$[i\varphi_y,\ J_z^3]_+$	1	$\langle JK \vert \varphi_x \vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,[(1+K\Delta K)^3+(K\Delta K)^3],\ \ \Delta J=0,\pm1$
11	$[\varphi_z,\ iJ_y J^2]_+$	1	$\langle JK \vert \varphi_x \vert JK+\Delta K\rangle\,J\,(J+1)\,(1+2K\Delta K),\ \ \Delta J=0$
			$\langle JK \vert \varphi_x \vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,m\,[2m\,(K\Delta K-m)+(m-1)],\ \ \Delta J=\pm1$
12	$[\varphi_z,\ [iJ_y,\ J_z^2]_+]_+$	1	$\langle JK \vert \varphi_x \vert JK+\Delta K\rangle\,(1+2K\Delta K)\,[K^2+(K+\Delta K)^2],\ \Delta J=0$
			$\langle JK \vert \varphi_x \vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,(1+2K\Delta K-2m)\,[K^2+(K+\Delta K)^2],\ \Delta J=\pm1$
13	$[\varphi_z,\ [iJ_y,\ J_x^2-J_y^2]_+]_+$	1	$\langle JK \vert \varphi_x \vert JK+\Delta K\rangle \times [1+3K\Delta K+3K^2+2K^3\,\Delta K-(1+2K\Delta K)\,J\,(J+1)],\ \Delta J=0$
			$\langle JK \vert \varphi_x \vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,[(m^2-K^2)\,(2m-2K\Delta K-1) + (1-m+K\Delta K)\,(1+2K\Delta K)],\ \ \Delta J=\pm1$
		3	$\langle JK \vert \varphi_x \vert JK+\Delta K\rangle\,(3+2K\Delta K)\,[J\,(J+1)-(K+\Delta K)\,(K+2\Delta K)]^{1/2} \times [J\,(J+1)-(K+\Delta K)\,(K+2\Delta K)]^{1/2} \times [J\,(J+1)-(K+2\Delta K)\,(K+3\Delta K)]^{1/2}],\ \ \Delta J=0$
			$\langle JK \vert \varphi_x \vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,(-2m+2K\Delta K+3) \times [m\,(m+1)-(K+\Delta K)\,(K+2\Delta K)]^{1/2} \times [m\,(m+1)-(K+2\Delta K)\,(K+3\Delta K)]^{1/2},\ \ \Delta J=\pm1$
14	$\frac{1}{2}\,[i\varphi_y,\ [J_z,\ J_x^2-J_y^2]_+]_+ - \frac{1}{2}\,\{\varphi_x,\ [J_z,\ i[J_x J_y+J_y J_x]]_+\}_+$	1	$\langle JK \vert \varphi_x \vert JK+\Delta K\rangle\,\{-K\Delta K\,[J\,(J+1)-K\,(K-\Delta K)] - \Delta K\,(K+\Delta K)\,[J\,(J+1)-(K+\Delta K)\,(K+2\Delta K)]\},\ \ \Delta J=0$
			$\langle JK \vert \varphi_x \vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,\{K\Delta K\,(m-K\Delta K)\,(m-K\Delta K+1) + (K+\Delta K)]\,\Delta K\,(m-1-K\Delta K)\,(m-2-K\Delta K)]\},\ \ \Delta J=\pm1$
15	$\frac{1}{2}\,[i\varphi_y,\ [J_z,\ J_x^2-J_y^2]_+]_+ + \frac{1}{2}\,[\varphi_x,\ [J_z,\ i[J_x J_y+J_y J_x]]_+]_+$	3	$\langle JK \vert \varphi_x \vert JK+\Delta K\rangle\,(3+2K\Delta K)\,[J\,(J+1)-(K+\Delta K)\,(K+2\Delta K)]^{1/2} \times [J\,(J+1)-(K+2\Delta K)\,(K+3\Delta K)]^{1/2},\ \ \Delta J=0$
			$\langle JK \vert \varphi_x \vert J+\Delta JK+\Delta K\rangle\,(3+2K\Delta K) \times [m\,(m+1)-(K+\Delta K)\,(K+2\Delta K)]^{1/2} \times [m\,(m+1)-(K+2\Delta K)\,(K+3\Delta K)]^{1/2},\ \ \Delta J=\pm1$

Работа поддержана грантом Министерства образования РФ.

1. *Flaud J.M. and Camy-Peyret C.* Vibrational-Rotation intensities in H_2O-type molecules application to the $2\nu_2$, ν_1, and ν_3 bands of $H_2{}^{16}O$ // Mol. Phys. 1975. V. 15. P. 278–310.
2. *Papoušek D., Aliev M.R.* Molecular vibrational-rotational spectra. Prague: Academia, 1982. 323 p.
3. *Макушкин Ю.С., Улеников О.Н.* Частичная диагонализация при решении электронно-ядерной задачи в молекулах // Изв. вузов. Физ. 1975. № 3. С. 11–16.
4. *Kwan Y.Y.* The interacting states of an asymmetric top molecule XY_2 of the group C_{2v} // Mol. Spectr. 1978. V. 71. № 2. P. 260–280.
5. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.

N.A. Sanzharov, E.S. Bekhtereva, O.N. Ulenikov. **To the problem of determination of absolute intensities of vibrational-rotational lines of XY_2 molecules of C_{2v} symmetry.**

Matrix elements of the effective dipole moment operator are determined for XY_2 molecules of C_{2v} symmetry. Contributions from the rotational operators proportional to the third orders of J_α operators are taken into account.