

Том 98, номер 5

ISSN 0044-4537

Май 2024



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



НАУКА
— 1727 —

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Том 98 № 5 2024 Май

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
академик РАН А.Ю. Цивадзе

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, В.Н. Андреев, О.В. Батищев, В.В. Болдырев,
Е.В. Болдырева, А.К. Буряк (*заместитель главного редактора*),
М.А. Воротынцев, К.С. Гавричев, Ю.Г. Горбунова, А.А. Горюнков,
С.Н. Калмыков, М.Г. Киселев, Т.Л. Кулова, Л.М. Кустов,
А.Л. Максимов, В.П. Мешалкин, В.Н. Пармон, Р.З. Сагдеев,
М.Ю. Синев, А.В. Столяров, С.Ф. Тимашев, Ю.К. Товбин,
И.А. Успенская (*ответственный секретарь*),
А.Ю. Цивадзе, В.П. Чижков

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
E-mail: physchem@pran.ru

Москва
ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 98, номер 5, 2024

XX Симпозиум по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (HighRus-2023)

Предисловие к специальному выпуску, посвященному симпозиуму HighRus-2023

А. В. Столяров, К. В. Казаков, В. И. Перевалов

3

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Эксперименты по молекулярной спектроскопии на новосибирском терагерцовом лазере на свободных электронах

В. В. Кубарев, Е. Н. Чесноков

5

Спектроскопия высокого разрешения двухатомных молекул вблизи порога диссоциации

А. В. Столяров

17

Информационная система по атомной спектроскопии «Электронная структура атомов»

В. В. Казаков, В. Г. Казаков, О. И. Мешков, А. С. Яценко

21

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Вращение молекул и обобщенные уравнения Эйлера

С. В. Петров

30

О векторной модели преобразования оператора кинетической энергии многочастичных систем к описанию внутренних движений

Б. К. Новосадов

41

О физическом смысле параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия в асимптотической теории крыльев линий

О. Б. Родимова

48

Трансформация комплексной колебательной восприимчивости линейной молекулы под действием столкновений на примере полосы ν_3 диоксида углерода

А. П. Коузов, Н. Н. Филиппов, Н. И. Егорова, Р. Е. Асфин

58

Асимптотическое поведение ридберговских состояний молекулярного водорода в пределе объединенного атома

А. С. Лихарев, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров

63

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Исследование спектра ионизации 6,6-диметил-фульвена методами алгебраического диаграммного построения и связанных кластеров

А. Б. Трофимов, А. Д. Скитневская, А. М. Белоголова, Э. К. Якимова, Е. В. Громов

70

Неэмпирический расчет редуцированных квартичных, секстичных и октичных постоянных эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов на основе операторной теории возмущений

И. М. Ефремов, Д. В. Миллионщиков, С. В. Краснощеков

78

Влияние отталкивательных электронных состояний на параметры тонкой структуры основного электронного состояния радикала ОН

С. В. Козлов, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров

90

Вычисление колебательно-вращательных частот и RKR-потенциалов молекулы НВг

Т. И. Величко, С. Н. Михайленко

95

Двухтемпературный анализ распределения интенсивностей
в ровибронных спектрах радикала CN

В. А. Терашкевич, Е. А. Пазюк

102

СПЕКТРОСКОПИЯ И ФИЗИКА АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

PQN-Code – программа на основе полиномов квантовых чисел для расчета
центров линий инфракрасного спектра многоатомных молекул и матричных
элементов дипольного момента

М. Ю. Юрьев, В. М. Вахромов, А. О. Волощенко, Л. Б. Клинк

108

Некоторые особенности конформационной динамики молекул фторангидрида
и хлорангидрида циклопропановой кислоты в основном электронном состоянии

Г. А. Акимов, В. А. Батаев, С. С. Степин

117

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

ПРЕДИСЛОВИЕ К СПЕЦИАЛЬНОМУ ВЫПУСКУ, ПОСВЯЩЕННОМУ
СИМПОЗИУМУ HIGHRUS-2023

А. В. Столяров^{a, *}, К. В. Казаков^b, В. И. Перевалов^c

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

^bИнститут квантовой физики, Иркутский национальный исследовательский технический университет,
Иркутск, Россия

^cИнститут оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия

*e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 01.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Этот специальный выпуск Журнала физической химии подготовлен по тематике XX Симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого разрешения (HighRus-2023), который был проведен на базе отдыха «Чара» (берег озера Байкал) в период с 3 по 7 июля 2023 года. Этот юбилейный симпозиум продолжил серию симпозиумов, проводимую Институтом оптики атмосферы СО РАН начиная с 1972 года. HighRus-2023 был организован совместно с Институтом квантовой физики Иркутского национального исследовательского технического университета.

Тематика симпозиума была нацелена на широкий круг проблем молекулярной спектроскопии высокого разрешения и ее приложений, включая:

1) спектроскопия высокого и сверхвысокого разрешения молекул, радикалов, ионов и комплексов в газах, матрицах и наноструктурах;

2) спектроскопия и динамика межмолекулярных взаимодействий;

3) спектроскопия биомолекул и их комплексов;

4) теоретическая молекулярная спектроскопия, применение квантово-химических и других вычислительных методов;

5) применение спектроскопии в физике атмосферы, астрофизике и физике экстремальных состояний газов;

6) спектроскопия в медицине и газоанализе;

7) экспериментальные методы и техника спектроскопии;

8) базы данных и информационные системы в спектроскопии.

В симпозиуме участвовало 96 ученых, включая 4 иностранных ученых из Китая, США и Швейца-

рии. Групповое фото участников представлено на рис. 1.

На симпозиуме было заслушано 12 приглашенных и 54 устных доклада, было представлено 70 стендовых докладов. Программа заседания представлена на сайте симпозиума по адресу <https://symp.iao.ru/ru/hrms/20/progpdf>.

Приглашенные доклады были сделаны Михаилом Третьяковым (*Институт прикладной физики РАН им. Гапонова-Грехова, Нижний Новгород*), Виталием Кубаревым (*Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН, Новосибирск*), Петром Толстым (*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург*), Сергеем Петровым (*Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва*), Олегом Бояркиным (*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Switzerland*), Александром Шкуриновым (*Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва*), Валерием Тучиным (*Медицинский научный центр Саратовского государственного университета, Саратов*), Татьяной Чесноковой (*Институт оптики атмосферы им. Зуева СО РАН, Томск*), Олегом Кораблевым (*Институт космических исследований РАН, Москва*), Игорем Зинченко (*Институт прикладной физики РАН им. Гапонова-Грехова, Нижний Новгород*), Вячеславом Кокоулиным (*Томский государственный университет, Томск*) и Андреем Столяровым (*Московский государственный университет им. Ломоносова, Москва*).

В рамках симпозиума был проведен конкурс на лучший молодежный доклад. Победителями конкурса стали Владислав Роговешко (*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*) среди студентов и Александра Королева (*Институт прикладной физики РАН им. Гапонова-Грехова, Нижний Новгород*) среди аспирантов.

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.



Групповая фотография участников симпозиума HighRus-2023 (пос. Чара, Иркутская обл., оз. Байкал, 3–7 июля 2023 года).

Настоящий выпуск Журнала физической химии содержит оригинальные и обзорные статьи, базирующиеся на докладах, сделанных авторами вовремя симпозиума HighRus-2023. Они включают в том числе развитие современной спектральной (лазерной) техники, ее использование в высокоточных измерениях, квантово-механические расчеты фундаментальных свойств молекул, создание и ведение электронных баз данных по молекулярной спектроскопии. Большинство работ посвящено исследованию спектров высокого разрешения газофазных сред, являющихся основными поглотителями в планетных атмосферах.

Следующий симпозиум HighRus-2026 планируется провести в Санкт-Петербурге.

Мы от всей души благодарим ученого секретаря симпозиума Евгению Старикову и секретаря местного оргкомитета Елену Панасенкову за их

решающий вклад в успешное проведение симпозиума.

Председатель симпозиума

К. В. Казаков

Институт квантовой физики, Иркутский национальный исследовательский технический университет

Председатель оргкомитета симпозиума

В. И. Первалов

Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН

Ответственный редактор выпуска

А. В. Столяров

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 543.42(063), 539

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
НА НОВОСИБИРСКОМ ТЕРАГЕРЦОВОМ ЛАЗЕРЕ НА СВОБОДНЫХ
ЭЛЕКТРОНАХ¹

© 2024 г. В. В. Кубарев^{a, *}, Е. Н. Чесноков^b

^aИнститут ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vitaly.kubarev@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.11.2023 г.

После доработки 06.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Уникальные параметры Новосибирского лазера на свободных электронах (НЛСЭ) позволяют проводить в Центре коллективного пользования на его основе уникальные эксперименты по спектроскопии молекул. В статье подробно описаны параметры излучения терагерцового НЛСЭ. Кратко представлены проделанные на этом лазере эксперименты по молекулярной спектроскопии с соответствующими ссылками, где эти работы описаны подробно. Рассмотрены потенциально возможные, пока нереализованные эксперименты на терагерцовом НЛСЭ в области молекулярной спектроскопии сверхвысокого разрешения.

Ключевые слова: лазер на свободных электронах, терагерцовое излучение, сверхбыстрая молекулярная спектроскопия, молекулярная спектроскопия сверхвысокого разрешения

DOI: 10.31857/S0044453724050014, EDN: PKZURW

ВВЕДЕНИЕ

Уникальная установка «Новосибирский лазер на свободных электронах» (НЛСЭ) работает уже в течение 20 лет и состоит в настоящее время из трех лазеров терагерцового, дальнего инфракрасного и инфракрасного диапазонов длин волн [1,2]. Помимо работ, связанных с разработкой оригинальных устройств и методов генерации излучения, т.е. самой установки, большую часть ее рабочего времени сейчас занимают пользовательские эксперименты на специальных станциях, когда НЛСЭ работает как источник излучения с заданными параметрами. К счастью, наиболее востребованным у пользователей является наиболее простой по физической схеме и настройке терагерцовый НЛСЭ, ввиду бурного освоения в настоящее время этого диапазона длин волн. Два других ЛСЭ также эпизодически используются для определенных пользовательских экспериментов, но большую часть времени на них отрабатывается техника генерации излучения в различных схемах ЛСЭ. Настройка этих ЛСЭ из-за более сложной схемы получения нужной активной среды – электронного пучка определенной плотности при более высокой энергии – требует гораздо большего времени и для

эффективной пользовательской работы необходим круглосуточный режим работы, подобный режиму накопителей-синхротронов, которого пока нет на НЛСЭ.

Пользовательские эксперименты, проводимые на НЛСЭ, можно условно разделить на две большие части. К первой части относятся эксперименты, использующие хотя бы один из уникальных параметров НЛСЭ, а в идеале – совокупность этих уникальных параметров. Ряд таких экспериментов возможен только на НЛСЭ. Ко второй части относятся эксперименты, где эти уникальные параметры не имеют принципиального значения. Более того, анализ показывает, что для этих экспериментов использование других альтернативных источников часто более предпочтительно, т.к. у каждого достоинства – уникального параметра НЛСЭ есть его обратная негативная сторона. Так, высокие энергетические параметры НЛСЭ сопровождаются громоздкостью установки и сложностью ее настройки. Другое важное преимущество ЛСЭ перед квантовыми приборами – возможность плавной перестройки длины волны – связано с гораздо большим числом степеней свободы активной среды, что порождает ряд специфических неустойчивостей в излучающей системе, которые требуется подавлять при проведении точных экспериментов.

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Эксперименты по терагерцовой молекулярной спектроскопии безусловно относятся к первой, наиболее важной группе пользовательских экспериментов на НЛСЭ, т.к. в них реально используются все уникальные параметры его излучения. В следующем разделе этой статьи параметры излучения терагерцового НЛСЭ описаны подробно. Хотя эти данные уже содержатся в опубликованных в разное время статьях, они впервые собраны в одном месте с целью дать потенциальным пользователям быстрое и правильное представление об излучении терагерцового НЛСЭ. Далее следует раздел с кратким описанием проделанных на НЛСЭ экспериментов по молекулярной спектроскопии. Этот раздел написан реферативно, т.к. подробности этих объемных экспериментов лучше получить из оригинальных опубликованных статей. Наконец, в последнем разделе рассматриваются потенциально возможные, пока еще нереализованные эксперименты на НЛСЭ в области молекулярной спектроскопии сверхвысокого разрешения.

ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ И ПАРАМЕТРЫ ИЗЛУЧЕНИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО НЛСЭ

Для правильного понимания наблюдаемых параметров излучения НЛСЭ рассмотрим качественно основные принципы генерации излучения в лазере на свободных электронах. Как известно, для излучения электромагнитной волны отдельный электрон должен двигаться с ускорением по некой криволинейной траектории. Очевидно, что излучение будет гораздо больше, если оно будет производиться синхронно в некой периодической резонансной системе. Обычно для этой цели в ЛСЭ используются ондуляторы с периодическим магнитным полем. В НЛСЭ применяются плоские магнитные ондуляторы, в которых электроны колеблются, находясь в одной плоскости. В этой плоскости будет находиться электрический вектор излучаемой линейно-поляризованной электромагнитной волны. Как будет показано ниже, линейная поляризация излучения НЛСЭ весьма полезна для спектроскопических приложений, т.к. поляризационные эксперименты являются, как правило, наиболее чувствительными.

Электромагнитная волна движется вдоль оси ондулятора со скоростью света, в то время как осевая проекция скорости релятивистского электрона, движущегося по синусоидальной траектории, будет заведомо меньше скорости света. Тогда очевидно, что резонансное излучение электрона в ондуляторе, при котором поля излучения от его периодических полюсов будут складываться в фазе, будет наблюдаться, когда на одном периоде-полюсе ондулятора электромагнитная волна будет обгонять электрон точно на длину волны излучения. Это условие резонанса автоматически определяет длину

волны максимума излучения отдельного электрона в ондуляторе и первое приближение длины волны излучения ЛСЭ. При плавном увеличении магнитного поля ондулятора траектории электронов искривляются сильнее, что приводит к увеличению длины волны его излучения. Такой способ плавного изменения длины волны чаще всего применяется в ЛСЭ, в том числе в терагерцовом НЛСЭ. Когда нужно сдвинуть длину волны излучения НЛСЭ значительно, кроме поля ондулятора, изменяется также энергия релятивистских электронов. Однако такое изменение реально возможно только для сдвиги на заданный интервал длин волн, т.к. после каждой такой сдвиги, в отличие от изменения поля ондулятора, требуется подстраивать электронно-оптическую систему НЛСЭ.

Излучение единичных электронов ничтожно мало, поэтому необходимо далее рассмотреть излучение от многих электронов или электронного пучка. Очевидно, что излучение однородного по плотности электронного потока будет нулевым из-за взаимной компенсации излучений от отдельных электронов разделенных половиной длины волны. Реально оно всегда ненулевое из-за статистических флуктуаций плотности электронов и они дают некогерентное слабое синхротронное излучение, которое является аналогом спонтанного излучения в квантовых лазерах. Как хорошо известно, когерентное лазерное излучение мощнее спонтанного в N_f раз, где N_f очень большое число, равное числу фотонов в излучаемой лазерной моде. В ЛСЭ излучение электронов становится когерентным, когда они под воздействием флуктуационной электромагнитной волны на резонансной частоте группируются, подобно электронам в приборах миллиметровой техники, с периодом равным длине волны резонансного электромагнитного излучения. Эта группировка происходит вокруг нулевых точек поля с отрицательной производной, т.е. волна поперечного тока сгруппированных электронов и поперечная волна электромагнитного поля, взаимодействие которых и определяет излучение, сдвинуты по фазе на $\pi/2$. Таким образом, точно на резонансной частоте ток является реактивной нагрузкой для поля и излучение электронов снова равно нулю. Однако если частота излучения совсем немного отличается от резонансной частоты, проскальзывающие друг относительно друга волны дают ненулевую мощность взаимодействия. Расчеты показывают, что для плоской волны оптимальная величина фазового проскальзывания на длине ондулятора составляет величину 2.61 рад. Однако плоские волны имеют нулевую интенсивность и в реальной практике не используются. В НЛСЭ, как и в квантовых лазерах с открытыми резонаторами, основная мода на не самых длинных волнах имеет вид гауссова пучка, в котором фаза также изменяется по длине по известному закону. Причем

существует оптимальный для взаимодействия с электронами размер гауссова пучка, когда его длина Рэлея составляет 0.255 часть от длины ондулятора, а максимум усиления наблюдается для фазового проскальзывания 5.55 рад. [3]. Весьма интересно, что при фазовом проскальзывании 2.61 рад. такого оптимального гауссова пучка усиление ЛСЭ почти точно равно нулю. Заметим, что этот физически принципиально важный сдвиг частоты излучения ЛСЭ от резонансной частоты, во-первых, очень мал по величине ($\sim 10^{-5}$), во-вторых, автоматически устанавливается самим ЛСЭ-генератором. Поэтому в описаниях принципов работы ЛСЭ он часто вообще игнорируется или же приводится его абстрактное значение 2.61 рад.

Далее следует рассмотреть два важнейших фактора, определяющих лазерную генерацию НЛСЭ: импульсно-периодический режим его работы и формирование излучения его оптическим резонатором. Импульсно-периодический режим обусловлен требованием лазерной генерации — повышением плотности активной среды до такого уровня, чтобы ненасыщенный коэффициент усиления моды в оптическом резонаторе превышал ее потери. Для этого необходим ток релятивистских электронов в десятки ампер. Мощность релятивистского пучка с энергией в десятки МэВ с таким током была бы сотни мегаватт, а для его ускорения требовалось бы весьма большое постоянное электрическое напряжение, что технически невозможно. Поэтому все ЛСЭ работают в импульсно-периодическом режиме со скважностью порядка 10^3 – 10^4 , а их короткие сгустки электронов ускоряются в синхронизованном поле высокочастотных резонаторов. Более того, большинство ЛСЭ в мире работает по схеме с дополнительной НЧ модуляцией излучения, когда генерируются редкие пачки импульсов. Уникальность НЛСЭ состоит в том, что в типичном режиме он генерирует непрерывную последовательность коротких импульсов излучения. Режим с НЧ модуляцией также возможен, когда требуется снизить потери электронного пучка в некоторых сложных режимах НЛСЭ или чаще, когда пользователям требуется наблюдать эффекты на образцах от воздействия большой импульсной мощности излучения НЛСЭ при малой, не разрушающей образец средней мощности его излучения. Кроме этого, НЛСЭ, благодаря использованию сравнительно низкочастотных ВЧ-резонаторов в линейном ускорителе электронов, имеет длительность импульсов в десятки раз длиннее, чем другие ЛСЭ. Эти факторы благоприятно влияют на параметры НЛСЭ, важные для спектроскопии, — они значительно увеличивают спектральную интенсивность излучения НЛСЭ и монохроматичность его модовых линий.

Что касается влияния на излучение НЛСЭ его оптического резонатора, то оно даже больше, чем

в квантовых лазерах, хотя часто недооценивается или упускается из виду на фоне более объемной ускорительно-электронной части установки. В отличие от квантовых лазеров, где излучение в оптическом резонаторе накапливается для запуска процесса вынужденного излучения в уже приготовленной тем или иным способом активной среде, в ЛСЭ внутрирезонаторное излучение сначала формирует активную среду — сгруппированный электронный пучок, а затем с ней же взаимодействует когерентным образом, как при вынужденном излучении. Далее, как и в квантовых приборах, в резонаторе ЛСЭ формируются определенные модовые структуры, определяемые граничными условиями на зеркалах и боковых стенках резонатора. Прежде всего, мы должны рассмотреть влияние на модовую структуру излучения НЛСЭ его импульсно-периодического режима работы. При этом возможно несколько вариантов синхронизации периодических электронных сгустков с циркулирующими внутри резонатора световыми импульсами. Тривиальный вариант, являющийся основным на терагерцовом НЛСЭ, состоит в том, что электронные импульсы следуют с частотой, точно равной периоду обращения светового импульса равного с большой точностью $2L/c$, где L — длина оптического резонатора, c — скорость света. Далее, различные электронные сгустки, хотя и являются исходно независимыми и проходят через резонатор только один раз, излучают когерентные фотоны, причем в рабочую моду лазерного резонатора, т.к. модуляция их плотности (группировка) создается и синхронизируется внутрирезонаторным световым импульсом. В стационарном режиме на каждом периоде обращения внутрирезонаторного импульса определенная малая часть (несколько процентов) его мощности выходит наружу через отверстия в зеркалах и представляет собой полезное излучение НЛСЭ. Оставшаяся часть мощности на этом же периоде полностью восстанавливается когерентным образом до прежнего уровня в результате взаимодействия с электронным пучком. Таким образом, выходные импульсы излучения НЛСЭ всегда, в силу его лазерной природы излучения, будут иметь высокую степень когерентности друг с другом. В этом случае, согласно фурье-преобразованию, спектр излучения НЛСЭ будет представлять набор узких продольных синхронизованных мод разделенных интервалом частот $\delta\nu = c/2L$ внутри однородного контура усиления шириной $\Delta\nu \sim 1/\Delta t$, где Δt — длительность когерентности в пределах одного импульса. В случае полной внутриимпульсной когерентности наблюдается так называемый фурье-предел ширины контура усиления, когда Δt равно длительности импульса. Такой набор синхронизованных продольных мод, имеющих одинаковую поперечную структуру, обычно называется супермодой. Если бы импульсы НЛСЭ не были

бы когерентны между собой, то спектр излучения НЛСЭ имел бы вид широкой однородно-уширенной непрерывной линии, равной контуру усиления активной среды. Поскольку все обычные спектральные приборы имеют разрешение, недостаточное для разрешения линий сверхтонкой модовой структуры, то часто такой неразрешенный контур пользователи считают монохроматичностью НЛСЭ. Отчасти это еще связано с тем, что из-за близости модовых линий в экспериментах с невысоким спектральным разрешением можно считать спектральный контур излучения НЛСЭ квазинепрерывной линией. Однако истинный спектр излучения НЛСЭ отнюдь не непрерывен, более того – его модовые линии намного уже расстояний между ними. В принципе, на качественном уровне этот факт предполагался со времен первых теоретических работ по ЛСЭ. Истинной монохроматичностью ЛСЭ, как и любого другого лазера, является ширина его модовых линий. Измерение этих ширин в импульсно-периодическом режиме ЛСЭ имеет ряд специфических особенностей и стало возможным только недавно, после изобретения специального прибора – сверхдлинного резонансного интерферометра Фабри–Перо [4], который в *time-domain*-режиме способен измерять ширины модовых линий любой величины. Что касается этой величины, то в квантовых лазерах предельная ширина линии, как известно, определяется отношением мощности некогерентного спонтанного излучения к мощности когерентного вынужденного излучения и по порядку величины равно обратному числу фотонов в излучаемой моде. К такому пределу приближаются только отдельные лазерные стандарты частоты, а в обычных лазерах линии намного шире из-за различных технических флуктуаций. В ЛСЭ ситуация с монохроматичностью несколько хуже, чем в квантовых лазерах, из-за того, что флуктуирующим большим числом является не число фотонов в моде, а на несколько порядков меньшее число электронов в сгруппированном электронном сгустке. В терагерцовом НЛСЭ один электрон излучает около 100 фотонов, а предельная монохроматичность оценивается величиной $\sim 10^{-10}$. Реальная измеренная монохроматичность модовых линий НЛСЭ в типичном режиме оказалась равной 2.2×10^{-8} (ширина линии – 40 кГц), на два порядка хуже теоретического предела из-за различных технических факторов. Эта монохроматичность соответствует времени когерентности 25 мкс, длине когерентности 7 км и в среднем 140 когерентным последовательным импульсам [4]. Заметим, что эти параметры были получены в обычном режиме НЛСЭ без применения каких-либо специальных стабилизаций его технических флуктуаций. Вероятно, монохроматичность модовых линий НЛСЭ может быть значительно улучшена, хотя стабилизация технических флуктуаций на такой большой

установке как НЛСЭ будет намного дороже, чем в настольных квантовых лазерах.

Вышеописанная картина спектра излучения терагерцового НЛСЭ (рис. 16) соответствует стабилизированному режиму работы НЛСЭ, когда в нем подавлены различные неустойчивости, которые могут изменять спектр его излучения [5–7]. На терагерцовом НЛСЭ наблюдалось три вида неустойчивостей: две быстрые неустойчивости на высоких частотах (модуляционная неустойчивость и неустойчивость на захваченных электронах) [5, 6] и одна специфическая модовая неустойчивость на очень низкой частоте $c/9L = 1.24$ МГц, связанная с возбуждением колебаний оси моды на частотах периодичности устойчивого открытого резонатора терагерцового НЛСЭ [7]. Все неустойчивости проявляются в спектрах НЛСЭ в виде мод на боковых частотах для низкочастотной неустойчивости или в виде боковых супермод, окружающих стабилизированную супермоду (рис. 1а). Для простоты на рис. 1а все три неустойчивости изображены как существующие одновременно. Такая ситуация вполне возможна, но является достаточно редкой, т.к. все эти неустойчивости в первом приближении независимы друг от друга и обычно проявляются по отдельности. Высокочастотные неустойчивости были особенно наглядными в первых экспериментальных режимах НЛСЭ, когда его импульсы излучения были длиннее 200 пс [6]. В этом случае неустойчивости успевают развиться в полной мере, в отличие от используемых в настоящее время режимов НЛСЭ с длительностями импульсов около 100 пс, при которых эти неустойчивости носят несколько подавленный вид. Физика этих неустойчивостей рассмотрена в вышеперечисленных работах. Здесь мы ограничимся констатацией факта их успешного подавления: высокочастотные неустойчивости подавляются специальной отрицательной отстройкой частоты повторения электронных импульсов от частоты обращения внутрирезонаторного светового импульса [5, 6], а низкочастотная модовая неустойчивость не возникает, если электронный пучок тщательно отъюстирован на ось внутрирезонаторной супермоды и в нем минимизирован энергетический разброс [7] (рис. 16). Заметим, что, несмотря на снижение суммарной выходной мощности НЛСЭ при стабилизации отстройкой частоты ($\ll 2$ раз), спектральная мощность НЛСЭ при стабилизации растет и достигает максимума [5], т.к. контур усиления НЛСЭ сужается сильнее (5–7 раз) падения мощности. Поэтому для спектроскопических измерений на НЛСЭ всегда выгодно работать в стабилизированном режиме, который кроме очень хорошей когерентности дает и большие по величине отклики (сигналы) исследуемых резонансных явлений. Заметим также, что спектральная картина излучения НЛСЭ в виде узких модовых линий является отражением

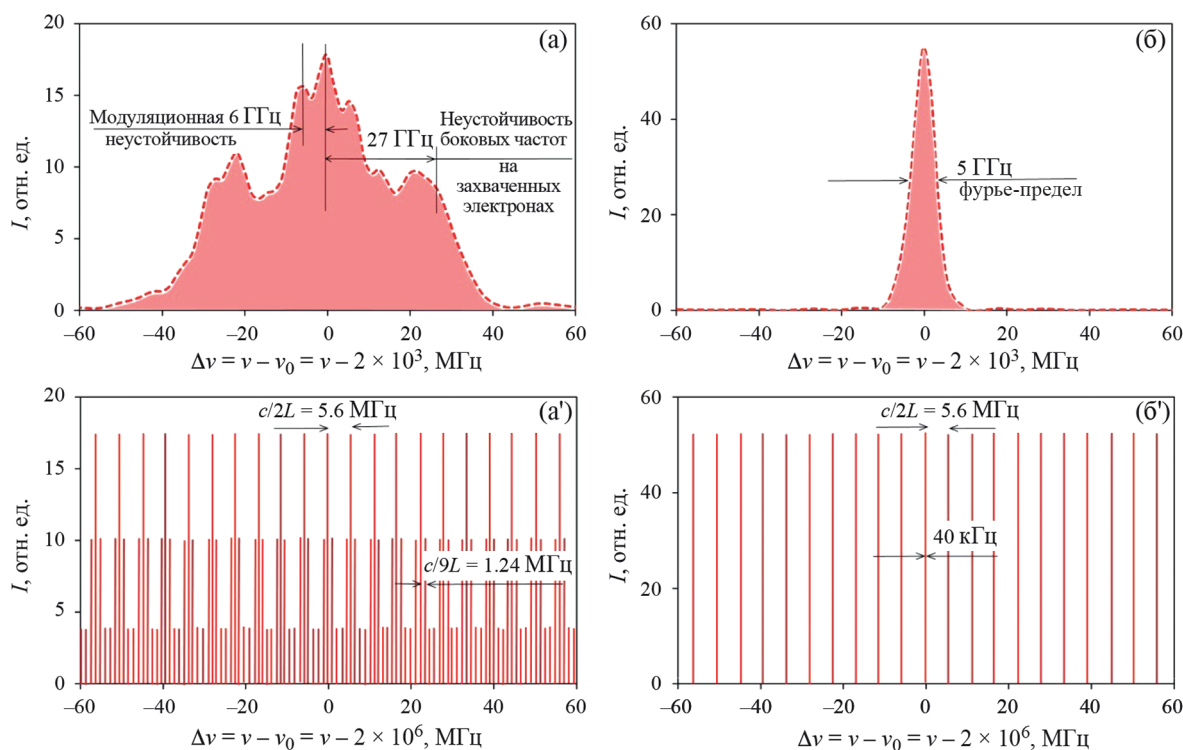


Рис. 1. Характерный спектр излучения терагерцового НЛСЭ вблизи центральной частоты 2 ТГц в резонансном неустойчивом режиме (а), развертка спектра (а) вблизи центра для режима с низкочастотной модовой неустойчивостью (а'); спектр терагерцового НЛСЭ в стабилизированном устойчивом режиме (б), развертка спектра (б) вблизи центра для режима без низкочастотной модовой неустойчивости (б').

фундаментальной лазерной природы его излучения и практически не зависит от наличия или отсутствия неустойчивостей. Мощное излучение НЛСЭ в резонансном режиме с развитыми ВЧ-неустойчивостями можно рассматривать как одновременную генерацию нескольких (5–7) хорошо когерентных лазеров, фазы которых не синхронизованы и некогерентны между собой.

Аналогичная ситуация с когерентностью наблюдается, когда в оптическом резонаторе НЛСЭ создается не один, а два или четыре внутрирезонаторных световых импульса. Это достигается увеличением частоты повторения электронных импульсов в 2 или 4 раза с 5.6 до 11.2 или 22.5 МГц. Поскольку внутрирезонаторные импульсы разнесены в пространстве и времени, они должны быть некогерентными между собой. Однако в ряде ЛСЭ с большим количеством внутрирезонаторных импульсов возможна их частичная когерентность, когда, во-первых, частота повторения электронных импульсов остается постоянной с хорошей точностью и, во-вторых, на электронных импульсах имеется особенность — выброс амплитуды тока много короче излучаемой длины волн. Тогда световые внутрирезонаторные импульсы автоматически синхронизируются между собой по фазе через

электронные сгустки и являются обычно частично когерентными [8]. В спектре излучения, согласно фурье-преобразованию, должна появиться тонкая структура спектра излучения — дополнительная модуляция сверхтонкой 5.6 МГц модовой структуры на частотах повторения электронных импульсов 11.2 или 22.5 МГц. Ширина линии такой модуляции будет равна обратному числу когерентных внутрирезонаторных импульсов, и в пределе их полной когерентности сверхтонкая модовая структура на частоте 5.6 МГц заменяется на сверхтонкую модовую структуру с частотой 11.2 или 22.5 МГц. Реально два вышеупомянутых условия когерентности внутрирезонаторных импульсов на терагерцовом НЛСЭ не выполняются. Поэтому тонкой модовой структуры излучения на НЛСЭ нет. Спектр излучения НЛСЭ на частотах 5.6, 11.2 и 22.5 МГц идентичен, изменяется только мощность излучения. В идеале она должна расти в 2 и 4 раза и соответствует двум или четырем независимым некогерентным между собой лазерам с частотой 5.6 МГц. Это свойство полного отсутствия когерентности между двумя внутрирезонаторными световыми импульсами НЛСЭ на частоте 11.2 МГц используется в уникальном методе измерения когерентности в каждой из последовательностей

Таблица 1. Параметры излучения терагерцового НЛСЭ и основные параметры электронного пучка в режиме однооборотного ускорителя-рекуператора

Параметр (единица измерения)	Значение	Примечание
Длина волны (мкм)	90–400	На длинных волнах (>200 мкм) возможна лазерная генерация на 3-й гармонике
Частота (ТГц)	0.75–3.3	Минимальное значение – в стабилизированном режиме, максимальное – в резонансном.
Относительная спектральная ширина контура усиления (FWHM, %)	0.2–3	
Монохроматичность – относительная ширина модовых линий (FWHM)	2×10^{-8}	
Длительность импульсов (пс)	70–120	
Частота повторения импульсов (МГц)	5.6 11.2 22.5	1 внутрирезонаторный имп., 2 внутрирезонаторных имп., 4 внутрирезонаторных имп.
Максимальная пиковая мощность (МВт)	0.9	На частоте 5.6 МГц и длине волны 130 мкм
Максимальная средняя мощность (Вт)	300 500	на частоте 5.6 МГц на частоте 22.5 МГц
Поляризация излучения	Линейная	
Форма и размер пучков на станциях	Гауссовы пучки сантиметровых размеров	Размеры пучков различные на разных станциях
Энергия электронов (МэВ)	12	
Максимальный пиковый ток электронов (А)	20	
Максимальный средний ток электронов (мА)	20	

импульсов на частотах 5.6 МГц, причем с практически любой точностью [3].

Излучение лазеров НЛСЭ, находящихся в радиационно защищенном зале, транспортируется в безопасные пользовательские помещения в виде гауссовых пучков по длинным транспортным каналам открытого оптического типа, заполненным постоянно осушаемой от паров воды азотно-воздушной смесью при атмосферном давлении [9]. Вышеописанные параметры излучения терагерцового НЛСЭ перечислены в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО СВЕРХБЫСТРОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕРАГЕРЦОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

При рассмотрении потенциальных возможностей терагерцового НЛСЭ в области молекулярной спектроскопии важным критерием отбора экспериментов является их уникальность, позволяющая обосновать использование дорогого в эксплуатации НЛСЭ вместо других, более простых и дешевых источников терагерцового излучения. Причем под уникальностью понимается не просто оригинальность экспериментов, а определенное

расширение терагерцовой спектроскопии по методам, условиям и объектам исследований. В частности, описанные выше параметры излучения терагерцового НЛСЭ хорошо подходят для импульсной сверхбыстрой спектроскопии молекул во временной области (time-domain). Сверхбыстрая спектроскопия требуется для спектральных измерений однократных неустойчивых явлений типа горения или взрыва, в особенности для диагностики молекул короткоживущих радикалов, являющихся важным промежуточным компонентом многих химических реакций.

Здесь следует сразу отметить коренное различие между истинными сверхбыстрыми измерениями на НЛСЭ в реальном времени, от различных стробоскопических технологий, типа step-scan-моды фурье-спектрометров или распространенных в настоящее время терагерцовых time-domain-спектрометров на основе фемтосекундных лазеров. Как и обычный стробоскопический осциллограф, эти методы позволяют делать измерения быстрых, но только строго повторяющихся явлений, причем многократно повторяющихся, т. к. эти измерения ведутся по многим точкам времени, сдвинутым от начала явления, реально занимающим достаточно

продолжительное время. При этом часто невозможно различить реальные временные изменения в сигнале от измерительных артефактов без специального контроля стабильности измеряемого сигнала каким-то параллельным методом, что, как правило, невозможно. Поэтому эти методы работоспособны только для *a priori* стабильных быстрых явлений.

Более того, особенностью линейных прямых сверхбыстрых измерений в реальном времени является возможность накопления сигналов, флуктуирующих по величине как целое (что совершенно невозможно в стробоскопических методах), для статистического увеличения отношения сигнала к шуму без ухудшения спектрального разрешения. Как известно, сверхбыстрые широкополосные по несущим и детектируемым частотам детекторы всегда имеют невысокую чувствительность и, следовательно, небольшое отношение сигнала к шуму. Поэтому, когда это возможно, для увеличения точности измерений в наших измерениях используется накопление сотен и тысяч сигналов, тем более что при мегагерцовых частотах повторения импульсов НЛСЭ это занимает небольшое время.

Физической основой молекулярной спектроскопии на терагерцовом НЛСЭ является эффект излучения свободной индукции молекул. Частота супермоды НЛСЭ настраивается на какой-либо молекулярный вращательный переход изучаемой молекулы в основном колебательном состоянии или сразу на несколько характерных переходов. После возбуждения молекулы таким коротким импульсом она некоторое время после этого излучает на своих характерных частотах. Мощность этого излучения свободной индукции молекулы (Free Induction Decay, сокращенно – FID) измеряется методом прямого или гетеродинного детектирования в реальном времени. Для такой спектроскопии во временной области в основном применяются сверхбыстрые детекторы на основе диодов Шоттки [10, 11] и цифровые широкополосные осциллографы прямого действия фирм LeCroy и Keysight Technologies, поскольку сигналы находятся в наносекундном и субнаносекундном диапазонах. Чаще всего в практических экспериментах требуется спектроскопическое обнаружение той или иной известной молекулы, переходы которой можно найти в одной из современных баз данных (аналитическая спектроскопия). При этом требуется рассчитать характерный временной сигнал свободной индукции молекулы для заданного спектрального возбуждения. Отличной расчетной моделью является полуклассическая Лоренцовская теория дисперсии, в которой характеристики переходов берутся из баз данных, составленных по квантово-механическим вычислениям, и каждый переход далее считается классическим осциллятором с заданными параметрами. Временной сигнал

FID освещаемых молекулярных переходов является, согласно фурье-преобразованию, полным временным аналогом их частотных спектров. Точнее говоря, полными аналогами являются комплексные поля (характеризуемые амплитудой и фазой) во временном и частотном представлениях. В случае, когда НЛСЭ освещает множество достаточно сильных переходов молекулы, для ее идентификации достаточно одного сигнала мощности свободной индукции, который в этом случае весьма индивидуален.

В сложных спектроскопических экспериментах, когда молекулярный состав заранее неизвестен, требуется решение задачи общей спектроскопии, когда по измеряемому комплексному временно-му сигналу свободной индукции (двум проекциям поля на комплексной плоскости) находится комплексный спектр и по нему расшифровывается с определенной точностью молекулярный состав. Когда молекулы освещаются на частотах переходов с большими квантовыми числами с множеством подуровней, их FID-сигналы очень индивидуальны, – интеграл перекрытия FID-сигналов двух разных молекул обычно не превышает 1%.

Схема сверхбыстрого гетеродинного поляризованного спектрометра показана на рис. 2 [12]. В нем в двух перпендикулярных поляризациях одновременно измеряются два FID-сигнала, сдвинутых по фазе на $\pi/2$ – косинусная и синусная проекции комплексного поля. Спектрометр может измерять как одноимпульсные спектры, так и спектры, накопленные по множеству импульсов. Спектральное разрешение спектрометра прямо пропорционально, согласно фурье-преобразованию, времени измерения спектра или длительности FID-сигналов в измерительном и опорном гетеродинном каналах (рис. 3). В качестве самого быстрого спектрального измерения (300 пс) на этом рисунке приведен эксперимент по измерению спектров одиночных импульсов терагерцового НЛСЭ в режиме модуляционной неустойчивости (рис. 4) [13]. На этом же рисунке приводится тот же спектр НЛСЭ, измеренный фурье-спектрометром с примерно таким же разрешением. Видно, что все характерные особенности одноимпульсных спектров исчезают при усреднении по многим импульсам в фурье-измерениях. В качестве гетеродинного сигнала использовалась часть возбуждающего импульса НЛСЭ, удлиненная при помощи интерферометра Фабри–Перо (ИФП). Вообще такой способ создания гетеродинного сигнала наиболее универсален, т. к. он работает на всех длинах волн НЛСЭ. Однако создать очень длинный (> 10 нс) гетеродинный сигнал с помощью ИФП – весьма сложная задача (см. следующий раздел), а амплитуда удлиненного сигнала сильно уменьшается. Поэтому, там где это возможно, мы применяли молекулярные гетеродинные ячейки, заполненные

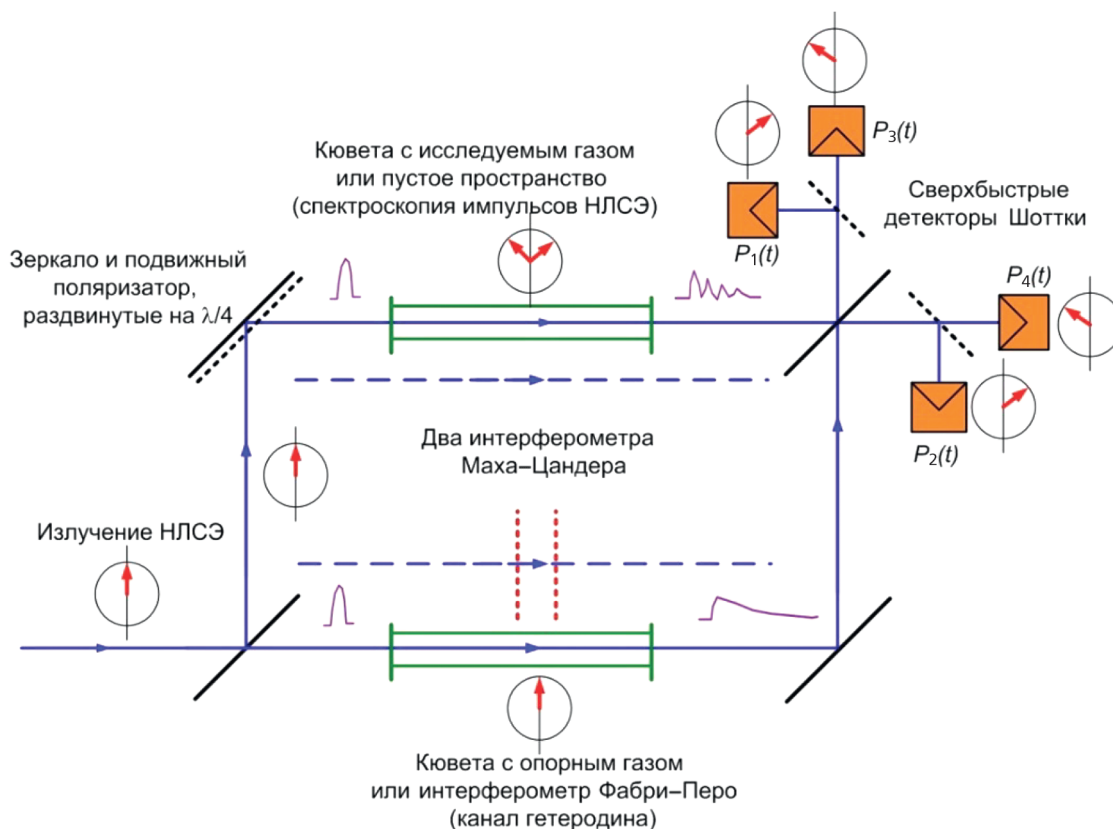


Рис. 2. Оптическая схема гетеродинного поляризационного спектрометра. Стрелками в кружках показано направление поляризации электрического поля излучения.

парами синильной кислоты (HCN) или оксидом углерода (CO) при низком давлении с хорошо известными частотными спектрами.

Помимо возможности получения полной информации о комплексном поле излучения молекул и привязки его частот к известной частоте гетеродина, гетеродинные измерения имеют еще одно важное преимущество по сравнению с простыми измерениями мощности излучения свободной индукции. Последняя пропорциональна квадрату концентрации излучающих молекул, в то время как гетеродинный сигнал пропорционален полю FID и первой степени концентрации. Поэтому при уменьшении концентрации мощность FID-излучения падает гораздо быстрее гетеродинного сигнала. Реально это позволяет увеличить чувствительность в гетеродинных измерениях минимум на два порядка величины [14].

Другим важным способом повышения чувствительности и индивидуальности спектров молекул с магнитным моментом является использование магнитного поля. Кардинальным отличием наших быстрых когерентных измерений от квазистационарных измерений является гораздо большая величина эффекта магнитного поля. Для полноценного

проявления эффекта Зеемана, приводящего к повороту плоскости поляризации излучения более чем на 90 градусов, достаточно магнитного поля всего в сотни Гаусс. Наблюдая FID-излучение в поляризации, перпендикулярной поляризации мощного возбуждающего импульса НЛСЭ, мы можем практически полностью подавить прохождение этого импульса в детекторную систему. Это позволяет использовать детекторы с гораздо большей чувствительностью (детекторы Шоттки с оптимальной антенной, детекторы на основе сверхпроводимости), которые не выдерживают на три порядка большей мощности возбуждающего импульса. Кроме этого, магнитное поле приводит к расщеплению линий по проекции магнитного момента и это дает дополнительную модуляцию FID-сигнала, характерного именно для детектируемой молекулы.

Эксперименты по молекулярной спектроскопии на НЛСЭ были начаты в 2011 году. Перечислим кратко основные работы, описывающие подробно конкретные эксперименты. В работе [15] описывается первое в мире прямое детектирование FID-излучения молекул в терагерцовой области на примере смеси HDO + H₂O и изото-

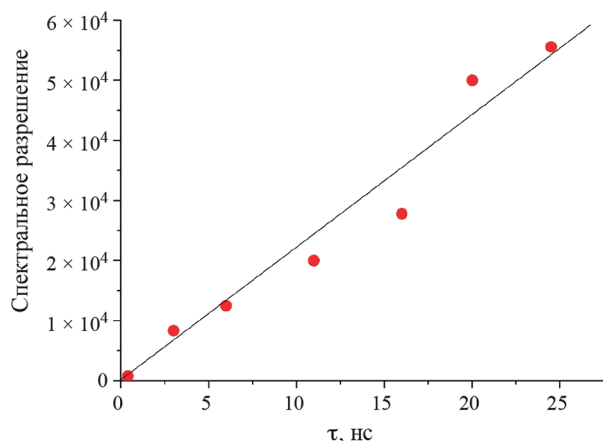


Рис. 3. Спектральное разрешение гетеродинного поляризационного спектрометра в зависимости от времени измерения. Крайняя левая экспериментальная точка имеет разрешение 1000 при времени измерения 300 пс; она получена в эксперименте по спектроскопии отдельных импульсов НЛСЭ в режиме модуляционной неустойчивости.

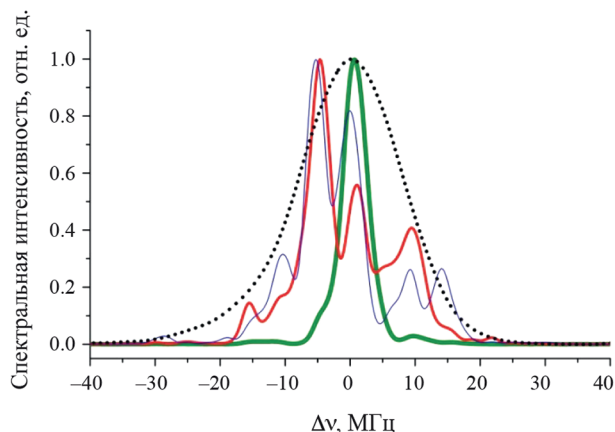


Рис. 4. Спектры отдельных импульсов НЛСЭ в режиме модуляционной неустойчивости (три сплошные линии) и спектр НЛСЭ, снятый в тех же условиях фурье-спектрометром (усредненный по многим импульсам) с таким же спектральным разрешением (пунктирная линия, боковые частоты не обнаруживаются).

пической смеси $\text{H}^{81}\text{Br} + \text{H}^{79}\text{Br}$. В это же время была предложена универсальная схема поляризационного гетеродинного спектрометра [12]. В работе [16] на изотопической смеси $\text{H}^{81}\text{Br} + \text{H}^{79}\text{Br}$ низкого давления получен сигнал свободной индукции рекордно большой длительности 180 нс, соответствующий спектральному предельному

доплеровскому спектральному разрешению в несколько мегагерц и пределу, когда еще можно не учитывать сверхтонкой модовой структуры излучения НЛСЭ (рис. 5). В работе [17] на примере молекулы NO_2 с множеством линий в молекулярных полосах в районе 81.8, 67.3 и 52.6 см^{-1} показан эффект и объяснена природа характерного

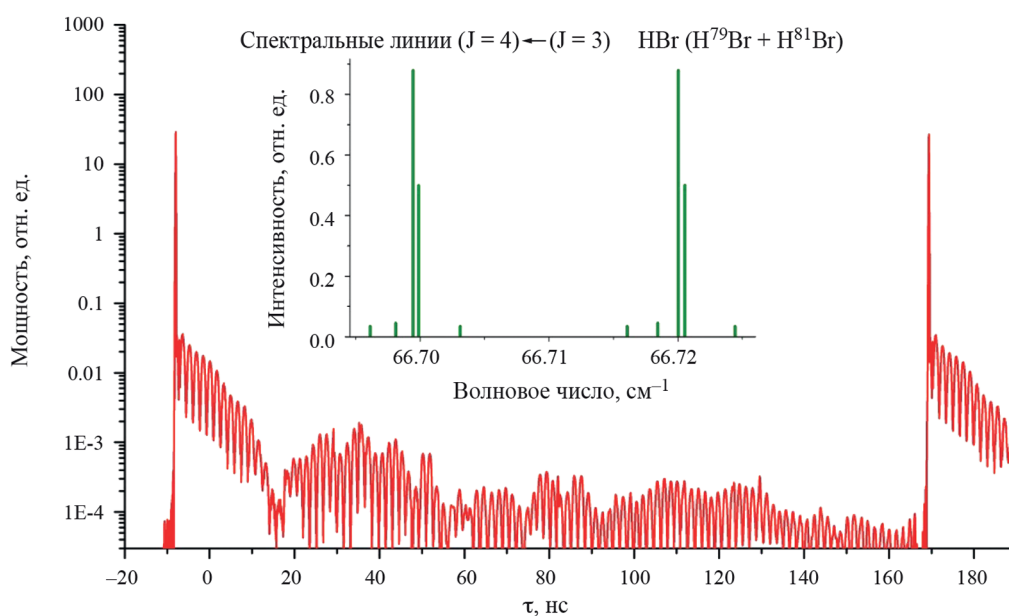


Рис. 5. Сигнал свободной индукции естественной изотопической смеси молекул НВr между двумя мощными короткими возбуждающими импульсами НЛСЭ. На вкладке показаны спектральные линии, производящие этот сигнал. Высокочастотная модуляция — изотопическое расщепление линий.

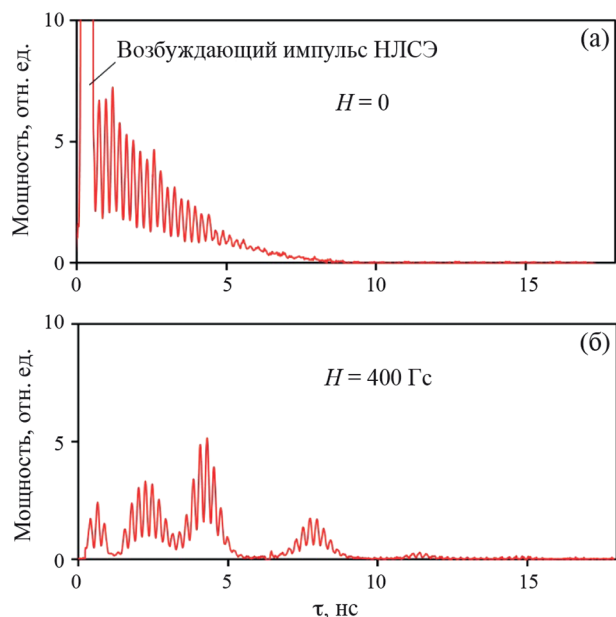


Рис. 6. Сигнал свободной индукции ОН-радикала: без магнитного поля (а), в слабом магнитном поле для поляризации, перпендикулярной поляризации возбуждающего импульса НЛСЭ, который полностью подавляется (б). Высоочастотная модуляция обоих сигналов — Λ -расщепление линий ОН, не зависящее от магнитного поля. Низкочастотная модуляция, зависящая от величины магнитного поля, — эффект биения линий, расщепленных эффектом Зеемана, и не-фарадеевского вращения плоскости поляризации.

пикового характера FID-излучения молекулы, которое, подобно спектру, может служить цели обнаружения именно этой молекулы (molecule fingerprint). В работе [18] изучалось не-фарадеевское вращение плоскости поляризации FID-излучения парамагнитной молекулы NO в районе ее молекулярных полос 66.8 и 65.2 cm^{-1} . Показано вращение плоскости поляризации более 180 градусов при магнитном поле менее 1 кГс. В работе [19] газовая ячейка с HCN использовалась для чувствительных гетеродинных измерений молекул CH_3OH (70.8 cm^{-1}) и HBr (49.9 cm^{-1}). В работе [20] описываются первые эксперименты по детектированию короткоживущего ОН-радикала без магнитного поля. Путем измерения его FID-сигналов после нескольких десятков возбуждающих импульсов НЛСЭ прослежена динамика его рождения и релаксации в быстром фотохимическом эксперименте (спектральное «кино»). В работе [21] подробно описан эффект магнитного поля на излучение парамагнитных молекул NO и ОН. В работах [22, 23] описываются и объясняются FID-сигналы ОН-радикала в магнитном поле (рис. 6). В работе [24] на примере ОН-ради-

кала описывается эффект обращения FID-сигнала молекулы для противоположного направления магнитного поля, используемый во всех наших магнитных измерениях для вычитания паразитных сигналов, не зависящих от направления поля. Наконец, в работе [25] будет продемонстрировано увеличение чувствительности магнитных гетеродинных измерений ОН-радикала минимум на два порядка величины по сравнению с предыдущими гомодинными измерениями. В качестве расширителя гетеродинных импульсов использовались два последовательных ИФП длиной 12 и 50 мм.

ВОЗМОЖНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ В ОБЛАСТИ ТЕРАГЕРЦОВОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ СВЕРХВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В предыдущем разделе рассматривались спектроскопические эксперименты с разрешением не более $\nu/\Delta\nu \sim 3.5 \times 10^5$, соответствующем времени измерения сигнала свободной индукции молекул 180 нс — временному интервалу между соседними импульсами НЛСЭ. Предельное же спектральное разрешение НЛСЭ равно обратной относительной ширине модовых линий — 5×10^7 и соответствует интервалу времени, занимаемому 140 когерентными импульсами НЛСЭ. Таким образом, нереализованный по разрешению спектральный потенциал НЛСЭ составляет более двух порядков величины. Для реализации этого потенциала требуются специальные спектральные объекты — «холодные» молекулы и соответствующая специальная аппаратура для их создания, т. к. уже реализованное спектральное разрешение примерно соответствует доплеровскому уширению молекулярных линий при комнатной температуре. Конечно, можно продлить увеличение разрешения, измеряя более точно положение центра тяжести доплеровски-уширенных линий. Но такая методика обычно используется для соотношения ширины линий к аппаратной функции не более 20 – 30 .

Заметим, что экспоненциальное затухание сигнала свободной индукции «холодных» молекул на длительности в 140 когерентных импульсов НЛСЭ будет скомпенсировано когерентным возбуждением молекул от 140 последовательных импульсов. Например, величина FID-сигнала «холодных» молекул HBr будет такого же порядка, как на рис. 5, т. е. вполне измеримой. Однако форма сигнала свободной индукции молекулы будет без модуляции, т. к. отдельные линии молекулы будут возбуждаться отдельными модовыми линиями НЛСЭ при соответствующей настройке. При использовании гетеродина в виде ячейки с «холодным» гетеродинным газом или терагерцового газового лазера появится модуляция, по ней может быть осуществлена привязка измеряемых линий к линии гетеродина

и реализованы все другие важные преимущества гетеродинных измерений, описанные в предыдущем разделе.

Другой метод спектроскопии высокого разрешения, более близкий к используемым сейчас методам, предложен в работе [26]. Идея метода состоит в преобразовании импульсно-периодического излучения НЛСЭ в непрерывное перестраиваемое монохроматическое излучение. Как показано в [26], это можно сделать при помощи трех последовательных резонансных ИФП с длинами, составляющими 1/10, 1/100 и 1/1000 от длины L оптического резонатора НЛСЭ. Резонансный ИФП длиной $L/10$ используется сейчас для диагностики излучения НЛСЭ, в частности параметров, изображенных на рис. 1а', б'. При этом каждый из ИФП пропускает каждую десятую линию поступающего на его вход излучения. В результате остается одна центральная модовая линия продольной супермоды. Мощность этой монохроматической линии, соответствующей квазинепрерывному излучению, будет составлять $(1/1000) \times K$ от средней мощности НЛСЭ, где $K \approx 0.2-0.3$ – коэффициент, учитывающий реальные потери в ИФП. Таким образом, максимальная монохроматическая перестраиваемая мощность излучения НЛСЭ составит 60–100 мВт, а мощность в широком диапазоне длин волн будет не менее 10 мВт. Заметим, что типичная мощность источников непрерывного ТГц-излучения, используемых в спектроскопии высокого разрешения, составляет десятки нановатт и в длинноволновом диапазоне приближается к микроваттам. То есть даже после тысячекратного прореживания мод НЛСЭ остается мощность, минимум в тысячу раз большая, чем у настольных альтернативных источников. Учитывая то, что даже с самыми чувствительными гелиевыми болометрами отношение сигнал/шум измеряемых даже сильных ТГц-линий составляет в современных экспериментах единицы (<10), увеличение мощности источника представляется нам актуальной. Конечно, для реализации такого источника требуется стабилизация длин всех ИФП, включая ИФП оптического резонатора НЛСЭ. Но это вполне реализуемо при помощи систем обратных связей и пьезо-подвижек.

На НЛСЭ также можно проводить эксперименты по популярной в настоящее время на синхротронах так называемой comb-спектроскопии [27], когда спектр молекул изображается в виде провалов в линиях comb-структуры (рис. 1б') из-за поглощения в молекулярном газе. В этом методе реализуется не самое высокое спектральное разрешение, и для его повышения требуется минимизация расстояний между линиями comb-структуры. На НЛСЭ это можно сделать специальной настройкой стабильной генерации продольных мод с усиленными боковыми частотами (рис. 1а') [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большая спектральная мощность, широкий плавный диапазон перестройки и лазерное качество излучения терагерцового НЛСЭ позволяют проводить уникальные эксперименты в области молекулярной спектроскопии. Реализовано множество различных уникальных методик сверхбыстрой time-domain-спектроскопии молекул и излучения НЛСЭ. Показаны большие потенциальные возможности НЛСЭ в области терагерцовой спектроскопии сверхвысокого разрешения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (код проекта № 19-73-20060).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shevchenko O.A., Vinokurov N.A., Arbutov V.S. et al.* // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. С. 020001. <https://doi.org/10.1063/5.0031513>
2. *Kulipanov G.N., Bagryanskaya E.G., Chesnokov E.N. et al.* // IEEE Trans. on Terahertz Science & Technology. 2015. V. 5. С. 798. <https://doi.org/10.1109/TTNZ.2015.2453121>
3. *Кубарев В.В.* Оптические системы, диагностика и эксперименты на терагерцевых и инфракрасных лазерах на свободных электронах. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 2016. 321 с. https://www.inp.nsk.su/images/diss/Kubarev_disser.pdf
4. *Kubarev V.V.* // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. 2021. V. 1007. С. 165426. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2021.165426>
5. *Kubarev V.V., Getmanov Ya.V., Shevchenko O.A.* // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2299. С. 020003. <https://doi.org/10.1063/5.0030503>
6. *Kubarev V.V., Kulipanov G.N., Kolobanov E.I. et al.* // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. 2009. V. 603. С. 25. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.122>
7. *Kubarev V.V.* // Optics Letters. 2023. V. 48. С. 4785. <https://doi.org/10.1364/OL.501366>
8. *Kubarev V.V., Getmanov Ya.V., Shevchenko O.A. et al.* // In Proc. of 39th Free Electron Laser Conf. FEL2019. Hamburg, Germany. 26–30 August 2019. <http://jacow.org/fel2019/papers/tud03.pdf>
9. *Kubarev V.V., Sozinov G.I., Scheglov M.A. et al.* // IEEE Trans. on Terahertz Science & Technology. 2020. V. 10. С. 634. <http://jacow.org/fel2019/papers/tud03.pdf>
10. *Kubarev V.V., Ovchar V.K., Palagin K.S.* // In Proc. 34th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves IRMMW-THz-2009. Busan, South Korea. 21–25 September 2009. <https://doi.org/10.1109/ICIMW.2009.5325576>

11. *Kubarev V.V., Kazakevich G., Jeong Y.U., Lee B. Ch.* // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A. 2003. V. 507. C. 523.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)00911-2](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)00911-2)
12. *Kubarev V.V., Chesnokov E.N., Koshlyakov P.V.* // In Proc. of 37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves IRMMW-THz-2012. Wollongong, Australia. 23–28 September 2012.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2012.6380436>
13. *Kubarev V.V.* // In Proc. of 38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves IRMMW-THz-2012. Mainz, Germany. 01–06 September 2013.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2013.6665603>
14. *Kubarev V.V., Chesnokov E.N., Koshlyakov P.V.* // In Proc. 5th International Conference TERA-2023. Moscow, Russia. 27 February – 02 March 2023.
https://doi.org/10.59043/9785604953914_96
15. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Kulipanov G.N.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. C. 131109.
<https://doi.org/10.1063/1.4754826>
16. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Kulipanov G.N.* // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. C. 055701.
<http://iopscience.iop.org/1612-202X/10/5/055701>
17. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. C. 261107.
<https://doi.org/10.1063/1.4905205>
18. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2015. V. 636. C. 203.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.043>
19. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Fedorov V.V.* // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2017. V. 7. C. 144.
<https://doi.org/10.1109/TTHZ.2017.2658441>
20. *Chesnokov E.N., Krasnoperov L.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V.* // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2019. V. 55. C. 18.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219010027>
21. *Chesnokov E.N., Krasnoperov L.N., Kubarev V.V.* // Laser Physics. 2020. V. 30. C. 015204.
DOI 10.1088/1555-6611/ab535a
22. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Krasnoperov L.N., Koshlyakov P.V.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. C. 20248.
<https://doi.org/10.1039/D0CP02773A>
23. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V.* // Laser Physics Letters. 2021. V. 18. C. 085205.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1612-202X/ac0d08/meta>
24. *Chesnokov E.N., Kubarev V.V., Koshlyakov P.V., Gorbachev Ya.I.* // Laser Phys. Lett. 2022. V. 19. C. 055201.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1612-202X/ac59bd>
25. *Kubarev V.V., Chesnokov E.N., Koshlyakov P.V.* // IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology. 2023.
26. *Kubarev V.V., Getmanov Ya.V.* // In Proc. 43rd International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves IRMMW-THz-2018. Nagoya, Japan. 09–14 September 2018.
<https://doi.org/10.1109/IRMMW-THz.2018.8510231>
27. *Tammaro S., Pirali O., Roy P. et al.* // Nature Commun. 2015. V. 6. C. 7733.
<https://doi.org/10.1038/ncomms8733>

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 539.196

СПЕКТРОСКОПИЯ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ
МОЛЕКУЛ ВБЛИЗИ ПОРОГА ДИССОЦИАЦИИ¹

© 2024 г. А. В. Столяров

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: avstol@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 01.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Обсуждаются текущие успехи и перспективы молекулярной лазерной спектроскопии высокого разрешения, направленной на квантово-механическое моделирование энергетических и радиационных свойств ровибронных состояний двухатомных молекул вблизи порога диссоциации на экспериментальном (спектроскопическом) уровне точности, что принципиально невозможно без всестороннего учета различного рода внутримолекулярных взаимодействий. Показано, что слабосвязанные, квазисвязанные и континуальные ровибронные состояния, локализованные вблизи порога диссоциации, активно участвуют в образовании устойчивых молекул при спонтанной или лазерно-стимулированной ассоциации сталкивающихся атомов, что приводит к эффективному охлаждению начальной реакционной среды. Отмечено, что лазерно-индуцированная флуоресценция (LIF) в сочетании с фурье-спектроскопией высокого разрешения является уникальным экспериментальным методом, который позволяет исследовать все три связанных, квазисвязанные и континуальные части молекулярного спектра одновременно. В сочетании с прецизионными неэмпирическими расчетами электронной структуры и глобальным неадиабатическим анализом квазивырожденных ровибронных состояний, сходящихся к одному и тому же диссоциационному пределу, LIF-эксперименты позволяют изучать структурно-динамические свойства изолированных молекул в очень широком интервале их электронно-колебательно-вращательного возбуждения.

Ключевые слова: молекулярная спектроскопия, высоковозбужденные состояния, неадиабатические взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044453724050021, EDN: PKWCNH

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большую актуальность приобретают прикладные задачи физико-химической механики в области как высоких, так сверхнизких температур [1]. Задачи, связанные с расчетом термодинамических и оптических свойств реальных газофазных сред, имеют широкое практическое применение [2]. Статистические методы вычислений основных термодинамических функций (включая константы равновесия) и констант скоростей как прямых, так и обратных химических реакций приобрели к настоящему времени очень большое значение, т. к. относительная простота реализации и универсальность этих подходов открывает широкие возможности для их дальнейшего применения при решении ряда теоретических [3] и практических задач [4]. Подобные практические задачи решают, например, фундаментальную

проблему количественного аэротермодинамического анализа сверхзвуковых потоков, окружающих натуральный космический объект или летательный аппарат во время его проникновения в планетную атмосферу [5]. Рассчитанные статистическими методами физико-химические параметры газоплазменных сред могут быть использованы для прогнозирования процесса фрагментации, моделирования траектории разлетающихся многоцелевых облаков и тщательного анализа рассеивания несгоревших обломков спутников на поверхности Земли. Прецизионные оптические свойства молекул, образующихся при термической деструкции конструкционных материалов, могут быть также использованы для дистанционного зондирования процессов горения [6].

Для реализации данного подхода необходимо провести квантово-механическое моделирование энергетических, радиационных, термодинамических и кинетических свойств наиболее важных

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

атомно-молекулярных компонент обсуждаемых газозофазных сред на требуемом сейчас экспериментальном уровне точности [7]. Лабораторное моделирование высокоэнергетических газоплазменных процессов, представляющих аэрономический и астрохимический интерес [8], а также оптимизацию пути лазерного синтеза ультрахолодных молекулярных ансамблей, очевидно, невозможно провести без детального учета вклада слабосвязанных, квазисвязанных и континуальных молекулярных состояний, лежащих непосредственно вблизи основного (низшего по энергии) порога диссоциации рассматриваемых молекул.

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ LIF ВБЛИЗИ ПОРОГА ДИССОЦИАЦИИ

Современная экспериментальная спектроскопия малых (двухатомных) молекул высокого и сверхвысокого разрешения направлена прежде всего на исследование свойств высоко возбужденных ровибронных состояний изолированных молекул, находящихся в газовой фазе [9]. Хорошо известный из атомной спектроскопии метод лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF) в сочетании с дисперсионным анализом эмиссионного излучения на фурье-спектрометре (FTS) высокого разрешения зарекомендовал себя относительно простым, но исключительно информативным методом систематического исследования низко лежащих электронных состояний молекул, ширина спектральных линий которых ограничена только эффектом Доплера [10]. С помощью реализации различных геометрических вариантов оптической схемы LIF, использующих одно- или двухступенчатое лазерное возбуждение, удается детально исследовать тонкую, а иногда и сверхтонкую структуру колебательно-вращательных термов различной мультиплетности в широком интервале внутренней энергии возбуждения молекулы [11]. Более того, для так называемых строго «недиагональных» ровибронных переходов, для которых характерно резкое различие форм межатомных потенциалов и большой относительный сдвиг потенциальных кривых комбинирующих электронных состояний друг относительно друга, часто удается наблюдать длинные (по колебательным уровням нижнего состояния) LIF-прогрессии. Наблюдаемые LIF-прогрессии состоят из дискретной (линейчатой) части спектра, которая плавно затем переходит в «структурированный» или «осцилляционный» континуум. Между этими областями прячется короткая спектральная область, отвечающая за оптические переходы в квазисвязанные состояния молекулы, лежащие чуть выше порога диссоциации [12].

Таким образом, точное FTS-измерение положений вращательных линий в дискретной

части LIF-спектра позволяет детально исследовать структурные параметры молекулы (включая ее сверхтонкую структуру) вплоть до порога диссоциации, тогда как измерение распределения интенсивностей в континуальной части LIF предоставляет информацию исключительно об отталкивательной части межатомных потенциалов лежащей выше энергии диссоциации [13]. Однако извлечение достоверной информации об электронно-колебательно-вращательной, тонкой и сверхтонкой структуре изолированной молекулы из прецизионных LIF-FTS-данных до сих пор остается нетривиальной теоретической задачей, т. к. требует квантовомеханического моделирования структурно-динамических свойств молекул на беспрецедентно высоком (в идеале экспериментальном) уровне точности и детализации [14].

ГЛОБАЛЬНЫЙ НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ, СХОДЯЩИХСЯ К ОДНОМУ ПРЕДЕЛУ ДИССОЦИАЦИИ

С теоретической точки зрения адекватное описание и достоверное прогнозирование свойств возбужденных электронных состояний требует явного учета внутримолекулярных (неадиабатических) взаимодействий [15] и построения спектроскопических моделей, которые позволяют учесть большинство внутримолекулярных возмущений с помощью минимального набора физически значимых параметров, однозначно связанных с электронным строением (структурными параметрами) молекулы [16]. Необходимость выхода за рамки традиционного для молекулярной спектроскопии адиабатического приближения становится особенно актуальной при описании молекулярных уровней, локализованных вблизи порога диссоциации. Эта фундаментальная проблема вызвана квазивырождением электронных атомно-молекулярных термов, заданных в нерелятивистской модели на диссоциационном пределе [17]. Вырождение, очевидно, снимается в полностью релятивистском приближении, а именно при учете векторных спин-орбитальных эффектов, а также различного рода сверхтонких взаимодействий, вызванных ядерным спином [18]. Однако учет релятивистских взаимодействий требует дорогостоящих расчетов электронной структуры и неизбежно ведет к быстрому росту необходимого числа рассматриваемых электронных состояний, соответствующих переходу от чистого «а» к чистому «с» случаю связи по Гунду.

Таким образом, детальный анализ энергетических и радиационных свойств электронно-возбужденных молекулярных состояний, локализованных вблизи одного и того же предела диссоциации, требует разработки новых методов неадиабатического

анализа, в полной мере учитывающих как сильные локальные, так и относительно слабые регулярные спин-орбитальные и сверхтонкие взаимодействия. Наиболее строгий учет неадиабатических взаимодействий базируется на решении системы связанных радиальных уравнений (так называемых колебательных каналов) (СКК) [3, 16]. При рассмотрении регулярных возмущений, вызванных взаимодействием с большим (в пределе бесконечном) числом удаленных электронных состояний, часто используется редуцированный (упрощенный) вариант метода СКК [19], который позволяет эффективно учесть это влияние путем модификации как диагональных, так и недиагональных матричных элементов исходной матрицы молекулярного гамильтониана с помощью контактных преобразований Ван Флека. Очевидно, что для реализации СКК-метода необходим неэмпирический (*ab initio*) расчет не только кривых потенциальной энергии рассматриваемых электронных состояний [20], но и матричных элементов внутримолекулярных (спин-орбитальных, сверх-тонких, электронно-вращательных и т.д.) взаимодействий между ними как явных функций межъядерного расстояния R .

Более того, для выполнения глобального неадиабатического анализа электронных состояний двухатомных молекул, сходящихся к общему атомному пределу необходимо дополнительно решить следующие связанные между собой задачи:

- все слабо связанные, квазисвязанные и континуальные состояния молекулы должны одновременно рассматриваться в рамках одного и того же квантово-химического приближения (неадиабатической модели). Очевидно, что стандартный для молекулярной спектроскопии метод эффективного Гамильтониана здесь не годится из-за резкой смены силы и природы рассматриваемых внутримолекулярных взаимодействий по мере изменения межатомного расстояния R ;

- традиционное адиабатическое приближение, основанное на разделении переменных, полностью нарушается на диссоциационном пределе, т.к. нерелятивистские электронные состояния становятся квазивырожденными. Следовательно, все неадиабатические взаимодействия, включая спин-орбитальные и сверхтонкие, должны учитываться в явной форме;

- колебательно-вращательные волновые функции для слабосвязанных, квазисвязанных и континуальных уровней молекулы (1) удовлетворяют принципиально разным граничным условиям при $R \rightarrow +\infty$, (2) локализованы в чрезвычайно широком диапазоне межъядерных расстояний $0 > R > 100$ (Å), и (3) имеют нерегулярную узловую структуру и быстро меняющуюся амплитуду колебаний [21]. Это сильно затрудняет идентификацию уровней, т.к.

колебательное квантовое число перестает быть хорошим в рамках неадиабатического СКК подхода из-за нарушений условий осцилляционной теоремы [22]. В этой ситуации может помочь повышение эффективности численного решения системы СКК путем аналитического преобразования стандартной радиальной координаты в их редуцированные аналоги [23].

- прецизионный неэмпирический расчет электронной структуры возбужденных молекулярных состояний должен быть выполнен как в рамках «а», так и «с» случая связи по Гунду с целью получить надежные оценки кривых потенциальной энергии и всех необходимых (прежде всего спин-орбитальных и электронно-вращательных) неадиабатических матричных элементов в максимально широком диапазоне R .

С целью проверки адекватности построенной неадиабатической модели необходимо также:

- добиться систематического воспроизведения экспериментальных термов, непосредственно не участвующих в процессе нелинейной оптимизации параметров спектральной модели, на уровне точности их спектроскопического измерения;

- провести тест на масс-инвариантность оптимизированных электронных параметров рассматриваемой неадиабатической модели путем воспроизведения свойств минорных изотопологов при явной замене приведенной массы молекулы в СКК уравнениях;

- на основании оптимизированных параметров СКК модели рассчитать распределение относительных интенсивностей в наблюдаемых LIF-FTS прогрессиях и сравнить их с измеренными значениями;

- предсказать величины радиационных времен жизни, а также магнитные Ланде факторы и собственные (перманентные) дипольные моменты ровибронных уровней молекулы и сопоставить их с имеющимися экспериментальными аналогами.

На примере глобального неадиабатического анализа LIF-FTS спектров высокого разрешения молекулы KCs [10–13] было показано, что обсуждаемая в данном докладе неадиабатическая модель позволяет с беспрецедентно высокой (суб-дуплеровской) точностью воспроизводить тонкую и сверхтонкую структуру ровибронных термов, а также вероятности радиационных переходов с участием полностью смешанных электронных состояний, локализованных вблизи основного порога диссоциации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере литературных и оригинальных данных продемонстрирована принципиальная возможность лабораторного экспериментально-те-

оретического моделирования энергетических и радиационных характеристик связанных, квазисвязанных и континуальных состояний двухатомных молекул, локализованных вблизи порога диссоциации, на принципиально необходимом сейчас, экспериментальном уровне точности. Показано, что в сочетании с прецизионными неэмпирическими квантовохимическими расчетами электронной структуры и глобальным неадиабатическим анализом квазивыврожденных ровибронных состояний, сходящихся к одному и тому же диссоциационному пределу, LIF-FTS эксперименты позволяют изучать структурно-динамические свойства изолированных молекул в очень широком интервале их электронно-колебательно-вращательного возбуждения. Связанные, квазисвязанные и континуальные ровибронные состояния молекул играют ключевую роль в формировании стабильных молекулярных ансамблей при фотоассоциации и лазерно-индуцированной сборке ультрахолодных атомов, а также вносят заметный вклад в физико-химические характеристики молекул при высоких температурах, особенно в отсутствии условий для использования приближения локального термодинамического равновесия.

Слабосвязанные ровибронные состояния молекулы, локализованные вблизи порога ее диссоциации, активно участвуют в образовании устойчивых ансамблей молекул как при спонтанной, так лазерно-стимулированной ассоциации сталкивающихся атомов, что приводит к эффективному охлаждению реакционной среды. Этот процесс радиационного образования и охлаждения газофазных молекул может происходить как в лабораторных, так и неконтролируемых космических условиях, причем как при повышенных, так и, наоборот, очень низких поступательных температурах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00207, <https://rscf.ru/project/23-13-00207/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krems R., Friedrich B., Stwalley W.C.* Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications. CRC press, 2009.
2. *Stolyarov A.* // Progress in Photon Science. V. 115. Springer International Publishing: 2017. P. 169.
3. *Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В. и др.* // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 10. С. 1001. DOI: 10.1070/RCR4534
4. *Столяров А.В.* Неземная химия межзвездной среды // Вклад академической науки в развитие космической отрасли. М.: РАН, 2022. С. 369.
5. *Мурга М.С., Виббе Д.З., Васюнин А.И. и др.* // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 4. С. 430. DOI:10.1070/RCR4912
6. *Виббе Д.З., Столяров А.В.* // Земля и Вселенная. 2021. Т. 2. С. 19.
7. *Berezhnoy A.A., Borovička J., Santos J. et al.* // Planetary and Space Science. 2018. V. 151. № 2. P. 27.
8. *Popov A.M., Berezhnoy A.A., Borovička J. et al.* // MNRAS. 2021. V. 500. P. 4296.
9. *Пазюк Е.А., Пупышев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 146. [*Pazyuk E.A., Pupyshv V.I., Zaitsevskiy A.V., Stolyarov A.V.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. P. 1865.] <https://doi.org/10.1134/S0036024419100200>
10. *Klincare I., Nikolayeva O., Tamanis M. et al.* // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. P. 062520.
11. *Klincare I., Tamanis M., Ferber R. et al.* // J.Q.S.R.T. 2022. V. 292. P. 108351.
12. *Krumins V., Kruzins A., Tamanis M. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. P. 114305.
13. *Krumins V., Tamanis M., Ferber R. et al.* // J.Q.S.R.T. 2022. V. 283. P. 108124.
14. *Kowalczyk P., Jastrzebski W., Szczepkowski J. et al.* // J. Chem. Phys. 2015. V. 142. P. 234308–9.
15. *Lefebvre-Brion H., Field R.W.* The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition. Academic Press, 2004.
16. *Yurchenko S.N., Lodi L., Tennyson J. et al.* // Comp. Phys. Comm. 2016. V. 202. P. 262–275.
17. *Meshkov V.V., Pazyuk E.A., Zaitsevskii A. et al.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 204307.
18. *Bormotova E.A., Stolyarov A.V., Skripnikov L.V. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 760. № 12. P. 137998.
19. *Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В.* // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. № 4. С. 445. [*Kozlov S.V., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V.* // Opt. Spectrosc. 2018. V.125. P. 464.] <https://doi.org/10.1134/S0030400X18100119>
20. *Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Ermilov A.Y. et al.* // J.Q.S.R.T. 2018. V. 217. P. 262.
21. *Abarenov A.V., Stolyarov A.V.* // J. Phys. B. 1990. V. 23. P. 2419.
22. *Pupyshv V.I., Pazyuk E.A., Stolyarov A.V. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 4809.
23. *Meshkov V.V., Stolyarov A.V., LeRoy R.J.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 154108.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 539.184

ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА ПО АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
«ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМОВ»¹

© 2024 г. В. В. Казаков^{a, b}, В. Г. Казаков^{b, a}, О. И. Мешков^{a, c, *}, А. С. Яценко^{a, d}

^aНовосибирский национальный исследовательский государственный университет, 636090, Новосибирск, Россия

^bНовосибирский государственный университет экономики и управления, 630099, Новосибирск, Россия

^cИнститут ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН, 636090, Новосибирск, Россия

^dИнститут автоматики и электрометрии СО РАН, 636090, Новосибирск, Россия

*e-mail: O.I.Meshkov@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Представлена российская информационно-справочная система по атомной спектроскопии «Электронная структура атомов». Описаны ее основные характеристики и возможности для поддержки научных исследований и подготовки специалистов. Массив данных содержит более 234000 уровней, при этом большое внимание уделяется экспериментальным данным и равномерному заполнению по Z , включая классифицированные уровни и переходы всех редкоземельных и трансурановых элементов, а также их ионов. Предложены оригинальные средства визуализации научных данных в виде спектрограмм, квантограмм и диаграмм Гротриана. Представление спектральных данных в виде цветных интерактивных диаграмм способствует пониманию и анализу свойств атомной системы. Использование спектральных данных информационной системы «Электронная структура атомов» совместно с ее функциональными возможностями эффективно для решения различных научных задач и для подготовки специалистов.

Ключевые слова: атомная спектроскопия, научная визуализация, диаграммы Гротриана, спектрограммы, квантограммы

DOI: 10.31857/S0044453724050039, EDN: PKUNMB

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение доступа ученых и разработчиков к информации по спектрам атомных систем является одной из наиболее сложных и актуальных задач поддержки исследований в целом ряде научных и технических направлений фундаментальной физики и прикладных областях от астрофизики и физики газовых лазеров до элементного анализа и археологии. Информационные ресурсы по атомной спектроскопии прошли длительный путь от справочных табличных до компьютерных систем и представлены сегодня, прежде всего, интернет-ресурсами, организованными как информационно-поисковые системы с веб-интерфейсом [1].

В настоящее время известен целый ряд таких систем, развиваемых и поддерживаемых ведущими научными организациями мира. Например, в США национальным институтом стандартов и технологий (NIST) поддерживается система

ASD [2]. Аналогичны ей системы NIFS (Япония) [3], AMODS (Корея) [4], VALD (Австрия) [5]. Каждая из систем имеет обширную базу данных по спектрам атомов и/или ионов. В настоящее время также развивается направление агрегации имеющихся баз данных для информационного поиска одновременно по многим ресурсам по атомной спектроскопии. Одним из таких решений является портал европейского консорциума VAMDC [6].

В России одним из известных информационных ресурсов является банк данных по спектроскопическим свойствам атомов и ионов SPECTR-W3, созданный и развивающийся в Российском Федеральном Ядерном центре (г. Снежинск) [7]. С 2002 г. ресурс размещен в открытом доступе в Веб и является в настоящее время одним из наиболее авторитетных и часто используемых отечественных информационных интернет-ресурсов по атомной спектроскопии. Кроме того, в России с 2005 г. опубликована в Интернет и активно развивается информационная система по атомной спектроскопии «Электронная структура атомов» (ИС ЭСА),

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

сопоставимая по основным параметрам с ведущими мировыми аналогами [8, 9].

Информационные системы по атомной спектроскопии, как правило, имеют много общего, что связано с общей задачей предоставления пользователю максимально точных и достоверных данных об энергетических уровнях и радиационных переходах атомных систем. В то же время создание исчерпывающе полного информационного ресурса по атомной спектроскопии представляется сложной задачей в связи с большим объемом и разрозненностью исходных данных, и в действительности мы наблюдаем определенную специализацию каждого из информационных ресурсов.

В основном ресурсы по атомной спектроскопии имеют возможность предоставлять по запросам пользователя данные об уровнях и переходах в табличном виде, включая фильтрацию и сортировку. Однако помимо этого в их состав включают средства научной графики, моделирования, анализа данных, опирающиеся на сложные алгоритмы их обработки и если функциональность табличных представлений приблизительно равнозначна у всех таких ресурсов, то в области визуализации и анализа они отличаются весьма существенно.

В информационной системе «Электронная структура атомов» также присутствует и активно развивается ряд сервисов визуализации и анализа данных, которые могут быть полезны при решении широкого круга научных и инженерных задач. Особенности ИС ЭСА во многом определяются тем, что она создается и поддерживается на базе классического университета (Новосибирский государственный университет) и институтов Сибирского отделения РАН и в значительной мере ориентируется на подготовку специалистов-физиков. В частности, ИС ЭСА является единственной из ведущих мировых информационных систем по атомной спектроскопии, имеющей, наряду с англоязычным, интерфейс на русском языке. Это имеет существенное значение для учебных заведений, осуществляющих учебный процесс на русском языке.

БАЗА ДАННЫХ ИНФОРМАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ЭСА

Объем, полнота и достоверность баз данных являются одним из важнейших свойств информационных систем вообще, и систем по атомной спектроскопии в частности. В связи со значительными объемами спектральных данных, сложностью их обработки и поддержания в актуальном состоянии, среди существующих систем наблюдается определенная специализация на отдельных группах элементов, параметрах уровней и переходов.

Приоритеты ИС ЭСА определяются задачами общей аналитики и подготовки специалистов и состоят

в поддержке базы данных экспериментально полученных параметров энергетических уровней и радиационных переходов нейтральных атомов и атомных ионов всех элементов периодической таблицы. Особое внимание уделяется равномерному заполнению базы данных по всем величинам атомных чисел Z , в том числе представлению спектров редкоземельных и трансурановых элементов, что отличает ИС ЭСА от ряда других ресурсов, в том числе и ASD NIST. Кроме того, при заполнении БД приоритет отдается классифицированному данным.

В табл. 1 приведены данные сравнения по объему и полноте БД ИС ЭСА с авторитетными в мире и часто используемыми на практике информационными ресурсами. Были выбраны ресурсы с обширными базами экспериментальных данных: ASD NIST, VALD, и SPECTR-W3. В настоящее время база данных ИС ЭСА включает более 234000 записей по энергетическим уровням и радиационным переходам атомных систем, что превосходит объемы баз данных большинства других ресурсов по атомной спектроскопии. Хотя общее число хранимых записей об уровнях и переходах в БД VALD существенно выше, чем в ИС ЭСА и других сравниваемых системах, однако это является результатом включения в БД VALD больших массивов расчетных данных, не обладающих точностью, необходимой для многих научных задач.

В БД ИС ЭСА представлены элементы периодической таблицы с Z от 1 до 110. В числе параметров, определяемых для уровней, приведены электронная конфигурация, запись терма и его энергетическое значение, внутреннее квантовое число J , время жизни уровня. Для переходов – конфигурации верхнего и нижнего уровней, значение длины волны, интенсивность линии, сила осциллятора, вероятность перехода и сечение возбуждения, что в основном соответствует структуре данных других информационных ресурсов.

Для ряда задач существенным является то, насколько в информационном ресурсе заполнена информация об электронных конфигурациях и термах уровней, а также известны ли для радиационных переходов конфигурации и термы верхнего и нижнего уровней. В ИС ЭСА классифицирована существенно большая часть уровней и переходов по сравнению с остальными сравниваемыми системами, что является важным преимуществом ресурса.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СПЕКТРОВ В ВИДЕ СПЕКТРОГРАММ И ВИРТУАЛЬНЫЙ СПЕКТРОСКОП ИС ЭСА

Важной характеристикой эффективности начального информационного ресурса являются возможности представления данных средствами научной графики. Наиболее стандартным способом визуального представления спектров являются

Таблица 1. Сравнение основных параметров баз данных информационных систем

Сравниваемый параметр	ASD NIST	VALD	SPECTR-W3	ИС ЭСА
Число записей по уровням				
Всех уровней	106 522	>550 000	30 000	83 823
Для трансурановых	3300	0	51	4969
Для редкоземельных элементов	18 516	333 000	1834	17 887
Число записей по переходам				
Всех переходов	224 521	255 000 000	80 000	158 814
Для трансурановых элементов	865	0	54	4033
Для редкоземельных	16 681	3 146 000	2250	23 589

Таблица 2. Сравнение некоторых свойств спектрограмм, генерируемых информационными ресурсами по атомной спектроскопии

Параметр	SPECTR-W3	ASD NIST	VAMDC	ИС ЭСА
Для каких элементов строится	Только для элементов, для которых загружены рисунки	На элементах с большим количеством линий не работает	Строится для всех элементов	Строится для всех элементов
Актуальность	Автоматически не обновляется, бд не соответствует	Автоматическое построение по бд	Автоматическое построение по бд	Автоматическое построение по бд
Разрешение	Растровый рисунок мах 800 пикселей по оси	Растровый рисунок 796 пикселей по оси	Векторный рисунок, масштабируется по экрану	Векторный рисунок + инструменты масштабирования
Цветность	Черно-белая (определяется загруженным рисунком)	Черно-белая	Черно-белая	Цветная в оптическом диапазоне
Информация о параметрах	Соответствует загруженному рисунку	Только шкала оси	Только значение длин волн переходов	Шкала оси + отображение длины волны при наведении на линию
Информация об интенсивности	Имеется	Отсутствует	Отсутствует	Имеется возможность отбросить слабые переходы с помощью инструмента «чувствительность»
Настройка диаграммы	Не предусмотрена	Выбор диапазона, фильтрация линий при генерации	Выбор диапазона, фильтрация линий при генерации	Выбор диапазона, фильтрация линий в интерактивном режиме, скроллинг

спектрограммы. В табл. 2 приводится сравнение некоторых значимых для пользователей характеристик спектрограмм, генерируемых рядом информационных ресурсов по атомной спектроскопии.

Для сравнения были выбраны ИС ЭСА, ASD NIST, SPECTR-W3 и VAMDC. Образцы спектрограмм, представленные рассматриваемыми системами, приведены на рис. 1–3.

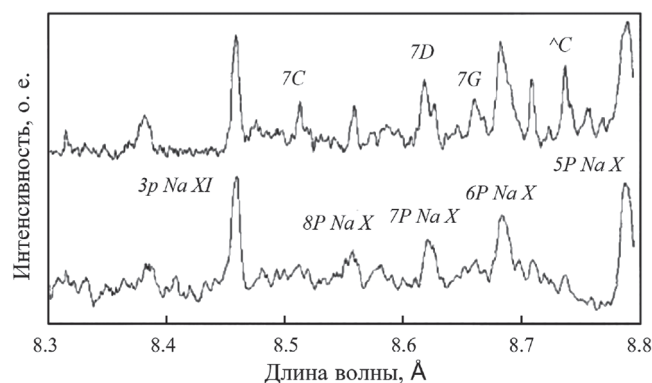


Рис. 1. Денситограмма в системе SPECTR-W3.

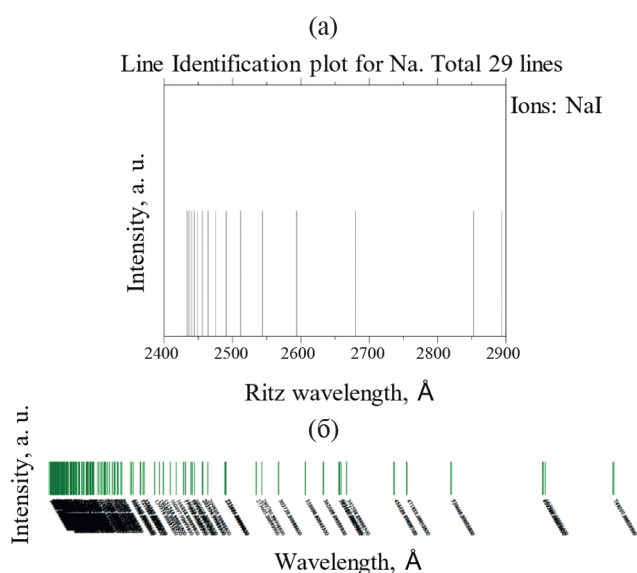


Рис. 2. Спектрограмма атома натрия в системе ASD NIST(a) и VAMDC(b).

Существует два принципиально разных подхода к выводу спектральных данных в графическом виде. Так, в SPECTR-W3 спектрограммы являются растровыми изображениями, не связанными с данными в БД. Такие спектрограммы строятся вручную специалистами и имеют высокое качество исполнения, однако построение таких диаграмм трудоемко и на практике приводит к их дефициту и невозможности автоматической актуализации. В SPECTR-W3 таких спектрограмм очень мало: всего около 50 для почти 1500 атомных систем, представленных в базе данных. В ASD NIST, VAMDC, ИС ЭСА спектрограммы генерируются автоматически по спектральной информации, хранящейся в БД системы, в любом количестве, с учетом дополнительных условий, накладываемых пользователем. Однако качество

таких спектрограмм зависит от алгоритмов, заложенных в эти программы, и, во многих случаях, сегодня уступает выполненным «вручную» специалистами.

Существенным параметром является разрешение диаграмм спектров, напрямую связанное с количеством информации, которое может быть размещено на диаграмме. В отличие от аналогов, в ИС ЭСА векторная графика дополнена инструментами скроллинга и масштабирования, позволяющими увеличивать выбранный участок спектра, для возможности отображения тонких и сверхтонких структуры линий даже на небольших экранах. Грамотное использование цветовых решений может существенно облегчать работу пользователя с научной графикой. В ИС ЭСА, в отличие от других ИС, спектральные линии оптического диапазона изображаются соответствующим цветом, аналогично оптическим призматическим спектроскопам, использующимся повсеместно в учебном процессе [10].

Существенным плюсом ИС ЭСА является наличие информации о параметрах переходов. В ИС ЭСА такая информация присутствует на спектрограмме в виде шкалы длин волн, а также длина волны конкретного перехода появляется при наведении на соответствующую линию (см. рис. 3).

На эффективность работы со спектрограммой влияют возможности ее настройки на конкретную задачу — выбор диапазона спектра и фильтрация отображаемых переходов по определенным параметрам, например, по интенсивностям. В ИС ЭСА она наиболее удобна за счет использования интерактивного режима без перезагрузки страницы при изменении параметров фильтрации и отображения.

Таким образом, мы видим, что пользовательские свойства спектрограмм ИС ЭСА по многим параметрам превосходят спектрограммы, автоматически генерируемые в других ресурсах, и не уступают спектрограммам, реализованным специалистами.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ГРОТРИАНА

Другим способом визуализации спектров атомных систем являются представление электронной структуры атома в виде диаграмм Гротриана, удобных в задачах общего анализа электронной структуры атомов и ионов [8].

Диаграмма Гротриана является сложной графической конструкцией и до последнего времени создавались «вручную» специалистами. Процесс создания диаграмм трудоемок, в связи с чем постоянно наблюдается их дефицит. Существуют и программные реализации алгоритмов построения диаграмм Гротриана: на сегодняшний день

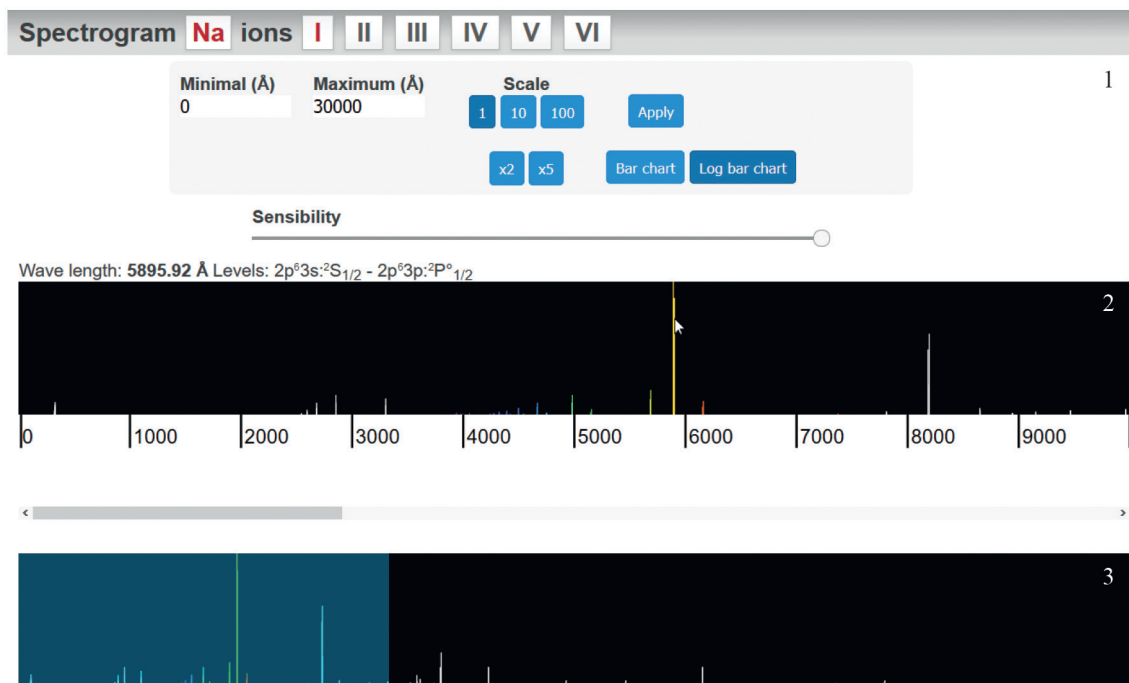


Рис. 3. Интерфейс виртуального спектрографа ИС ЭСА при работе со спектром Na I. На рисунке сверху вниз: 1 – панель инструментов управления виртуальным спектрометром: окна выбора участка спектра, кнопки выбора масштаба увеличения, «чувствительность» – инструмент отсека слабых линий; 2 – фрагмент спектрального диапазона, рассматриваемый с увеличением, определяемым коэффициентом масштабирования; 3 – спектрограмма полного диапазона линий и скроллер настройки окна масштабированного спектра.

такая возможность присутствует в двух информационных интернет ресурсах по атомной спектроскопии: ASD NIST и ИС ЭСА.

На рис. 4 приведен пример диаграммы Гротриана, автоматически построенной системой ASD NIST для W II. Видно, что чтение диаграммы затруднено в связи с отсутствием механизма отбора линий. В ИС ЭСА построение диаграмм Гротриана осуществляется динамически на основе спектральной информации, хранящейся в базе данных уровней и переходов атомных систем. В ИС ЭСА могут быть построены диаграммы 98 нейтральных атомов (для Ra, Fm, Md, No, Lg на диаграммах не будут отражены переходы, поскольку данных о классифицированных переходах на сегодняшний день не имеется). Диаграммы также строятся для однократных и многократных переходов.

Ряд решений, примененных в ИС ЭСА, обеспечивает лучшее, по сравнению с ASD NIST, качество получаемых диаграмм [11]. Главным и наиболее принципиальным отличием является использование специального алгоритма, обеспечивающего отбор информации для размещения на диаграмме. Алгоритм классифицирует уровни и переходы по ряду признаков и затем отбирает из каждой группы для размещения на диаграмме такое количество, чтобы при соблюдении общей читаемости

представить все основные особенности отображаемого спектра.

Вид диаграммы Гротриана, автоматически построенной в ИС ЭСА, представлен на рис. 5. Техника построения опирается на разнесение четных и нечетных уровней вправо и влево от центральной линии диаграммы. Такой способ построения обеспечивает возможность размещения существенно большего, по сравнению с традиционным, числа линий при сохранении читаемости диаграммы за счет исключения скоплений линий в одной точке и сокращения их пересечений.

В табл. 3 приведены данные по сравнению сервисов построения диаграмм Гротриана в ASD NIST и ИС ЭСА по ряду параметров. Сервис ИС ЭСА, представляющий электронную структуру атомных систем в виде диаграмм Гротриана, позволят строить диаграммы для большего числа таких систем, при этом обеспечивает лучшую читаемость.

КВАНТОГРАММЫ

Изменение пользовательских свойств диаграмм при переходе к их компьютерному исполнению позволяет применить новые, ранее не использовавшиеся техники диаграмм, с возможностью когнитивной визуализации электронной

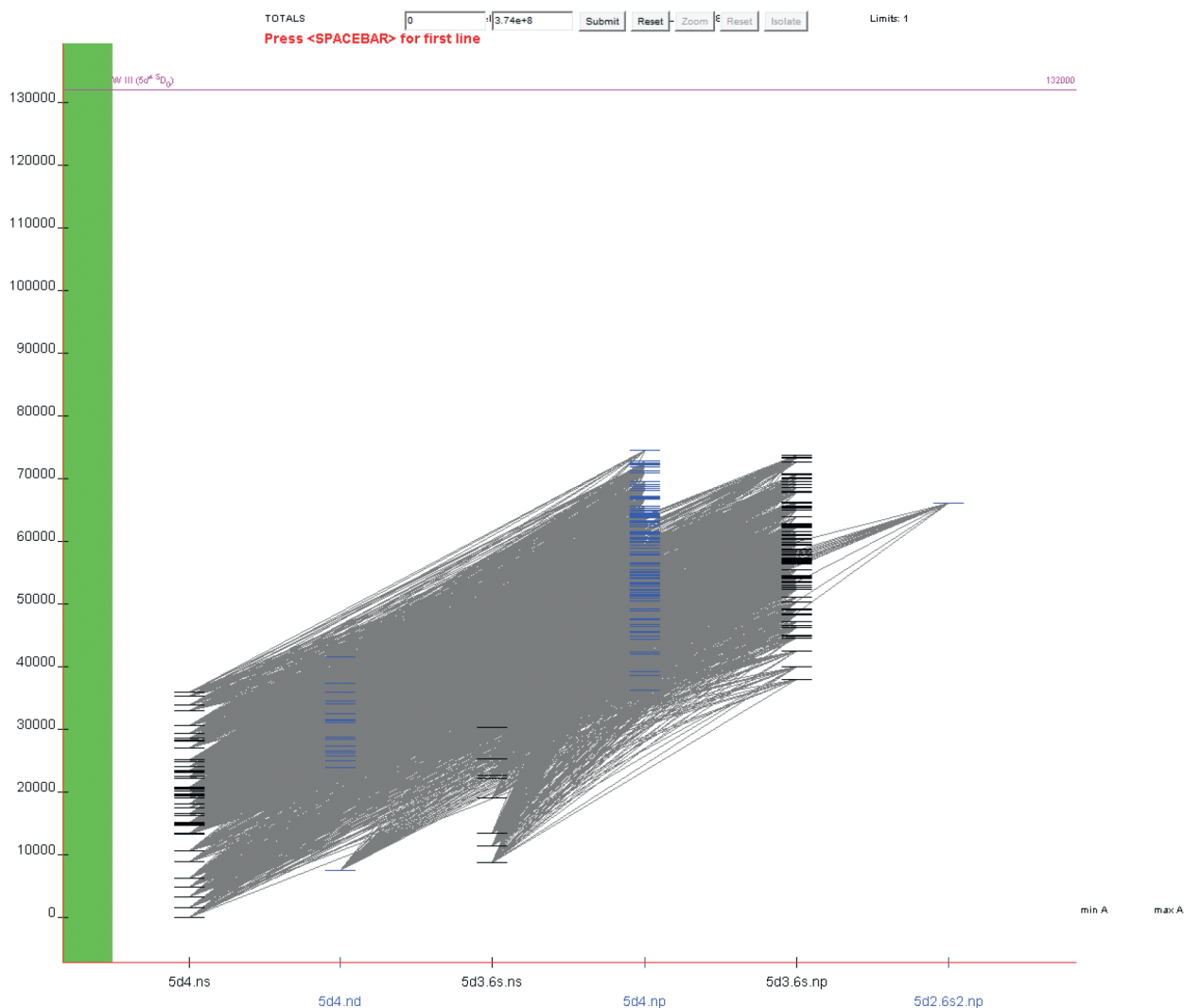


Рис. 4. Диаграмма атома W II в системе ASD NIST.

структуры атомов, интерактивностью и динамикой. Авторами предложен один из вариантов такой диаграммной техники, называемый ими квантограммами [12].

Для построения квантограмм выбрана несколько иная, по сравнению с диаграммами Гротриана, система координат: и по оси X , и по оси Y откладываются энергии уровней атомной системы. Переход в такой системе координат отображается точкой, координата X которой соответствует энергии нижнего уровня, а координата Y – энергии верхнего уровня. Благодаря этому на квантограмме, в отличие от диаграмм Гротриана, могут быть размещены все известные переходы атомной структуры без потери читаемости. Кроме того, для работы с отдельными участками электронной структуры (например, мультиплетами), поле квантограммы можно

масштабировать, тогда как для диаграммы Гротриана, в связи с размерами отрезков, отображающих переходы, масштабирование бессмысленно.

Серии переходов между энергетическими уровнями на квантограмме легко находятся как группы точек, изображающих переходы, расположенные на одной вертикали. Незначительная модификация координат квантограммы в $X=X$, $Y=Y-X$ позволяет визуально сравнивать энергии переходов: переходы с близкими энергиями будут располагаться вблизи одной горизонтальной линии (рис. 6).

То, что радиационный переход на квантограмме представлен точкой, открывает широкие возможности для связывания с ним пиктограмм, привязывания к ним надписей, цветовых значений и подобных приемов усиления информативности. В частности, для отображения синглетных линий

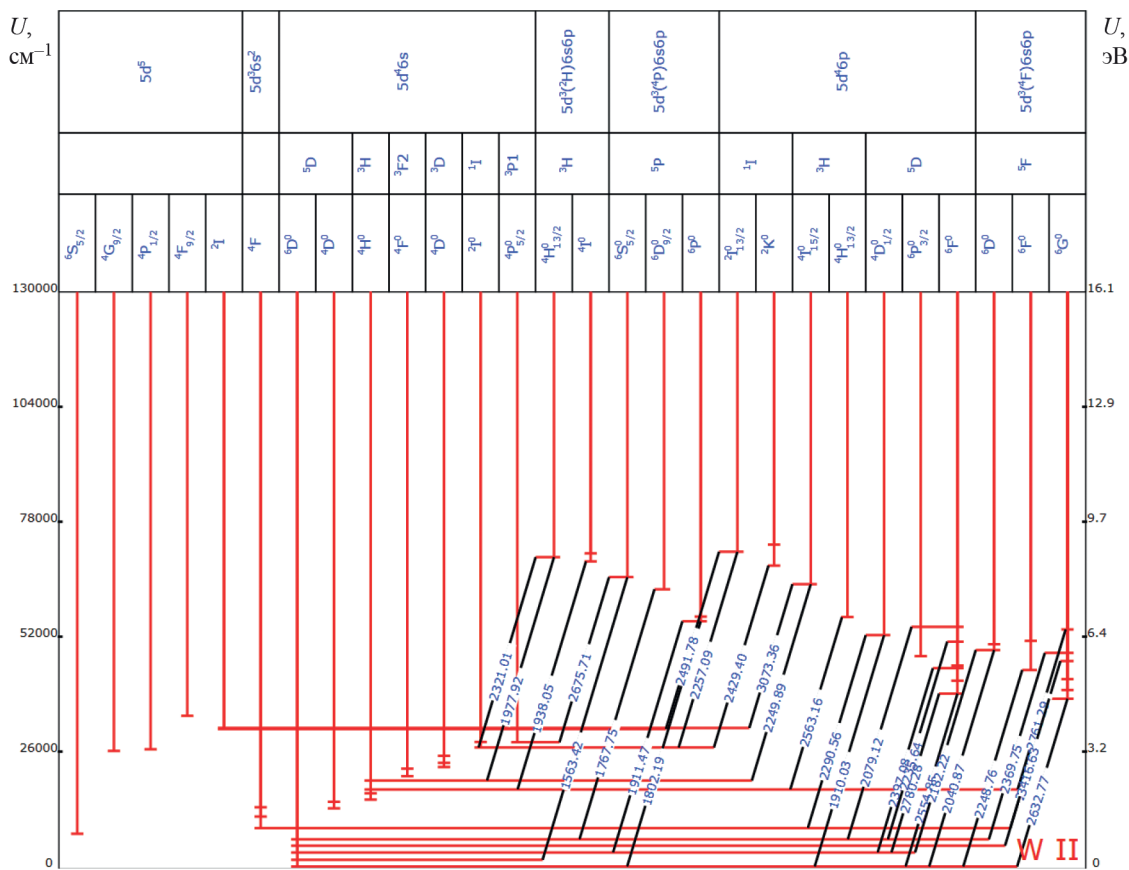


Рис. 5. Диаграмма Гротриана для атома W II в информационной системе «Электронная структура атомов». При генерации диаграммы автоматически произведен отбор уровней и переходов. Применена техника разнесения четных и нечетных термов по разные стороны диаграммы от центрального основного состояния. Энергетические уровни разбиты на группы по типу атомного остатка и подгруппы по термам.

используются окружности, дублетов — «линзы», триплетов — треугольники и т.д.

При наведении на любой переход всплывает подсказка с отображением термов и конфигурации верхнего и нижнего уровней, длины волны, интенсивности и координат перехода. При клике на переход отображаются все переходы тонкого расщепления терма. Также диаграмма легко масштабируется.

Для отображения выбранного мультиплета используется отдельное окно. При наведении курсора на выбранный переход происходит выделение всех переходов, которые принадлежат данному мультиплету. (рис. 7).

Образец программы, генерирующий квантограммы, реализован и встроен в информационную систему ИС ЭСА. Программа способна генерировать квантограммы для всех нейтральных атомов, а также ионов кратности 1–7, содержащихся в базе данных системы. Все программное обеспечение размещено в Интернет в открытом доступе и может

использоваться для решения научно-технических и образовательных задач. Опыт работы с квантограммами показывает их преимущество в наглядности и читаемости перед другими типами визуализации электронной структуры атомов в целом ряде случаев и задач. Предполагается дальнейшее повышение функциональности квантограмм, что выгодно отличает новый вид графического представления атомных систем от традиционных диаграмм Гротриана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

База данных ИС ЭСА является одним из наиболее полных информационных интернет-ресурсов по спектрам атомных систем. При этом ряд особенностей базы данных ИС ЭСА, в том числе значительная доля классифицированных уровней и переходов и лучшая проработка спектров с большим атомным числом, позволяют рекомендовать ее для задач образовательного характера и целей общей аналитики, в которых речь идет о работе

Таблица 3. Сравнение основных характеристик сервисов построения диаграмм Гротриана для различных информационных ресурсов по атомной спектроскопии

Параметр	ASD NIST	ИС ЭСА
Формат и область отображения	Векторная графика, 1280×1024 точек	Векторная графика, масштабируемая по размеру окна
Читаемость	Низкая: размещаются все линии спектра, что ведет к их наложению друг на друга	Высокая: автоматический отбор необходимого для сохранения читаемости числа линий
Технология и установка	Java апплет, требуется установка Java с ручной настройкой системы безопасности	Javascript + SVG, установка не требуется
Возможности интерактивной работы	Отображение информации об уровнях и переходах	Отображение информации об уровнях и переходах, фильтрация по длине волны перехода, энергиям уровней
Группировка уровней по конфигурации и сериям	Настраивается пользователем перед построением диаграммы	Настраивается автоматически на основе размера экрана и кол-ва данных
Возможность открытия диаграммы по ссылке	Через заполнение формы на сайте	По URL-адресу. Достаточно ввести ссылку в адресную строку браузера. Ссылкой можно «поделиться» с другими пользователями

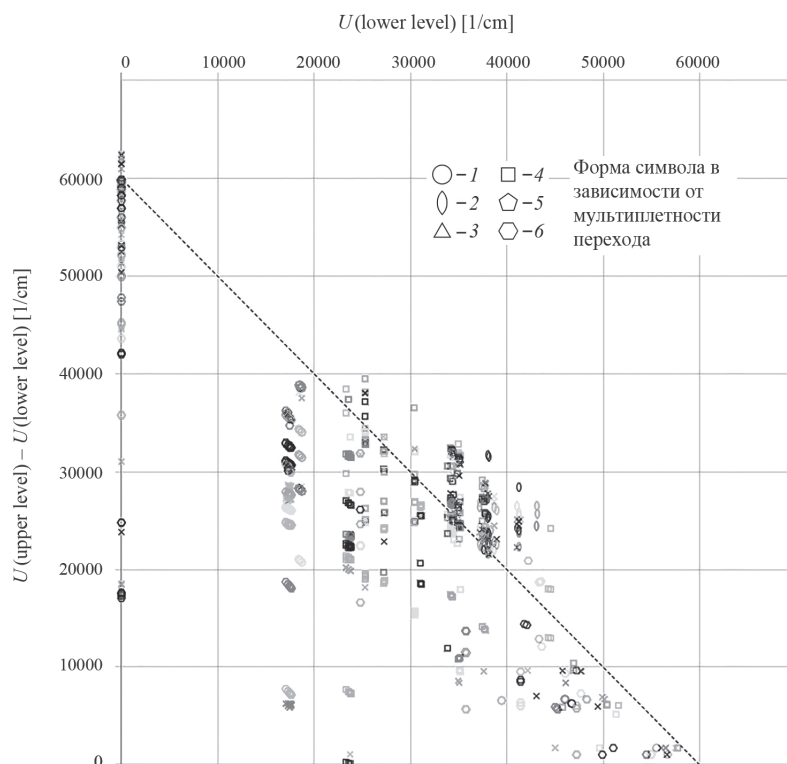


Рис. 6. Квантограмма Mn I, построенная в координатах ось X – энергия нижнего уровня, ось Y – разность энергий верхнего и нижнего уровней переход. Пунктирная линия – граница ионизации. Выше границы ионизации расположены автоионизационные переходы. Обозначения: ○ – синглет, ◇ – дублет, △ – триплет, □ – квартет, ○ – пентет, ○ – секстет, × – запрещенные переходы.

с электронной структурой атомных систем во всем диапазоне атомных чисел Z .

Средства визуализации атомных спектров в виде спектрограмм, реализованные в ИС ЭСА существенно превосходят соответствующие средства в аналогичных ресурсах в части удобства работы за счет реализации в виде интерактивных приложений и использования векторной графики. Особенно эффективным их использование будет для целей аналитической работы со спектрами и в задачах подготовки кадров в спектроскопии и смежных областях. Из-за простоты и интуитивной понятности интерфейса работа со спектрограммами может быть рекомендована даже при обучении в средней школе.

Представление атомных спектров в виде автоматически генерируемых по базе данных системы диаграмм Гротриана, реализованное в ИС ЭСА, является мощным инструментом для теоретического анализа спектров и подготовки специалистов в области атомной физики и спектроскопии. На сегодняшний день, помимо ИС ЭСА, автоматическое построение диаграмм Гротриана реализовано в ASD NIST. Однако алгоритмы построения, реализованные в ИС ЭСА, более соответствуют методике построения диаграмм специалистами «вручную», более читаемы и лучше подходят как для целей анализа электронной структура атомной системы, так и для целей обучения.

Таким образом, информационная система «Электронная структура атомов» обеспечивает поддержку научных исследований спектральными данными по атомным системам, предоставляя исследователю большой объем актуальной информации по широкому спектру параметров энергетических уровней и радиационных переходов в табличной форме, а также в графической форме в виде спектрограмм и диаграмм Гротриана. При этом общий уровень сервисов сопоставим с лучшими мировыми аналогами, а для некоторых целей, в том числе общей аналитики электронной структуры атомных систем и подготовки специалистов в областях, связанных со спектроскопией, использование ИС ЭСА представляется предпочтительным.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-37-60094, проект № 16-07-00910).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казаков В.Г., Яценко А.С. Структура, хранение и представление данных о спектрах атомных систем. Новосибирск, НГУ. Учебное пособие. 2011.
2. NIST ASD (ver. 5.0). URL: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm> (дата обращения: 21.10.2016)
3. NIFS Database. URL: <http://dbshino.nifs.ac.jp/> (дата обращения: 21.10.2016)
4. AMODS. URL: <http://amods.kaeri.re.kr/> (дата обращения: 21.10.2016)
5. VALD. URL: <http://vald.astro.uu.se/> (дата обращения: 21.10.2016)
6. VAMDC. URL: <http://portal.vamdc.org> (дата обращения: 21.10.2016)
7. SPECTR-W3. URL: <http://spectr-w3.snz.ru/index.phtml> (дата обращения: 21.10.2016)
8. Казаков В.Г., Раутиан С.Г., Яценко А.С. // Оптика и Спектроскопия. 2008. Т. 106. С. 53.
9. Информационная система «Электронная структура атомов». URL: <http://grottrian.nsu.ru> (дата обращения: 21.10.2016)
10. Казаков В.Г., Казаков В.В., Ковалев В.С., Яценко А.С. // Вестник НГУ, серия информационные технологии. 2001. Т. 9. № 3. С. 30.
11. Казаков В.Г., Казаков В.В., Жакупов М.Б., Яценко А.С. // Вестн. НГУ. серия информационная техника. 2010. Т. 8. № 3. С. 66.
12. Мешков О.И., Казаков В.Г., Казаков В.В., и др. // Автометрия. Т. 57. № 2. 2021. С. 73.

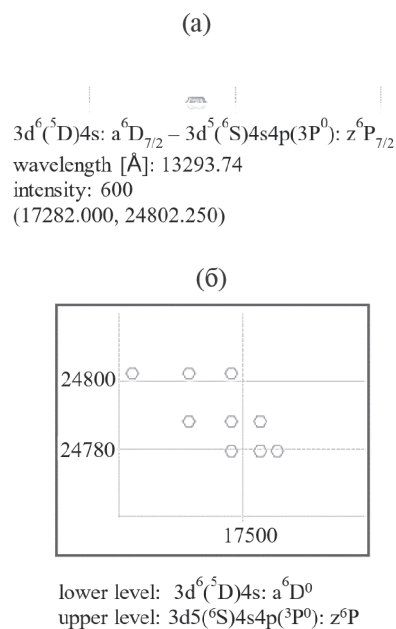


Рис. 7. Отображение мультиплетов на квантограмме. а – Линия в спектре Mn I, выбранная на квантограмме наведением курсора и подсказка, всплывающая при этом. б – Мультиплетная структура выбранной линии, выводимая в отдельном окне. Энергия указана в см^{-1} .

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.343

ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛ И ОБОБЩЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ ЭЙЛЕРА¹

© 2024 г. С.В. Петров

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет 119991, Москва

e-mail: spswix@rambler.ru

Поступила в редакцию 06.11.2023 г.

После доработки 06.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11. 2023 г.

Показано, как можно трансформировать основные динамические уравнения твердого тела, чтобы описывать вращение молекул с учетом внутримолекулярного движения.

Ключевые слова: уравнения Эйлера, уравнения Гамильтона, стационарные решения.

DOI: 10.31857/S0044453724050045, EDN: PКОQCG

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемая работа посвящена детальному анализу понятий и уравнений классической механики, используемых для описания вращения молекулярных систем. Естественный вопрос, который может возникнуть: «Почему при изучении квантовых систем, каковыми без сомнения являются молекулы, требуется классическая механика?» Безусловно, этот вопрос не относится к числу общих (например, принцип соответствия [1]), ответ на которые вскрывает глубинную связь между классической механикой и механикой квантовой. Ответ на вопрос, сформулированный выше, заключается в том, что решение классической задачи позволяет во многом описать квантовый спектр, не прибегая к решению уравнения Шрёдингера, которое может оказаться гораздо более затратным. Очень часто, классическое решение оказывается не только более «дешевым», но и единственно возможным. Такая ситуация типична, например, для определения индуцированных спектров атомов и молекул, присутствующих в атмосфере Земли и других планет солнечной системы [2, 3]. Однако «полезность» классической механики определяется не только как альтернатива численных квантовых расчетов, но и не в меньшей степени возможностью качественного описания молекулярного вращения и, как следствие, особенностями вращательной структуры молекулярных спектров. Именно эта задача рассматривается в нашей статье. Вращательное движение молекулы само по себе значительно усложняет энергетический спектр молекулы, находящейся в изолированном электронном состоянии (мы ограничиваемся этим, наиболее простым случаем; наличие близко расположенных электронных

состояний составляет предмет отдельной проблемы), особенно в случае нежестких молекул. По этой причине модель твердого тела при описании вращения молекул становится недостаточной и ее несостоятельность увеличивается по мере роста колебательно-вращательного взаимодействия. Ниже мы попытаемся обобщить динамику твердого тела так, чтобы в какой-то степени учитывать нежесткость молекулы. Но прежде, чем приступить к такому обобщению, вкратце напомним основные концепции динамики твердого тела.

ДИНАМИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Обычно раздел «Динамика твердого тела» завершает университетский курс классической механики. При этом складывается впечатление (особенно при первом знакомстве с механикой), что этот раздел принципиально отличается от ранее изложенных формализмов Лагранжа и Гамильтона. Вероятно причина этого заключается в том, что в качестве основных динамических уравнений используются уравнения Эйлера, записанные к тому же в системе координат, жестко связанной с самим телом (ПСК), т.е. в неинерциальной системе отсчета, что затрудняет, конечно, восприятие и понимание ключевых понятий, используемых при описании динамики твердого тела. В полной мере это касается и понятия «угловая скорость», которое является обобщением наиболее простого случая, когда тело вращается вокруг оси, фиксированной в пространстве. На наш взгляд наиболее понятным (и при этом логически безупречным) изложением динамики твердого тела является вариант с последовательным использованием матрицы ортогонального преобразования \mathbb{S} [4], которая определяет ориентацию ПСК относительно лабораторной системы

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

отсчета (ЛСК)². Элементами этой матрицы являются 9 направляющих косинусов, определяющих углы между ортами обеих систем отсчета [5]. Учитывая 6 условий ортонормированности между ортами каждой из систем отсчета, получаем, что все элементы матрицы \mathbb{S} определяются тремя независимыми параметрами, которые в каждый момент времени определяет ориентацию ПСК (\mathbf{a} , следовательно, и самого твердого тела) относительно ЛСК. Нетрудно видеть, что ортогональная матрица связывает компоненты любого вектора, отнесенные к ЛСК, и компоненты того же самого вектора в ПСК. Другими словами, если \mathbf{a} – произвольный вектор с компонентами в ЛСК, то этот же вектор с компонентами в ПСК определяется как³

$$\mathbf{A} = \mathbb{S}\mathbf{a}. \quad (1)$$

Используя матрицу \mathbb{S} , легко определить ключевое понятие динамики твердого тела – угловую скорость. С этой целью продифференцируем по времени соотношение (1):

$$\dot{\mathbf{A}} = \dot{\mathbb{S}}\mathbf{a} + \mathbb{S}\dot{\mathbf{a}} \quad (2)$$

откуда следует

$$\dot{\mathbf{a}} = -\mathbb{S}^{-1}\dot{\mathbb{S}}\mathbf{a} + \mathbb{S}^{-1}\dot{\mathbf{A}} \quad (3)$$

Учитывая свойства ортогональной матрицы, нетрудно увидеть, что $-\mathbb{S}^{-1}\dot{\mathbb{S}}$ – кососимметричная матрица:

$$\begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix}$$

элементы которой $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ зависят от времени. Действие кососимметричной матрицы на вектор \mathbf{a} приводит к тому же результату что и векторное произведение ($\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{a}$), где элементы вектора $\boldsymbol{\omega}$ суть элементы кососимметричной матрицы. Соотношение (3) теперь может быть переписано в виде

$$\dot{\mathbf{a}} = (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{a}) + \mathbb{S}^{-1}\dot{\mathbf{A}}. \quad (4)$$

Выберем в качестве вектора \mathbf{a} радиус-вектор \mathbf{r} произвольной точки твердого тела. В этом случае $\mathbf{R} = 0$ и $\dot{\mathbf{r}} = (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r})$. Именно так определяется

скорость точки твердого тела в упомянутом выше простом случае вращения тела вокруг оси, фиксированной в пространстве. Направление этой фиксированной оси задается вектором угловой скорости, величина которой зависит от времени. В общем случае от времени зависят как направление, так и величина вектора $\boldsymbol{\omega}$. В данный момент времени t вектор $\boldsymbol{\omega}$ определяет мгновенную ось вращения, направление которой задается парой сферических углов в ЛСК. При этом твердое тело поворачивается на бесконечно малый угол вокруг мгновенной оси. В следующий момент времени твердое тело поворачивается на бесконечно малый угол вокруг мгновенной оси, бесконечно мало изменившей свое направление в пространстве и т.д. Конечные значения этих углов (углов Эйлера) могут рассматриваться теперь теми тремя упомянутыми выше независимыми параметрами, определяющими все элементы матрицы \mathbb{S} ⁴. Изложенное выше является содержанием теоремы существования угловой скорости твердого тела [5]. Этот экскурс в динамику твердого тела обусловлен следующими соображениями. Матрица \mathbb{S} в каждый момент времени определяет ориентацию твердого тела относительно ЛСК, а значит и ориентацию ПСК относительно лабораторной. А это открывает возможность выхода за рамки модели твердого тела при описании молекулярного вращения, поскольку ПСК тем или иным способом жестко связана с молекулой и в том случае, когда допускается внутримолекулярное движение. По этой причине результаты, полученные, например, при использовании концепции угловой скорости для описания динамики твердого тела остаются справедливыми (при некоторой модификации) и в этом, более сложном случае. Едва ли не самым ярким примером такого типа результатов является закон сохранения углового момента. Закон является справедливым вне зависимости, рассматривается молекула как твердое тело или нет, ибо и в том и в другом случае мы имеем дело с изолированной системой частиц. При переходе в ПСК уравнение $\dot{\mathbf{j}} = 0$, учитывая соотношения (1)–(4), принимает вид

$$\dot{\mathbf{j}} = (\mathbf{J} \times \boldsymbol{\Omega}), \quad (5)$$

где \mathbf{J} и $\boldsymbol{\Omega}$ – векторы углового момента и угловой скорости, компоненты которых отнесены к подвижным осям в соответствии с (1). Векторное уравнение (5) эквивалентно трем скалярным уравнениям относительно шести неизвестных функций (три компонента углового момента и три – угловой скорости). Следовательно, чтобы эти уравнения имели смысл, необходимо установить связь между векторами \mathbf{J} и $\boldsymbol{\Omega}$. В случае твердого тела эта связь хорошо известна: $\mathbf{J} = \mathbb{I}\boldsymbol{\Omega}$, где \mathbb{I} – постоянная матрица

² Поскольку мы рассматриваем свободное твердое тело (а в дальнейшем свободную молекулу), то без ограничения общности начала обеих систем отсчета можно считать совпадающими.

³ Всюду в дальнейшем строчная буква обозначает вектор с компонентами в ЛСК, а та же буква, но заглавная, обозначает этот же вектор, но с компонентами в ПСК.

⁴ Явный вид этой матрицы дан, например в книге [4].

тензора инерции, так что можно легко записать три скалярных уравнения относительно компонент вектора угловой скорости, т.е. хорошо известные уравнения Эйлера. Очень часто утверждается (см., например, [5]), что они описывают движение твердого тела. Это, конечно, не совсем так. Уравнения Эйлера интегрируются (в общем случае) в эллиптических функциях, представляющих зависимость всех компонент вектора угловой скорости от времени. И только потом, интегрируя кинематические уравнения Эйлера $\Omega = \nabla \dot{\epsilon}$, где компоненты трехмерного вектора ϵ — углы Эйлера Φ , Θ и Ψ , а матрица ∇ имеет вид⁵

$$\nabla = \begin{pmatrix} -\sin \Theta \cos \Psi & \sin \Psi & 0 \\ \sin \Theta \sin \Psi & \cos \Psi & 0 \\ \cos \Theta & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

можно получить зависимость эйлеровых углов от времени, т.е. описание движения твердого тела в пространстве. Однако, закон движения твердого тела в пространстве может быть получен и более простым способом, если (используя ту же самую связь между векторами \mathbf{J} и Ω) записать векторное соотношение (5) как систему из трех дифференциальных уравнений 1-го порядка относительно трех компонент углового момента как неизвестных функций времени

$$\begin{cases} j_X + \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_3} \right) J_Y J_Z = 0 \\ j_Y + \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_1} \right) J_Z J_X = 0 \\ j_Z + \left(\frac{1}{I_1} - \frac{1}{I_2} \right) J_X J_Y = 0, \end{cases} \quad (6)$$

где I_1 , I_2 и I_3 главные моменты инерции (как и в случае уравнений Эйлера оси ПСК X , Y и Z совпадают с главными осями инерции твердого тела). Система уравнений (6) может быть сведена к системе из двух уравнений, если учесть, что модуль вектора углового момента $|\mathbf{J}| = J = j$ — интеграл движения. В этом случае в качестве динамических переменных может быть выбрана пара сферических углов, полностью определяющих динамику вектора \mathbf{J} относительно ПСК. Самый удачный на наш взгляд выбор этих углов основан на том, чтобы связать ориентацию осей ЛСК с ориентацией постоянного вектора \mathbf{j} , тогда этими сферическими углами будут два угла Эйлера. Пусть вектор \mathbf{j} определяет направление лабораторной оси z (т.е. $j_x = j_y = 0$, $j_z = J$). Тогда в соответствии с уравнением (1)

⁵ Здесь и в дальнейшем углы Эйлера введены в соответствии с так называемым у-соглашением [5].

$$\begin{cases} J_X = -J \sin \Theta \cos \Psi \\ J_Y = J \sin \Theta \sin \Psi \\ J_Z = J \cos \Theta. \end{cases} \quad (7)$$

Подставляя эти соотношения в первые два уравнения системы (6), получим

$$\begin{cases} \dot{\Theta} = J \left(\frac{1}{I_2} - \frac{1}{I_1} \sin \Theta \sin \Psi \cos \Psi \right) \\ \dot{\Psi} = J \left(\frac{1}{I_3} - \frac{1}{I_2} \sin^2 \Psi - \frac{1}{I_1} \cos^2 \Psi \right) \cos \Theta. \end{cases}$$

Третье уравнение из системы (6) приводит к первому уравнению в системе (8). Чтобы описать динамику твердого тела, углы Θ и Φ (как функции времени) должны быть дополнены временной зависимостью угла Эйлера $\Phi = \Phi(t)$. Эта зависимость может быть получена в результате интегрирования уравнения

$$\dot{\Phi} = J \left(\frac{1}{I_2} \sin^2 \Psi + \frac{1}{I_1} \cos^2 \Psi \right), \quad (9)$$

которое вытекает из кинематических уравнений Эйлера и замены компонент угловой скорости Ω_X и Ω_Y на компоненты углового момента J_X и J_Y . Таким образом, интегрирование уравнений (8) и (9) позволяет получить решение сразу двух задач. Во-первых, мы получаем динамику вектора углового момента в ПСК и, во-вторых, динамику самого твердого тела в пространстве. В связи с этой, второй задачей может возникнуть вопрос. Углы Эйлера можно рассматривать как обобщенные координаты тела. Следовательно, как функции времени они должны удовлетворять уравнениям Лагранжа, т.е. системе дифференциальных уравнений второго порядка, в то время как (8) и (9) уравнения первого порядка. Ответить на этот вопрос помогает рассмотрение задачи в рамках гамильтонова формализма.

ЛАГРАНЖЕВ И ГАМИЛЬТОНОВ ФОРМАЛИЗМЫ В ДИНАМИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Кинетическая энергия свободного твердого $T = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbb{I} \Omega$ тела может рассматриваться как функция Лагранжа⁶, если воспользоваться кинематическими соотношениями Эйлера:

⁶ Очевидно, что при заданной функции Лагранжа динамика твердого тела будет описываться уравнениями Лагранжа, т.е. системой из двух дифференциальных уравнений 2-го порядка, интегрирование которой представляет более сложную задачу, нежели интегрирование уравнений (8) и (9).

$$T = \mathcal{L}(\epsilon, \dot{\epsilon}) = \frac{1}{2} \dot{\epsilon} + \mathbb{V} + \mathbb{IV} \dot{\epsilon}. \quad (10)$$

Согласно стандартной процедуре перехода от лагранжева формализма к гамильтонову [6], введем обобщенные импульсы, дифференцируя функцию Лагранжа по обобщенным скоростям $\dot{\epsilon}$:

$$\mathbf{p}_\epsilon = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\epsilon}} = \mathbb{V}^+ \mathbb{IV} \dot{\epsilon}, \quad (11)$$

откуда, кстати, следует, что

$$\mathbf{p}_\epsilon = \mathbb{V}^+ \mathbf{J}. \quad (12)$$

Функция Гамильтона

$$\mathcal{H}(\epsilon, \dot{\mathbf{p}}_\epsilon) = \dot{\epsilon} + \mathbf{p}_\epsilon - L(\epsilon, \dot{\epsilon}) \quad (13)$$

может быть получена в явном виде, если в правой части этого равенства обобщенную скорость $\dot{\epsilon}$ выразить из соотношения (11):

$$\dot{\epsilon} = (\mathbb{V})^{-1} (\mathbb{II})^{-1} (\mathbb{V}^+)^{-1} \mathbf{p}_\epsilon. \quad (14)$$

В итоге получим

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \mathbf{p}_\epsilon^+ (\mathbb{V})^{-1} (\mathbb{II})^{-1} ((\mathbb{V})^{-1})^+ \mathbf{p}_\epsilon, \quad (15)$$

так что динамика свободного твердого тела будет описываться уравнениями Гамильтона, т.е. системой из шести дифференциальных уравнений 1-го порядка

$$\begin{cases} \dot{\epsilon} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_\epsilon} \\ \dot{\mathbf{p}}_\epsilon = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \epsilon}. \end{cases} \quad (16)$$

Несмотря на то что одно из уравнений (16) интегрируется непосредственно ($\dot{p}_\Phi = 0$, т.к. Φ – циклическая координата), интегрирование системы уравнений (16) гораздо более сложная задача (как и интегрирование уравнений Лагранжа), нежели интегрирование системы уравнений (8) и (9). Сравнивая обе системы уравнений, (8), (9) и (16), обнаруживаем несоответствие. Действительно, левые части (8) и (9) – компоненты вектора обобщенной скорости $\dot{\epsilon}$ как и левые части первых трех гамильтоновых уравнений (16). Однако, правые части разнятся. Более того, первые три уравнения в системе (16) не могут рассматриваться автономно, поскольку содержат компоненты обобщенного импульса \mathbf{p}_ϵ как неизвестные функции времени. Конечно, этот парадокс кажущийся и правые части уравнений (8) и (9) должны совпадать с правыми частями соответствующих гамильтоновых

уравнений (16). Учитывая (15), а также тот факт, что $(\mathbb{V}^+)^{-1} = ((\mathbb{V})^{-1})^+$, получим

$$\dot{\epsilon} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_\epsilon} = (\mathbb{V})^{-1} (\mathbb{II})^{-1} (\mathbb{V}^+)^{-1} \mathbf{p}_\epsilon,$$

а учитывая (12),

$$\dot{\epsilon} = (\mathbb{V})^{-1} (\mathbb{II})^{-1} \mathbf{J}. \quad (17)$$

Выбирая главные оси инерции в качестве подвижных осей, а компоненты вектора согласно соотношениям (7), нетрудно получить (учитывая явный вид матрицы \mathbb{V}), что система уравнений (17) сводится к системе (8) и (9), что и следовало доказать. Таким образом, закон сохранения углового момента позволяет разделить систему гамильтоновых уравнений (16) на две подсистемы, несвязанные друг с другом. Решение первой – (17) – описывает динамику твердого тела в пространстве, а также, используя соотношения (7), динамику вектора \mathbf{J} относительно ПСК. Интегрировать вторую подсистему уравнений Гамильтона нет необходимости, поскольку зависимость обобщенных импульсов \mathbf{p}_ϵ от времени можно получить непосредственно по формуле (12), что более предпочтительно, поскольку компоненты вектора \mathbf{J} имеют большую физическую значимость, нежели обобщенные импульсы \mathbf{p}_ϵ . Завершая краткий экскурс в динамику твердого тела, отметим, что функция Гамильтона (15) была получена с помощью формул (10), (11) и (13), представляющих частный случай теоремы Донкина [6]. Эта теорема может быть использована и в обратном случае, т.е. по известной функции Гамильтона (15) с помощью формул (13) и (14) (нетрудно видеть, что формула (14) может быть записана как $\dot{\epsilon} = \partial \mathcal{H} / \partial \mathbf{p}_\epsilon$) можно получить функцию Лагранжа (10). Однако, при описании динамики твердого тела в качестве динамических переменных используются чаще всего не лагранжевы ($\epsilon, \dot{\epsilon}$) или гамильтоновы переменные ($\epsilon, \mathbf{p}_\epsilon$), а компоненты угловой скорости Ω или углового момента \mathbf{J} . Нетрудно показать, что две формы кинетической энергии (как функция угловой скорости $T_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbb{II} \Omega$ или как функция углового момента $T_J = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbb{II}^{-1} \mathbf{J}$) с формальной (чисто математической) точки зрения связаны между собой с помощью теоремы Донкина. Действительно,

$$T_\Omega + T_J = \Omega^+ \mathbf{J}, \quad (18)$$

так что, если известна функция T_Ω , то функция T_J может быть получена, выражая из соотношения

$$\mathbf{J} = \frac{\partial T_\Omega}{\partial \Omega}, \quad (19)$$

вектор Ω как функцию \mathbf{J} и подставляя полученное выражение в (18)⁷. И наоборот, функция T_Ω может быть получена по известной функции T_J , если соотношение (18) дополнить соотношением

$$\Omega = \frac{\partial T_J}{\partial \mathbf{J}} \quad (20)$$

и выразить из него \mathbf{J} как функцию Ω . Однако формальное использование ремы Донкина еще не означает перехода от одного способа динамического описания к другому, поскольку мы не можем рассматривать компоненты Ω как некие обобщенные скорости, а компоненты \mathbf{J} как обобщенные импульсы. Следовательно, оставаясь только в рамках теоремы Донкина (т.е. не привлекая дополнительных фактов, например, сохранение углового момента) невозможно получить динамические уравнения в терминах Ω или \mathbf{J} .

ДИНАМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ МОЛЕКУЛЫ С УЧЕТОМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ЯДЕР

Более строгая модель, нежели модель твердого тела для описания молекулярного вращения, предполагает, что тем или иным способом учитывается взаимодействие между внутримолекулярным движением ядер и вращением молекулы как целого. Основные трудности при выписывании динамических уравнений в таком случае связаны с использованием неинерциальной ПСК. Используя формулы (1) и (2), кинетическая энергия молекулы

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2$$

(суммирование по всем ядрам), записанная в ЛСК, в ПСК принимает вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_i (\Omega \times \mathbf{R}_i)^2 + \Omega^+ \sum_i m_i (\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i). \quad (21)$$

Отметим, что в отличие от выражения кинетической энергии в ЛСК, выражение (21) не может считаться лагранжевой формой кинетической энергии из-за наличия угловой скорости Ω , о чем было упомянуто в конце предыдущего раздела. Выражение (21) удобно переписать в виде (нижний индекс Ω подчеркивает явную зависимость кинетической энергии от угловой скорости)

$$T_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbb{I} \Omega + \Omega^+ \Lambda + \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{R}}_i^2, \quad (22)$$

где первое слагаемое — кинетическая энергия вращения молекулы (принципиальное отличие от твердого тела заключается в том, что матрица тензора инерции не постоянна), второе слагаемое — кориолисово взаимодействие (вектор $\Lambda = \sum_i m_i (\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i)$ — так называемый колебательный угловой момент), и, наконец, третье слагаемое — относительная кинетическая энергия. Как обычно в подобного рода задачах вместо декартовых координат удобно использовать внутримолекулярные обобщенные координаты \mathbf{q} : $\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_i(\mathbf{q})$, после чего кинетическая энергия приобретает вид

$$T_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbb{I} \Omega + \Omega^+ \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}},$$

где \mathbb{A} — квадратная симметричная матрица $s \times s$ (s — число внутримолекулярных степеней свободы) с элементами

$$\mathbb{A}_{kl}(\mathbf{q}) = \sum_i m_i \frac{\partial R_i}{\partial q_k} \frac{\partial R_i}{\partial q_l},$$

\mathbb{A} — прямоугольная матрица $3 \times s$ с элементами

$$\mathbb{A}_{\alpha k}(\mathbf{q}) = \sum_i m_i \left(\mathbf{R}_i \times \frac{\partial \mathbf{R}_i}{\partial q_k} \right)_\alpha,$$

(выражение в круглых скобках с нижним индексом $\alpha = X, Y, Z$ есть α -я компонента соответствующего векторного произведения). Кинетическая энергия (23) приобретает лагранжеву форму, если исключить угловую скорость Ω с помощью кинематических соотношений Эйлера, так что кинетическая энергия становится функцией обобщенных координат \mathbf{q} и $\dot{\mathbf{q}}$ и обобщенных скоростей $\dot{\mathbf{q}}$ и $\ddot{\mathbf{q}}$

$$T_\Omega = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbb{V} \dot{\mathbf{q}} + \mathbb{V}^+ \Lambda + T'. \quad (24)$$

Отметим, что в полученном выражении относительная кинетическая энергия T_0 не зависит от $\dot{\mathbf{q}}$ и $\ddot{\mathbf{q}}$. Теперь можно ввести обобщенные импульсы \mathbf{p} , сопряженные с обобщенными координатами \mathbf{q}

$$\mathbf{p}_\epsilon = \frac{\partial T_\Omega}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \mathbb{A}^+ \Omega + \mathbb{A} \dot{\mathbf{q}}. \quad (25)$$

и обобщенные импульсы \mathbf{p}_ϵ , сопряженные с углами Эйлера ϵ

$$\mathbf{p}_\epsilon = \frac{\partial T_\Omega}{\partial \dot{\epsilon}} = \mathbb{V}^+ \mathbb{V} \dot{\epsilon} + \mathbb{V}^+ \Lambda. \quad (26)$$

Умножая последнее соотношение слева на матрицу $(\mathbb{V}^+)^{-1}$, получим

⁷ Отметим, что хорошо известное соотношение $\mathbf{J} = \mathbb{I} \Omega$ является следствием теоремы Донкина.

$$(\mathbb{V}^+)^{-1} \mathbf{p}_e = \mathbb{I}\mathbb{V}\dot{\mathbf{e}} + \Lambda = \mathbb{I}\Omega + \Lambda,$$

причем правая часть этого выражения представляет вектор углового момента \mathbf{J} . Действительно, действуя как и при записи кинетической энергии в ПСК (см. формулу (21)), вектор углового момента в ЛСК $\mathbf{j} = \sum_i m_i (\mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i)$ в ПСК приобретает вид

$$J = \sum_i m_i (\mathbf{R}_i \times (\Omega \times \mathbf{R}_i)) + \sum_i m_i (\mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{R}}_i) \quad (28)$$

так что в итоге⁸

$$\mathbf{J} = \mathbb{I}\Omega + \Lambda \quad (29)$$

Таким образом, формула, связывающая векторы \mathbf{J} и \mathbf{p}_e , оказывается той же самой, что и в случае твердого тела (см. (12)). Кроме того, как и в случае твердого тела, остается справедливой формула (19), где в качестве T_Ω следует использовать выражение для кинетической энергии (22). Полученные результаты могут служить своего рода обоснованием обобщения соотношений (18) и (19), если в качестве аргументов кинетической энергии T_J считать не только компоненты \mathbf{J} , но и обобщенные координаты \mathbf{q} и импульсы \mathbf{p} , а в правой части (18) добавить слагаемое $\dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{p}$:

$$T_J(\mathbf{q}, \mathbf{p}, \mathbf{J}) + T_\Omega(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}, \Omega) = \Omega^+ \mathbf{J} + \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{p}. \quad (30)$$

Чтобы получить явный вид T_J , преобразуем выражение (23):

$$\begin{aligned} T_\Omega &= \frac{1}{2}(\Omega^+ \mathbb{I}\Omega + \Omega^+ \Lambda \dot{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{q}}^+ \Lambda \dot{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{q}}^+ \Lambda^+ \Omega) = \\ &= \frac{1}{2}(\Omega^+ (\mathbb{I}\Omega + \Lambda \dot{\mathbf{q}}) + \dot{\mathbf{q}}^+ (\Lambda \dot{\mathbf{q}} + \Lambda^+ \Omega)), \end{aligned} \quad (31)$$

откуда следует, что

$$T_J = \Omega^+ \mathbf{J} + \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{p} - T_\Omega = \frac{1}{2} \Omega^+ \mathbf{J} + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^+ \mathbf{p}. \quad (32)$$

Чтобы кинетическая энергия T_J была функцией \mathbf{q} , \mathbf{p} и \mathbf{J} , необходимо выразить Ω и $\dot{\mathbf{q}}$ в правой части (32) как функции \mathbf{q} , \mathbf{p} и \mathbf{J} , используя соотношения (25) и (29). В компактной матричной форме эти соотношения можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} = \mathbb{B} \begin{pmatrix} \Omega \\ \dot{\mathbf{q}} \end{pmatrix}, \quad (33)$$

⁸ Следует подчеркнуть ясный физический смысл формулы (29): полный угловой момент обусловлен вращением молекулы как целого и внутримолекулярным движением относительно ПСК. В частности $\mathbf{J} = 0$ означает взаимную компенсацию обоих типов движений.

где матрица имеет вид

$$\mathbb{B} = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & \Lambda \\ \Lambda^+ & \Lambda \end{pmatrix},$$

а выражение (32) для кинетической энергии

$$T_J = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \mathbf{J}^+ & \mathbf{p}^+ \end{pmatrix} \mathbb{G} \begin{pmatrix} \mathbf{J} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix}. \quad (35)$$

Матрица $\mathbb{G} = \mathbb{B}^{-1}$. При этом учитывается, что $\mathbb{G}^+ = \mathbb{G}$, т.к. $\mathbb{B}^+ = \mathbb{B}$. Матрицу \mathbb{G} удобно представить в блочном виде

$$\mathbb{G} = \begin{pmatrix} \mathbb{G}_{11} & \mathbb{G}_{12} \\ \mathbb{G}_{21} & \mathbb{G}_{22} \end{pmatrix},$$

где блоки \mathbb{G}_{ik} можно определить из условия $\mathbb{G}\mathbb{B} = \mathbb{E}$ (\mathbb{E} — единичная матрица). В результате получим

$$\begin{cases} \mathbb{G}_{11} = (\mathbb{I} - \Lambda \Lambda^{-1} \Lambda^+)^{-1} \\ \mathbb{G}_{12} = -(\mathbb{I} - \Lambda \Lambda^{-1} \Lambda^+)^{-1} \Lambda \Lambda^{-1} \\ \mathbb{G}_{21} = -(\Lambda - \Lambda^+ \mathbb{I}^{-1} \Lambda)^{-1} \Lambda^+ \mathbb{I}^{-1} \\ \mathbb{G}_{22} = (\Lambda - \Lambda^+ \mathbb{I}^{-1} \Lambda)^{-1}. \end{cases} \quad (36)$$

Можно непосредственно убедиться, что $\mathbb{G}_{12}^+ = \mathbb{G}_{21}$, так что из (35) следует:

$$T_J = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbb{G}_{11} \mathbf{J} + \frac{1}{2} \mathbf{p}^+ \mathbb{G}_{22} \mathbf{p} + \mathbf{p}^+ \mathbb{G}_{21} \mathbf{J}. \quad (37)$$

Добавляя потенциальную энергию $U(\mathbf{q})$, получим так называемую колебательно-вращательную функцию Гамильтона \mathcal{H}_J , а заменяя \mathbf{p} и \mathbf{J} соответствующими квантовыми операторами, — колебательно-вращательный гамильтониан. В молекулярной спектроскопии эта терминология является традиционной, хотя, строго говоря, это неверно, поскольку компоненты \mathbf{J} не являются обобщенными импульсами, соответствующими каким-либо обобщенным координатам. Функция \mathcal{H}_J станет истинной функцией Гамильтона, если компоненты \mathbf{J} заменить эйлеровыми обобщенными импульсами \mathbf{p}_e согласно соотношению (27). Однако, поступать таким образом нет смысла по той же причине, что и в динамике твердого тела, а именно, по причине гораздо большей физической значимости углового момента. Например, вращательная структура сложных молекулярных спектров полностью определяется зависимостью колебательно-вращательных

гамильтонианов от вращательных операторов [7, 8]. По этой же причине и классическая динамика молекулярного вращения это описание прежде всего (хотя и не только) временной зависимости компонент углового момента от времени. Связанная система динамических уравнений, решение которой дает временные зависимости гамильтоновых переменных \mathbf{q} и \mathbf{p} и компонент углового момента, состоит из $2s$ уравнений Гамильтона для \mathbf{q} и \mathbf{p} и трех уравнений для компонент \mathbf{J} . Чтобы записать эти три уравнения, воспользуемся соотношением (30), из которого следует, что не только $\dot{\mathbf{q}}$ и \mathbf{p} , но и Ω и \mathbf{J} удовлетворяют условиям теоремы Донкина. В частности,

$$\Omega = \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{J}}.$$

(Замена T_J на \mathcal{H}_J законна, т. к. потенциальная энергия является функцией только координат \mathbf{q}). Искомые динамические уравнения получаются, если в законе изменения углового момента относительно ПСК (5) угловую скорость Ω заменить в соответствии с (38):

$$\dot{\mathbf{J}} = \left(\mathbf{J} \times \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{J}} \right) \quad (39)$$

Таким образом, три скалярных уравнения

$$\begin{cases} \dot{J}_X = \left(J_Y \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Z} - J_Z \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Y} \right) \\ \dot{J}_Y = \left(J_Z \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_X} - J_X \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Z} \right) \\ \dot{J}_Z = \left(J_X \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Y} - J_Y \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_X} \right) \end{cases}$$

вместе с $2s$ уравнениями Гамильтона образуют полную систему динамических уравнений – систему связанных дифференциальных уравнений 1-го порядка. Как и в случае твердого тела, используя соотношения (7), вместо системы уравнений (40) можно записать систему из двух (поскольку величина углового момента \mathbf{J} – интеграл движения) уравнений для эйлеровых углов Θ и Φ :

$$\begin{cases} \dot{\Theta} = \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_X} \sin \Psi - \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Y} \cos \Psi \\ \dot{\Psi} = \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Z} + \left(\frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_X} \cos \Psi - \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial J_Y} \sin \Psi \right) \cot \Psi. \end{cases}$$

Но в отличие от твердого тела получить динамическое уравнение для третьего угла Эйлера Φ (т.е. аналог уравнения (9)) представляется гораздо более сложной задачей. Однако в случае

описания молекулярного вращения это не является сколь-либо серьезной проблемой. Действительно, если для макроскопического тела описание динамики обязательно должно включать изменение его ориентации во времени (т.е. временные зависимости всех трех углов Эйлера), то для микрообъектов, которыми являются молекулы, достаточно иметь информацию о компонентах углового момента. И это утверждение справедливо как для классической задачи, так и для квантовой. В этой связи система уравнений (41) имеет только одно преимущество по отношению к системе (40) – два уравнения вместо трех. Сами же временные зависимости $\Theta(t)$ и $\Psi(t)$ важны не сами по себе, а лишь для вычисления $\mathbf{J}(t)$ по формуле (7). Таким образом, как уже было заявлено выше, решение уравнений Гамильтона в совокупности с уравнениями (40) (или (41)) полностью описывает классическую динамику вращающейся молекулы. Современный уровень компьютерной техники позволяет получить численное решение, особенно когда число внутренних степеней свободы невелико (примеры таких расчетов можно найти в работе [9]). Квантовым аналогом этой классической задачи является едва ли не самая главная проблема в теоретической молекулярной спектроскопии, решение которой – колебательно-вращательный энергетический спектр молекулы. Задача решается чаще всего вариационным методом. При этом, чтобы достичь точности, сравнимой с экспериментальной, требуются базы чрезвычайно длины, что делает возможным расчеты спектров только малых трех-, четырехатомных молекул (см., например, [9]). Для более сложных (более многоатомных) молекул приходится ограничиваться альтернативными подходами, имеющими менее общий характер, нежели вариационный метод. Так например, для описания структуры вращательного мультиплета в заданном электронно-колебательном состоянии используется эффективный вращательный гамильтониан в виде разложения по степеням операторов углового момента, а коэффициенты разложения подбираются по экспериментальным данным. При интегрировании классических динамических уравнений увеличение числа степеней свободы (a , следовательно, числа уравнений Гамильтона) приводит также к трудностям вычислительного характера: потеря точности, слишком большое время вычислений и т.п.⁹ Чтобы преодолеть эти трудности в традиционно используемых подходах в области классических траекторных расчетов отказываются от учета интегралов движения, что приводит к некоторому увеличению уравнений, зато дает возможность использовать более простые по форме уравнения, например, записанные в инерциальной системе отсчета в декартовых координатах. На первый взгляд

⁹ Во многом эти трудности обусловлены использованием ПСК.

кажется, что в рамках такого подхода проблема численного интегрирования системы уравнений большой размерности преодолевается. С одной стороны это действительно так, но с другой возникает иная проблема. Физически значимым внутримолекулярным динамическим переменным в классической задаче соответствуют квантовые операторы, собственные значения которых (или их комбинации) определяют экспериментально наблюдаемый колебательно-вращательный спектр молекулы. Поэтому получение массива колебательно-вращательных траекторий, вычисленных именно в этих естественных координатах позволяет непосредственно сравнивать классические и квантовые расчеты. В противном случае требуется перевод результатов, полученных с использованием неудобных координат на язык, удобный для дальнейшего анализа и интерпретации полученных результатов.

МОДЕЛЬ МЯГКОГО ТЕЛА

Помимо численного интегрирования классических динамических уравнений они могут быть использованы для построения моделей разного уровня строгости для описания молекулярного вращения. Ценность таких моделей заключается в том, что они во многом позволяют понять физическую природу структуры квантовых колебательно-вращательных спектров (см., например, [10]). Построение таких моделей основывается на разделении динамических уравнений (41) и гамильтоновых уравнений относительно внутримолекулярных координат \mathbf{q} и соответствующих обобщенных импульсов \mathbf{p} :

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{p}} \\ \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{q}} \end{cases}$$

Разумеется такое (приближенное!) разделение будет оправдано только в том случае, если остается учтенной значительная доля взаимодействия между внутримолекулярным движением и вращением молекулы как целого. Следуя по этому пути (см. [9]) можно определить точки покоя (состояния равновесия [11]) \mathbf{q}_e и \mathbf{p}_e , приравняв нулю правые части уравнений (42). Эти величины зависят от углов Θ и Ψ и от величины момента J . Подстановка их в систему уравнений (41) делает ее автономной. Важно заметить, что решение этой системы $\Theta = \Theta(t)$ и $\Psi = \Psi(t)$ будет зависеть от величины момента J как от параметра. Исключая время из этих зависимостей, получим фазовую вращательную траекторию, т.е. траекторию конца вектора \mathbf{J} на поверхности двумерной сферы заданного радиуса J . На рис. 1а и 1б такие траектории показаны для симметричной трехатомной молекулы H_2X . Важно отметить, что величина углового момента J может

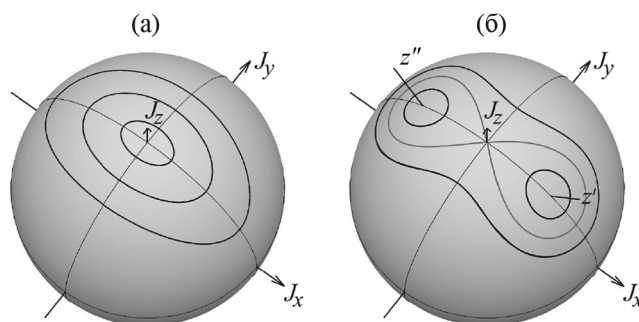


Рис. 1. Вращательные фазовые траектории в окрестности стационарных точек: а) $J < J_{cr}$; б) $J > J_{cr}$, показаны новые стабильные оси вращения z' и z'' .

качественно изменить характер вращательных траекторий¹⁰ (детали см. в работе [9]). Траектории на рис. 1а характерны для модели жесткого асимметричного волчка (точнее говоря, учет колебательно-вращательного взаимодействия не приводит к заметным качественным отличиям в характере вращательных траекторий). Число стационарных точек и характер их устойчивости [11] не меняются. Однако, с ростом величины момента J колебательно-вращательное взаимодействие играет все большую роль в динамике вращения молекулы, что приводит к радикальному изменению картины вращательных траекторий. При достижении величины J некоторого критического значения J_{cr} может измениться характер устойчивости стационарных точек, а также возможно появление новых стационарных точек (рис. 1б). В квантовых вращательных спектрах это явление (следует подчеркнуть, что оно описывается в рамках классической механики) проявляется в образовании кластеров, т.е. групп близко расположенных друг к другу уровней энергии, причем расстояние между кластерами много больше чем расстояния внутри отдельного кластера. Впервые явление кластеризации во вращательных спектрах молекул типа сферических волчков было описано в работе [12], в которой оно было интерпретировано как классическое вращение молекулы вокруг эквивалентных осей вращения. Впоследствии, из этой идеи родилась чисто классическая концепция поверхности вращательной энергии (ПВЭ), согласно которой классическая энергия вращения молекулы рассматривается как функция направления вектора углового момента относительно ПСК при его фиксированной длине. Первоначально такая функция была получена [13] заменой операторов компонент углового момента их классическими аналогами, так что

¹⁰ На этих рисунках изображены траектории вблизи «северного полюса» фазовой сферы. В силу симметрии задачи такие же траектории имеются и вблизи «южного полюса».

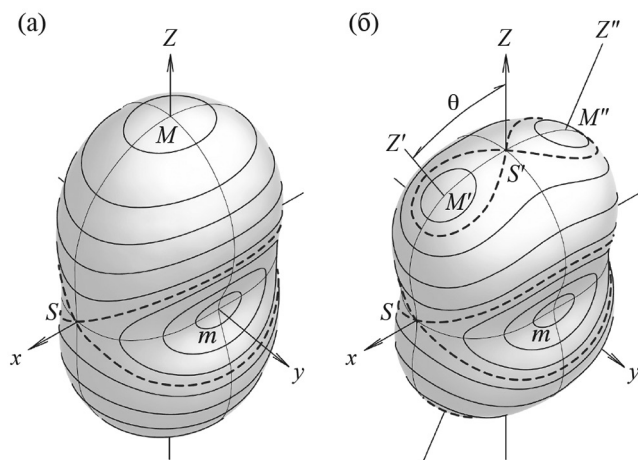


Рис. 2. ПВЭ для молекулы H_2X : а) $J < J_{cr}$; б) $J > J_{cr}$.

в итоге ПВЭ может быть визуализирована как двумерная поверхность. Стационарные точки на ПВЭ (точки максимума, минимума и седловидные точки) всегда существуют парами (в силу инвариантности вращательной задачи относительно центра инверсии), а ось, проходящая через парные точки, является стационарной осью молекулярного вращения (рис. 2). При увеличении углового момента J некоторые из стационарных точек теряют свою устойчивость, но при этом появляются новые устойчивые точки, что приводит к появлению новых стационарных осей молекулярного вращения. Удвоенное число устойчивых осей определяет число квазивырожденных уровней энергии, образующих кластер. В простейшем случае жесткого асимметричного волчка наблюдаются двукратные кластеры в верхней и нижней частях вращающегося мультиплета (разумеется при достаточно больших значениях J). В работе [14] описанные выше перестройки во вращательных спектрах объяснялись как бифуркации во вращательной динамике молекул. Процесс образования кластеров происходит при довольно значительном увеличении квантового числа J . Не следует думать, что при $J_{cr} - 1$ кластеров еще нет, а при $J_{cr} + 1$ они уже существуют. При $J = J_{cr}$ происходит только кардинальное изменение ПВЭ (изменяется число стационарных точек и характер их устойчивости), а с уверенностью о существовании кластеров можно говорить лишь при достаточной величине фазового объема, которому принадлежит та или иная стационарная точка [15]. Много работ было посвящено образованию четырех кластеров в верхней части вращательных мультиплетов симметричных трехатомных гидридов. В работе [16] была предсказана бифуркация во вращательной динамике молекулы воды. В работе [17] для молекулы типа воды решалась квантовая колебательная задача, причем использовался

модельный потенциал, допускавший аналитически получение квантовых колебательных уровней, а компоненты углового момента рассматривались как классические и при этом включались в потенциал как параметры. В итоге каждый квантовый уровень представлял собой (за счет зависимости от компонент углового момента) ПВЭ для заданного квантового колебательного числа. К сожалению, этот подход может быть использован только для симметричных трехатомных молекул. Поскольку в таких молекулах число динамических переменных невелико, можно анализировать полную систему классических колебательно-вращательных уравнений. В работе [18] полная система динамических уравнений была линеаризована и рассматривались решения такой линеаризованной системы вблизи стационарных состояний. Явление четырехкратной кластеризации экспериментально наблюдалось в основном колебательном состоянии для молекул H_2Se [19] и H_2Te [20] и было подтверждено путем высокоточных вариационных расчетов [21]. Более подробно остановимся на методе получения ПВЭ, первоначальная идея которого была изложена в работах [22–27]. Как следует из выше изложенного, фазовые вращательные траектории тесно связаны с концепцией ПВЭ. Обе концепции хотя и имеют разный геометрический смысл, описывают одно и то же физическое явление. Напомним, что вращательные траектории получаются как решения системы уравнений (41), в которой динамические переменные q и p заменены их равновесными значениями q_e и p_e . В частности равновесное значение импульсов p_e , соответствующее $\dot{q} = 0$, может быть получено из (23)

$$p = \frac{\partial T_{\Omega}}{\partial \dot{q}} = \mathbb{A}^+ \Omega + \mathbb{A} \dot{q}.$$

Положив в полученном соотношении $\dot{q} = 0$ и учитывая (29), получим

$$p_e = \mathbb{A}^+ \mathbb{I}^{-1} \mathbf{J}. \quad (43)$$

Этот же результат можно получить из условия $\partial \mathcal{H}_J / \partial p = 0$:

$$p_e = -\mathbb{G}_{22}^{-1} \mathbb{G}_{21} \mathbf{J}$$

Перемножая матрицы, определенные соотношениями (36), приходим к результату (43). А подставляя его в (37), получим

$$T_J(q, p_e; \mathbf{J}) = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \mathbb{X} \mathbf{J},$$

где обозначено

$$\mathbb{X} = \mathbb{G}_{11} + 2\mathbb{G}_{12} \mathbb{A}^+ \mathbb{I}^{-1} + \mathbb{I}^{-1} \mathbb{A} \mathbb{G}_{22} \mathbb{A}^+ \mathbb{I}^{-1},$$

а учитывая, что

$$G_{12} = G_{21}^+ = -I^{-1}AG_{22},$$

матрицу X можно записать в виде

$$X = G_{11} - I^{-1}AG_{22}A^+I^{-1}.$$

А так как

$$G_{22}A^+I^{-1} = -G_{211} = -G_{12}^+ = A^{-1}A^+G_{11},$$

то

$$X = G_{11} - I^{-1}AA^{-1}A^+G_{11} = (E - I^{-1}AA^{-1}A^+)^{-1} = I^{-1}$$

или, учитывая явный вид матрицы G_{11} :

$$X = I^{-1}(I - AA^{-1}A^+)(I - AA^{-1}A^+)^{-1} = I^{-1}$$

Так что в итоге получаем

$$T_J(\mathbf{q}, \mathbf{p}_\varepsilon; \mathbf{J}) = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ I^{-1} \mathbf{J}$$

Полученное выражение совпадает по форме с кинетической энергией твердого тела, что неудивительно, поскольку мы исходим из условия $\dot{\mathbf{q}} = 0$, означающего «замороженность» внутримолекулярного движения. Исходя из равноправия динамических переменных \mathbf{q} и \mathbf{P} , в качестве фиксированных значений обобщенных координат естественно взять их равновесные значения \mathbf{q}_ε , которые можно получить из условия

$$\frac{\partial \mathcal{H}_J}{\partial \mathbf{q}} = \frac{1}{2} \mathbf{J}^+ \frac{\partial I^{-1}}{\partial \mathbf{q}} \mathbf{J} + \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}} = 0.$$

Полученные значения \mathbf{q}_ε будут зависеть от компонент углового момента \mathbf{J} , так что функция

$$\mathcal{H}_J = \mathcal{H}_J(\mathbf{q}_\varepsilon(\mathbf{J}), \mathbf{p}_\varepsilon(\mathbf{J}), \mathbf{J})$$

описывает вращательную динамику молекулы, равновесная геометрия которой обусловлена вращением молекулы как целого. На наш взгляд в рамках предлагаемого подхода о вращении молекулы уместно говорить как о вращении мягкого тела: внутримолекулярных колебаний нет, а равновесная геометрия определяется действием неинерциальных сил. Упомянутую выше функцию \mathcal{H}_J можно рассматривать как функцию направления вектора момента относительно ПСК при его фиксированной длине, т.е. как ПВЭ.

$$E_{\text{rot}} = E_{\text{rot}}(\Theta, \Psi, J) \quad (46)$$

Условия $\dot{\mathbf{q}} = 0$ и $\dot{\mathbf{p}} = 0$, которые использовались для получения ПВЭ (46), имеют приближительный

характер, поскольку равновесные значения \mathbf{q}_ε и \mathbf{p}_ε оказываются зависящими от компонент \mathbf{J} , т.е. функциями вращательных переменных Θ и Φ , которые в свою очередь меняются с течением времени. Однако, имеется важное исключение, когда условия $\dot{\mathbf{q}} = 0$ и $\dot{\mathbf{p}} = 0$ выполняются строго. Это реализуется тогда, когда эти условия дополняются требованием равенства нулю правых частей уравнений (41), т.е. $\Theta = 0$ и $\Psi = 0$, что приводит к стационарным решениям полной системы динамических уравнений колебательно-вращательной задачи. Таким образом, хотя ПВЭ (46) в рамках предлагаемого подхода в целом имеет приближенный характер, ее стационарные точки получены точно.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Полная система динамических уравнений для колебательно-вращательной задачи используется для описания вращения молекул как целого с учетом колебательно-вращательного взаимодействия, которое с ростом величины углового момента J приводит не только к количественным, но и к качественным изменениям вращательной динамики молекул. Однако это только часть полной колебательно-вращательной задачи. Другая часть – описание условно говоря внутримолекулярного движения ядер, которое с ростом колебательно-вращательного взаимодействия все в большей степени обуславливается вращением молекулы как целого. Приближенный подход здесь может заключаться в следующем. Сначала определяются стационарные решения системы уравнений (41), которые будут зависеть от колебательных динамических переменных и от величины J как от параметра: $\Theta_\varepsilon = \Theta_\varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{p}; J)$ и $\Psi_\varepsilon = \Psi_\varepsilon(\mathbf{q}, \mathbf{p}; J)$. Подставляя их вместо вращательных переменных Θ и Φ в уравнения (42), получим автономную систему динамических уравнений, описывающих внутримолекулярное движение с учетом вращения молекулы как целого.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 22-17-00041)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Messiah A.* Quantum Mechanics Vol. 1. Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1961. [*Мессиа А.* Квантовая механика. Т. 1. М.: Наука, 1979.]
2. *Baranov Y., Buryak I., Lokshantov S. et al.* // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 2012. V. 370. P. 2691.
3. *Finenko A.A., Bezard B., Gordon I.E. et al.* // Astroph. J. Supplement Series. 2022. V. 258. P. 33.
4. *Арнольд В.И.* Математические методы классической механики. М.: УРСС, 2003. [*Arnold V.I.* Mathematical Methods of Classical Mechanics. NY: Springer-Verlag, 1978.]

5. *Goldstein H., Poole Ch., Safko J.* Classical Mechanics. Addison Wesley, 2002. [Голдстейн Г., Пул Ч., Сафко Дж. Классическая механика. М.—Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2012.]
6. *Гантмахер Ф.П.* Лекции по аналитической механике. М.: Физматлит, 2001.
7. *Жилинский Б.И.* Теория сложных молекулярных спектров. Изд-во Московского университета, 1989.
8. *Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тютюрев Вл.Г.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1987.
9. *Петров С.В., Локитанов С.Е.* // ЖЭТФ. 2019. Т. 148. С. 219.
10. *Zhilinskii B.* *Quantum Bifurcations* / Ed. R.A. Meyers. Encyclopedia of Complexity and Systems Science. NY: Springer-Verlag, 2009. P. 7135.
11. *Шильников Л.П., Шильников А.Л., Тураев Д.В., Чуа Л.* Методы качественной теории в нелинейной динамике. Ч. 1. М.—Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004.
12. *Dorney A.J., Watson J.K.G.J.* // Mol. Spectrosc. 1972. V. 42. P. 135.
13. *Harter W.G., Patterson C.W.J.* // Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 4241.
14. *Zhilinskii B.I., Pavlichenkov I.M.* // Ann. Phys. 1988. V. 184. P. 1.
15. *Petrov S.V., Kozlovskii B.M.* // J. Mol. Spectrosc. 2007. V. 243. P. 245.
16. *Жилинский Б.И., Павличенков И.М.* // Опт. и спектр. 1988. V. 64. P. 688.
17. *Makarewicz J.* // J. Mol. Phys. 1990. V. 69. P. 903.
18. *Kozin I.N., Pavlichenkov I.M.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 4105.
19. *Kozin I.N., Klee S., Jensen P. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 158. P. 409.
20. *Kozin I.N., Jensen P., Polanz O. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1996. V. 180. P. 402.
21. *Jensen P.O.G., Kozin I.N.* Vibrational-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics / Ed. D. Pappoušek. 1997. V. 9. P. 298.
22. *Петров С.В.* // Опт. и спектр. 1992. V. 73. P. 1107.
23. *Жилинский Б.И., Петров С.В.* // Опт. и спектр. 1998. V. 85. P. 508.
24. *Petrov S.V., Lokshtanov S.E.* // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. P. 5317.
25. *Петров С.В., Пыщев А.П.* // Журн. физ. химии. 2002. V. 76. P. 295.
26. *Петров С.В., Локитанов С.Е.* // Там же. 2002. V. 76. P. 1084.
27. *Петров С.В., Пыщев А.П.* // Там же. 2004. V. 78. P. 69.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 535.343

О ВЕКТОРНОЙ МОДЕЛИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОПЕРАТОРА
КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ МНОГОЧАСТИЧНЫХ СИСТЕМ
К ОПИСАНИЮ ВНУТРЕННИХ ДВИЖЕНИЙ¹

© 2024 г. Б. К. Новосадов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, Москва, Россия

e-mail: bk.novosadov@mail.ru; novosadov44@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Спектроскопия высокого разрешения малых молекул и радикалов связана с интерпретацией вращательно-колебательных спектров, теория которых основана на исследовании внутренних движений свободной системы частиц и ее вращении как целого. В данной работе в дополнение к методам дифференциальной геометрии рассмотрена векторная версия преобразования оператора кинетической энергии системы многих частиц, в котором оператор энергии вращения системы как целого выражен через квадрат полного углового момента относительно центра масс системы частиц. Показано, что построение решения уравнения Шрёдингера для атомно-молекулярных систем в виде произведения мультиполярной гармоник и собственной функции энергии согласуется с выводом, полученным методами дифференциальной геометрии, о том, что внутренние движения многочастичных систем совершаются при условии нулевого углового момента и под влиянием эффективных центробежных потенциалов и дополнительных градиентных вкладов, отвечающих вращательным состояниям полного углового момента, которые имеют место в системе многих частиц также при нулевом значении полного углового момента.

Ключевые слова: метод дифференциальной геометрии, оператор энергии вращения системы, атомно-молекулярные системы, уравнение Шрёдингера

DOI: 10.31857/S0044453724050056, EDN: PKEQLC

ВВЕДЕНИЕ

Проблема разделения видов движения в молекулярных системах не потеряла актуальности до сего времени и в работах [1–5] поставлен вопрос о том, что такое колебательное движение системы частиц с точки зрения дифференциальной геометрии. В то же время векторная модель, использующая координатное представление, более привычна в конкретных физических приложениях, и векторные образы обладают наглядностью. В руководствах и публикациях по теории колебаний молекул [6–8] обсуждается, как правило, классическое выражение кинетической энергии, имеющее дело с понятием скорости движения частицы, и квантовая теория привлекается при вычислении колебательно-вращательного спектра системы. В цитированных работах [1–5] также, в основном, доказательства проводятся в классических понятиях

векторного пространства скоростей, так называемого касательного пространства по отношению к координатному пространству частиц. В теории колебаний молекул движение замкнутой системы рассматривается относительно ее центра масс, которого движение подчиняется I закону Ньютона.

Цель данной работы состоит в более наглядном представлении оператора кинетической энергии атомно-молекулярной системы в рамках векторного анализа в виде суммы энергии вращения системы как целого и оператора кинетической энергии внутренних движений относительно центра масс. В цитированных выше работах явное представление оператора в векторных обозначениях, аналогичное нашему, не содержится. Мы обращаем также внимание на вырождение состояний углового момента системы многих частиц, которое в литературе по физической химии и молекулярной спектроскопии подробно не обсуждалось.

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Связь оператора кинетической энергии с оператором углового момента системы частиц

По определению полного углового момента имеем векторную сумму векторных произведений радиус векторов и импульсов частиц

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i. \quad (1)$$

Кинетическая энергия системы частиц связана фундаментальным соотношением с полным угловым моментом, которое очевидно в случае одной частицы. В самом деле,

$$\mathbf{L}^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2,$$

где $L_x = yp_z - zp_y$, и т.д. В квантовой механике следует учесть свойство некоммутативности координат и соответствующих компонент оператора импульса, при этом получается векторное соотношение

$$\mathbf{L}^2 = r^2 p^2 - (\mathbf{r}\mathbf{p})^2 + i\hbar(\mathbf{r}\mathbf{p}), \quad (2)$$

где при вычислении квадрата скалярного произведения радиус-вектора и импульса частицы в этом выражении считаем импульс c -числом. Квадрат импульса пропорционален кинетической энергии частицы, поэтому приходим к хорошо известной в квантовой механике формуле [9]

$$T = \frac{L^2}{2mr^2} + \frac{1}{2mr^2} [(\mathbf{r}\mathbf{p})^2 - i\hbar(\mathbf{r}\mathbf{p})]. \quad (3)$$

Пренебрегая скалярным произведением векторов с постоянной Планка, получаем классическое соотношение между кинетической энергией и угловым моментом движущейся частицы. Здесь первый член в правой части равенства есть энергия вращения частицы, равная квадрату углового момента, деленному на удвоенный момент инерции частицы. Вторая часть суммы (3) представляет кинетическую энергию движения частицы вдоль радиуса относительно начала координат. Квантование углового момента оставляет вращательную энергию зависимой от радиального движения, поэтому сохранение вращательной энергии возможно лишь при условии постоянства момента инерции частицы, то есть при ее движении по сферической поверхности.

Для системы многих частиц принципиально важно проанализировать аналогичную формулу [10], связывающую кинетическую энергию и полный угловой момент системы. Вывод этой формулы не столь очевиден, как в случае одной частицы,

поэтому для ясности изложения наметим путь вывода фундаментального соотношения.

Возведем в квадрат выражение момента (1),

$$\mathbf{L}^2 = \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i^2 + \sum_{i=1, i \neq j}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j. \quad (4)$$

Правая часть равенства содержит квадратичное и билинейное по моментам выражения.

С помощью соотношения (2) преобразуем квадраты угловых моментов частиц:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i^2 = \sum_{i=1}^n \left[r_i^2 p_i^2 - (\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i)^2 + i\hbar(\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i) \right]. \quad (5)$$

В квадратных скобках в правой части равенства первый член суммы содержит квадраты импульсов, определяющие кинетическую энергию частиц. Произведем с ними тождественное алгебраическое преобразование, умножив и разделив их на массу соответствующей частицы,

$$\sum_{i=1}^n r_i^2 p_i^2 = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \frac{p_i^2}{m_i} = \sum_{i=1}^n (J - J_i) \frac{p_i^2}{m_i} \quad (6)$$

где введены моменты инерции системы частиц

$$J = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2, \quad J_i = J - m_i r_i^2. \quad (7)$$

Учитывая, что полный момент инерции не зависит от индекса суммирования, мы можем вынести его величину за знак суммы, тогда в сумме останется удвоенная кинетическая энергия системы частиц и сумму (6) можно записать в следующем виде

$$\sum_{i=1}^n r_i^2 p_i^2 = 2JT - \sum_{i=1}^n J_i \frac{p_i^2}{m_i}, \quad (8)$$

где $T = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i}$.

Подставляя это выражение в формулы (5) и (4), получим выражение кинетической энергии T через квадрат углового момента системы частиц

$$T = \frac{L^2}{2J} + \sum_{i=1}^n \frac{J_i}{J} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2J} \sum_{i=1}^n \left[-(\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i)^2 + i\hbar(\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i) \right] - \frac{1}{2J} \sum_{i=1, i \neq j}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j. \quad (9)$$

Сохранение полного углового момента системы частиц позволяет заменить оператор квадрата момента собственным числом $L(L+1)$. Энергия вращения системы преобразуется в потенциал инерционного отталкивания частиц при вращении относительно центра масс. Остальные вклады в кинетическую энергию системы составляют энергию внутреннего движения частиц, отвечающую также за колебания относительно центра масс при дискретных устойчивых состояниях квантовой системы. Билинейные по импульсам вклады в последней сумме (9) относятся к градиентным силам, напоминающим силы магнитных полей, согласно выводам работ [1–5] по дифференциальной геометрии движения системы тел. В указанных работах не дано идентичного нашему векторного выражения кинетической энергии системы через полный момент импульса. При перенесении начала координат в подвижную точку молекулы, например, в центр масс ядер, наблюдатель оказывается в инерциальной системе отсчета, относительно которой выражение энергии системы будет содержать небольшие инерционные вклады сил Кориолиса, которые можно проанализировать с помощью разложения моментов инерции в формуле (12) по смещениям ядер и электронов. В [11] даны выражения оператора кинетической энергии молекулы в разных подвижных системах отсчета молекулы.

Вывод работы [2], в которой был поднят вопрос о математическом определении подпространства колебательных скоростей среди всего линейного векторного пространства скоростей частиц, гласит, что при колебательном движении полный угловой момент относительно центра масс системы тождественно равен нулю. Последнее предложение означает, что в формуле (9) три суммы операторов в правой части соотношения соответствуют кинетической энергии внутренних движений частиц при равенстве нулю углового момента этих движений. После подстановки собственного значения оператора полного углового момента в оператор (9) получающееся выражение оператора кинетической энергии системы вместе с оператором потенциальной энергии системы частиц дает гамильтониан движения системы частиц с нулевым полным угловым моментом. Данное выражение не ограничивает характер движения только малыми колебаниями в случае колебаний молекул, но также позволяет описывать колебания атомов большой амплитуды, при которых полный угловой момент равен нулю. Наши рассуждения касаются квантового описания внутренних движений. Классическая картина колебательных движений, как отмечают авторы [1–5], может иметь интересную особенность, связанную с тем наблюдением, что после полного цикла колебаний системы частиц конфигурация последней в итоге может быть представлена как чистое вращение от исходной конфигурации к конечной.

И здесь в качестве примера приводится движение кошки при падении с высоты (см. также [12]), когда она падает на четыре лапы, хотя исходная конфигурация частей ее тела относительно центра масс была иной. Еще раз упомянем, что анализ колебаний молекул в работах [1–5] проводился методами дифференциальной геометрии. Оператор (9) описывает кинематику движения системы частиц, совершающих вращение как целого с известным полным моментом системы и внутренние движения с нулевым угловым моментом. Теперь обратимся к уравнению полного углового момента системы частиц и получим алгоритм вычисления волновых функций момента импульса.

Собственные функции полного углового момента системы частиц

Угловой момент системы частиц определяется как векторная сумма угловых моментов частиц формулой (1). Уравнение на собственные значения момента задается оператором квадрата полного углового момента (4)

$$L^2\chi(\theta, \varphi) = \lambda\chi(\theta, \varphi), \quad (10)$$

где λ – параметр уравнения, собственные значения которого предстоит вычислить, χ – волновая функция полного момента, аргументы θ и φ обозначают совокупность сферических углов радиусов-векторов системы частиц. Будем также применять обозначение указанной совокупности переменных как $\omega \equiv \theta, \varphi \equiv \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2, \dots, \theta_N, \varphi_N$.

Собственными функциями операторов L_i^2 являются сферические гармоники по сферическим координатам отдельных частиц. Векторный оператор полного момента представляет собой сумму векторов моментов частиц, поэтому решение уравнения (10) можно получить в виде разложения по произведениям сферических гармоник $Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i)$:

$$\chi(\omega) = \sum_{\sigma} c_{\sigma} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N), \quad (11)$$

где c_{σ} – коэффициенты разложения, σ обозначает совокупность квантовых чисел l, m : $\sigma \equiv \{l_1 m_1, l_2 m_2, \dots, l_N m_N\}$.

Рассмотрим действие оператора L^2 на произведение сферических гармоник

$$\left(\sum_{i=1}^N L_i^2 + \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j \right) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N). \quad (12)$$

Нам понадобятся следующие соотношения для определения действия операторов углового момента частиц, которые удобнее всего представить через циклические компоненты [13]

$$L_{\pm 1} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{l(l+1) - m(m \pm 1)}{2}} Y_{l, m \pm 1}(\theta, \varphi),$$

$$L_0 Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (13)$$

Данные соотношения можно записать также через коэффициенты Вигнера

$$L_{\mu} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{l(l+1)} C_{lm, l\mu}^{l, m+\mu} Y_{l, m+\mu}(\theta, \varphi),$$

$$\mu = 0, \pm 1. \quad (14)$$

Первая сумма операторов (12) согласно уравнению (13) приводит к умножению сферических гармоник на сумму чисел

$$\left(\sum_{i=1}^N L_i^2 \right) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N) =$$

$$= \left(\sum_{i=1}^N [l_i(l_i + 1)] \right) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N). \quad (15)$$

Вторая сумма операторов в (12) преобразует произведение сферических гармоник в сумму произведений таковых с различными числами m ; для вывода необходимых формул удобнее всего воспользоваться представлением скалярных произведений моментов в циклических координатах по формулам (13). Имеем

$$\left(\sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j \right) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N) =$$

$$= \left(\sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N (-L_{i,+1} L_{j,-1} + L_{i,0} L_{j,0} - L_{i,-1} L_{j,+1}) \right) \times$$

$$\times Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N). \quad (16)$$

Выделим в произведении сферических функций пару с индексами i и j и запишем результат

действия произведения операторов моментов частиц:

$$(-L_{i,+1} L_{j,-1} + L_{i,0} L_{j,0} - L_{i,-1} L_{j,+1}) \times$$

$$\times Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i) Y_{l_j m_j}(\theta_j, \varphi_j) = m_i m_j Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i) \times$$

$$\times Y_{l_j m_j}(\theta_j, \varphi_j) - \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i + 1)} \times$$

$$\times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j - 1)} Y_{l_i m_i + 1}(\theta_i, \varphi_i) \times$$

$$\times Y_{l_j m_j - 1}(\theta_j, \varphi_j) - \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i - 1)} \times$$

$$\times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j + 1)} Y_{l_i m_i - 1}(\theta_i, \varphi_i) \times$$

$$\times Y_{l_j m_j + 1}(\theta_j, \varphi_j). \quad (17)$$

Соединяя результаты (15) и (16), получим искомого формулу действия оператора квадрата полного кинетического момента системы частиц на произведение сферических гармоник, зависящих от сферических углов направлений радиус-векторов частиц относительно центра масс системы,

$$\left(\sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i \right)^2 \prod_{j=1}^N Y_{l_j m_j}(\omega_j) =$$

$$= \left(\sum_{i=1}^N l_i(l_i + 1) + \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N m_i m_j \right) \prod_{j=1}^N Y_{l_j m_j}(\omega_j) -$$

$$- \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i + 1)} \times$$

$$\times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j - 1)} Y_{l_i m_i + 1}(\omega_i) Y_{l_j m_j - 1}(\omega_j) \times$$

$$\times \prod_{r=1, r \neq i, j}^N Y_{l_r m_r}(\omega_r) -$$

$$- \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i - 1)} \times$$

$$\times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j + 1)} Y_{l_i m_i - 1}(\omega_i) Y_{l_j m_j + 1}(\omega_j) \times$$

$$\times \prod_{r=1, r \neq i, j}^N Y_{l_r m_r}(\omega_r). \quad (18)$$

Для вычисления коэффициентов c_{σ} в разложении (11) получим систему уравнений на основании соотношения (18), для чего умножим его слева на произведение комплексно-сопряженных сферических гармоник с другим набором индексов σ' и проинтегрируем (усредним) по сферическим углам направлений всех радиусов-векторов частиц. Далее воспользуемся соотношением ортонормировки сферических гармоник

$$\int d\omega Y_{l'm'}^*(\omega) Y_{lm}(\omega) = \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (19)$$

где $\delta_{l'l}$, $\delta_{m'm}$ – символы Кронекера. Получим алгебраическую систему уравнений относительно коэффициентов c_σ и параметра задачи λ . В матричной записи уравнение имеет вид

$$A c = \lambda c, \quad (20)$$

где вектор c имеет компоненты c_σ , а элементы эрмитовой матрицы A вычисляются по формуле

$$\begin{aligned} a_{\sigma'\sigma} = & \prod_{i=1}^N \delta_{l_i' l_i} \left\{ \left(\sum_{i=1}^N l_i(l_i + 1) + \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N m_i m_j \right) \times \right. \\ & \times \prod_{r=1}^N \delta_{m_r' m_r} - \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i + 1)} \times \\ & \times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j - 1)} \delta_{m_i' m_i + 1} \delta_{m_j' m_j - 1} \times \\ & \times \prod_{r=1, r \neq i, j}^N \delta_{m_r' m_r} - \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i - 1)} \times \\ & \times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j + 1)} \delta_{m_i' m_i - 1} \delta_{m_j' m_j + 1} \times \\ & \left. \times \prod_{r=1, r \neq i, j}^N \delta_{m_r' m_r} \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

Обсудим структуру матрицы A . Из формулы матричного элемента следует, что матрица A имеет бесконечный порядок, однако она имеет блочно-диагональный вид, причем порядки блоков конечны, что следует из наличия символов Кронекера. Стало быть, каждый блок дает конечную систему алгебраических уравнений, которые могут быть решены либо явно, либо с помощью численного метода диагонализации. Каждый блок отвечает определенному набору чисел l_i и определенной сумме чисел m_j . Тем самым, изучая структуру матричных блоков, можно найти классификацию состояний системы частиц относительно величин кинетического момента. Вычисление собственных векторов и собственных значений матричных блоков позволяет определить мультиплеты состояний с определенными значениями полного кинетического момента системы частиц.

Своеобразие решения уравнения на собственные значения полного углового момента системы частиц обнаруживается в появлении счетного множества вырожденных собственных функций углового момента даже при нулевом полном моменте. Именно эта «неоднозначность» при определении колебательных состояний молекул установлена в исследованиях авторов [1–5] при помощи методов дифференциальной геометрии. Иными словами, заданному целочисленному значению полного углового момента

системы принадлежит множество собственных функций, представляющих различные вращательные состояния системы частиц. Соответственно этому будут различаться дополнительные центробежные потенциалы «градиентного типа» (как называют их цитированные выше авторы) в последней сумме оператора кинетической энергии (9). Это важное заключение для теории вращательно-колебательных спектров многочастичных систем приводит к необходимости классифицировать состояния молекул также по индексу вращательного состояния, отвечающего номеру собственной функции полного углового момента. Получаются серии колебательных состояний в соответствии с номером вырожденного вращательного состояния, слегка сдвинутые вверх по энергии относительно друг друга.

Эта детализированная структура вращательно-колебательного спектра сложных систем существенна при рассмотрении малых многоатомных молекул и радикалов, что представляет существенный интерес в теории элементарных химических реакций и в идентификации молекулярных структур в космохимии.

Обратим внимание на то, что даже при нулевом значении полного углового момента в различных вращательных состояниях вклады в центробежную энергию от последней операторной суммы в кинетическом операторе (9) будут отличаться в соответствии с различием вырожденных решений. Чтобы убедиться в этом, приведем важные в приложениях первые функции вырожденных собственных функций (мультиполярные гармоники) при $L = 0$ конкретно для систем двух, трех и четырех частиц в центральном поле ($\omega \equiv \theta, \varphi$) –

две частицы:

$$\begin{aligned} \chi_1(\omega_1, \omega_2) &= Y_{00}(\omega_1) Y_{00}(\omega_2), \\ \chi_2(\omega_1, \omega_2) &= 3^{-1/2} (Y_{10}(\omega_1) Y_{10}(\omega_2) + \\ &+ Y_{11}(\omega_1) Y_{1-1}(\omega_2) + Y_{-1}(\omega_1) Y_{11}(\omega_2)), \\ \chi_3(\omega_1, \omega_2) &= 5^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{2a}(\omega_1) Y_{2b}(\omega_2); |a|, |b| \leq 2; \end{aligned}$$

три частицы:
(в дальнейшем для краткости записи опустим аргументы сферических функций, оставляя лишь номера аргументов):

$$\begin{aligned} \chi_1(1, 2, 3) &= Y_{00}(1) Y_{00}(2) Y_{00}(3), \\ \chi_2(1, 2, 3) &= 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1) Y_{1b}(2) Y_{00}(3), \\ \chi_3(1, 2, 3) &= 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1) Y_{00}(2) Y_{1b}(3), \\ \chi_4(1, 2, 3) &= 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1) Y_{1a}(2) Y_{1b}(3); \end{aligned}$$

из функций (2), (3) и (4) следует составить произвольные линейные комбинации в силу их ортогональности и получить три собственные функции для $L = 0$ согласно неприводимым представлениям группы перестановки трех частиц.

Аналогично получаем еще три вырожденные триполярные гармоники для $L = 0$ с другими моментами трех частиц

$$\chi_5(1,2,3) = 5^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{2a}(1)Y_{2b}(2)Y_{00}(3),$$

$$\chi_6(1,2,3) = 5^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{2a}(1)Y_{00}(2)Y_{2b}(3),$$

$$\chi_7(1,2,3) = 5^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1)Y_{2a}(2)Y_{2b}(3)$$

из функций (5), (6) и (7) образуются линейные комбинации вращательных состояний системы трех частиц, отвечающих неприводимым представлениям группы перестановок.

Четыре частицы:

$$\chi_1(1,2,3,4) = Y_{00}(1)Y_{00}(2)Y_{00}(3)Y_{00}(4),$$

$$\chi_2(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1)Y_{1b}(2)Y_{00}(3)Y_{00}(4),$$

$$\chi_3(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1)Y_{00}(2)Y_{1b}(3)Y_{00}(4),$$

$$\chi_4(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1)Y_{00}(2)Y_{00}(3)Y_{1b}(4),$$

$$\chi_5(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1)Y_{1a}(2)Y_{1b}(3)Y_{00}(4),$$

$$\chi_6(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1)Y_{1a}(2)Y_{00}(3)Y_{1b}(4),$$

$$\chi_7(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1)Y_{00}(2)Y_{1a}(3)Y_{1b}(4);$$

функции (2)–(7) образуют ортогональный базис для линейных комбинаций неприводимых представлений группы перестановок четырех частиц (4-полярных гармоник). Далее последовательно рассматривая блоки матричного уравнения (20), аналогично вычисляем в ходе диагонализации матриц коэффициенты линейных комбинаций произведений высших сферических гармоник по углам радиусов-векторов отдельных частиц, составляющие мультиполярные гармоники с более высокими квантовыми числами L .

Мы видим, что моменты частиц не равны нулю во вторых и следующих по номеру приведенных выше собственных функциях полного момента и соответственно вклады в центробежные потенциалы частиц будут различаться в разных

вырожденных вращательных состояниях системы. Стало быть, положения равновесия и потенциальные функции в различных вращательных состояниях молекулы будут слегка отличаться, и колебательные спектры образуют серии при заданных вращательных состояниях с небольшим (в микроволновом масштабе) сдвигом вверх по энергии серий в последовательности нумерации вращательных состояний. Задавая полный момент системы частиц, по функции вращательного состояния системы можно получить форму вращательного потенциала, связывая ее с угловыми моментами отдельных частиц относительно центра масс.

Вид решения уравнения Шрёдингера при наличии закона сохранения углового момента

Хотя методы дифференциальной геометрии дают алгоритм построения функции внутреннего движения, однако в физической литературе непосредственно используется закон сохранения углового момента для замкнутой системы частиц, к которой относятся сложный атом и молекулярная система. Поскольку операторы углового момента и гамильтониан системы коммутируют, то волновая функция системы удовлетворяет двум уравнениям на собственные значения: уравнению на собственные значения квадрата полного углового момента системы частиц и уравнению на собственные значения энергии системы (уравнению Шрёдингера).

$$H\psi = E\psi,$$

$$L^2\psi = \lambda\psi.$$

Для второго уравнения, как мы убедились выше, нам известно точное решение, это будут полисферические (мультиполярные) гармоники. Однако простого разделения переменных, как, например, в случае атома водорода, здесь не получается, поскольку внутренние движения системы частиц при сохранении полного момента зависят также и от изменения угловых переменных, при которых значение полного углового момента не изменяется. Стало быть, для удовлетворения двум задачам на собственные значения нужно найти такое представление решения уравнения Шрёдингера, которое также удовлетворяет уравнению для сохраняющегося углового момента системы частиц. Это возможно, если нагрузить собственные функции углового момента функциями, которые оператор углового момента обращает в нуль. Тогда такое произведение функций будет также удовлетворять уравнению Шрёдингера, из которого мы получим уравнение на собственные значения энергии системы для неизвестной функции в данном представлении решения. При этом мультиполярную

гармонику можно вынести за скобки и получить уравнение для неизвестной функции от переменных частиц, которая снабжается индексом собственных чисел мультиполярной гармоники и номером в списке счетного множества вращательных состояний с заданным угловым моментом. В общем случае систем частиц мы получаем волновую функцию в виде произведения собственных функций, отвечающих законам сохранения физических величин. Это представление согласуется с выводами исследований методами дифференциальной геометрии движения системы тел с гибкими связями [1–5].

Можно сказать, что волновая функция факторизуется в виде произведения волновой функции полного момента, которая зависит от сферических углов координат частиц относительно центра масс, и волновой функции внутренних движений, которую оператор полного момента (квадрата полного момента в уравнении Шрёдингера) обращает в нуль, что соответствует теореме [2] о нулевом угловом моменте внутреннего движения системы частиц, описание которого также требует введения угловых координат радиусов-векторов частиц. Стало быть, можно записать решение уравнения Шрёдингера для замкнутой системы частиц относительно центра масс в общем виде

$$\Psi_{Lk}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \Phi_{Lk}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \chi_{Lk}(\omega)$$

при условии на волновую функцию внутренних движений

$$\mathbf{L}\Phi_{Lk}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \mathbf{L}^2\Phi_{Lk}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = 0$$

и с учетом уравнения на собственные значения полного углового момента

$$\mathbf{L}^2\chi_{Lk}(\omega) = L(L+1)\chi_{Lk}(\omega),$$

где индекс k отмечает вращательное состояние при данном квантовом числе L (тип мультиполярной гармоники). В данном представлении многочастичной волновой функции нет разделения переменных на вращательные и внутренние координаты, поскольку система частиц не допускает аналитически ясных преобразований координат, какие возможны для простых одночастичных систем, таких как атом водорода, где возможно явное

разделение движений на вращение и радиальное внутреннее движение электрона. Причем энергия вращения любой системы с гибкими связями не является сохраняющейся величиной, поэтому не может быть проквантована, однако сохранение полного углового момента дает возможность группировки внутренних энергетических состояний системы по квантовому числу полного момента L и типу мультиполярной гармоники при данном значении момента. В связи с этим оптические переходы осуществляются между уровнями в каждой серии уровней, отвечающей числам L и k , и между уровнями серий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iwai T.* Geometry, Mechanics, and Control in Action for the Falling Cat. Lecture Notes in Mathematics V. 2289. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2021. 180 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-0688-5>.
2. *Guichardet A.* // Ann. Inst. H. Poincaré Phys. Théor. 1984. Т. 40. Р. 329.
3. *Iwai T.J.* // Math. Phys. 1987. V. 28. Р. 964.
4. *Iwai T.J.* // Ibid. 1987. V. 28. Р. 1315.
5. *Iwai T.* // Ann. Inst. H. Poincaré. 1987. Т. 47. Р. 199.
6. *Грибов Л.А.* Колебания молекул. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 544 с.
7. *Грибов Л.А., Павлючко А.И.* Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1998. 334 с.
8. *Louck J.D., Galbraith H.* // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. Р. 69.
9. *Мессия А.* Квантовая механика. М.: Наука, 1978. Т. 1.
10. *Новосадов Б.К.* Аналитическая механика атома. М.: «Книга по требованию», 2014. 322 с.
11. *Махнев А.С.* Теория колебаний и расчет молекулярных постоянных в различных координатных представлениях. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. 2010. Иваново. ИГХТУ.
12. *Зоммерфельд А.* Механика / Пер. с нем. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
13. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.14; 535.342; 539.196

О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛОВ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АСИМПТОТИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ КРЫЛЬЕВ ЛИНИЙ¹

© 2024 г. О. Б. Родимова

Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева Сибирского отделения РАН, Томск, Россия
e-mail: rod@iao.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Описано получение формул для коэффициента поглощения в асимптотической теории крыльев линий (АТКЛ) в спектральных интервалах, удаленных от центров сильных линий. Разделение на квантовую и классическую задачи происходит с применением метода полуклассического представления. Классический потенциал, описывающий движение центров масс молекул, входит также в определение второго вириального коэффициента. Показано, что температурная зависимость второго вириального коэффициента определяет через классический потенциал температурную зависимость коэффициента поглощения. Отмечено, что параметры квантового потенциала межмолекулярного взаимодействия (ММВ), подгоняемые для соответствия экспериментальным данным по поглощению, аппроксимируют разность квантовых энергий взаимодействия сталкивающихся молекул, находящихся в разных колебательных состояниях. Проанализированы квантово-механические расчеты разностей таких энергий для систем CO–Ar, CO₂–Ar, CO₂–He. Сравнение результатов с аппроксимациями, полученными при расчете коэффициентов поглощения, показывает, что формы кривых в зависимости от расстояния между центрами масс воспроизводятся, отличаясь лишь на постоянные. Таким образом, параметры потенциалов, используемые в АТКЛ, согласуются с термодинамическими данными (классический потенциал) и с квантово-механическими расчетами потенциальных поверхностей (квантовый потенциал), что подтверждает их физический смысл.

Ключевые слова: континуум, потенциал ММВ, крылья спектральных линий, коэффициент поглощения, второй вириальный коэффициент, поверхности потенциальной энергии

DOI: 10.31857/S0044453724050061, EDN: PKAYKU

ВВЕДЕНИЕ

Континуальным поглощением называют, как правило, поглощение, существующее между полосами поглощения молекул, не имеющее выраженной спектральной структуры. Наиболее широко известно континуальное поглощение водяным паром в области 8–12 микрон, играющее большую роль в радиационном балансе земной атмосферы. Количество работ, посвященных измерениям и расчетам континуального поглощения, насчитывает многие десятки наименований и продолжает расти. В [1] приведен ряд основных ссылок, характеризующих развитие экспериментальных и теоретических исследований этого феномена за более чем 100 лет его существования.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию континуального поглощения, вопрос о его природе до сих пор является дискуссионным. В числе гипотез относительно теоретического описания континуального поглощения водяного пара стоят упоминания гипотезы о димерах водяного пара, о крыльях сильных линий вращательной полосы H₂O и об индуцированном поглощении. Проблема выбора между этими гипотезами до недавнего времени упиралась в отсутствие измерений континуального поглощения в контролируемых условиях с необходимой точностью. Эта проблема уже казалась близкой к своему решению, если бы не различие почти на порядок между результатами измерений, проведенных на разных экспериментальных установках [2]. Что же касается теоретических работ, то в течение длительного времени сторонники той или иной точки зрения старались объяснить закономерности

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

континуального поглощения, оставаясь в рамках принятой гипотезы. В последнее время стало превалять мнение, что все упомянутые механизмы могут играть свою роль в поглощении, и вопрос сместился к оценке величины их относительного вклада.

Напомним, какие физические предпосылки лежат в основе упомянутых гипотез. Отметим прежде всего, что по оценкам [3], по крайней мере в интервале $0-1150\text{ см}^{-1}$ спектра H_2O , индуцированное столкновениями поглощение пренебрежимо. Предположение о роли димеров в поглощении ведет начало с работы [4], в которой температурная зависимость поглощения H_2O в области $600-1000\text{ см}^{-1}$ объяснялась наличием водородных связей в водяном паре из-за наличия жидкой воды. Наличие димерной составляющей в экспериментальном континуальном поглощении H_2O в близкой ИК-области спектра обсуждалось в [5]. Новый импульс оценке димерного поглощения дали работы, развивающие статистический подход к разбиению парных состояний в фазовом пространстве многоатомных молекул [6, 7], основанные на идеях работы [8]. Это привело к многочисленным расчетам доли стабильных и квазисвязанных димеров в континуальном поглощении H_2O [9, 10]. При этом выяснилось, что вклад стабильных и квазисвязанных димеров в континуальное поглощение H_2O недостаточен для объяснения экспериментального поглощения, так что для понимания могут быть важны крылья линий мономера, причем как далекие, так и более близкие к центру линии [2, 11, 12].

Гипотеза о природе континуума как о суммарном эффекте далеких крыльев сильных спектральных линий мономера была высказана в [13] и долгое время являлась единственной физически обоснованной гипотезой. Однако в 60-е годы стало ясно, что расчеты континуума с использованием общепринятого контура Лорентца не обеспечивают нужного согласия с экспериментом.

Теория контура спектральных линий была сформулирована достаточно давно, см., например, [13–15]. Основным приближением, позволяющим получить относительно простые и хорошо интерпретируемые выражения, было резонансное приближение, то есть рассмотрение контура на частотах, не слишком удаленных от центров линий. Применение этих результатов в разных разделах физики было настолько успешным, что вопрос о границах применимости резонансного приближения, приводящего к контуру Лорентца, не казался актуальным. Однако при рассмотрении континуума такой вопрос возник, и первой естественной попыткой его разрешения стало предположение, что контур в крыльях линий отличен от Лорентцевского. Наиболее известны два подхода к расчетам в этом направлении. Это квазистатическая теория

крыльев линий [16, 17], являющаяся развитием работ [18] и объявляющая координаты центров масс сталкивающихся молекул параметрами. Эти работы чаще всего цитируются при рассмотрении роли далеких крыльев в континуальном поглощении. Менее известна работа [19], в которой были проведены расчеты поглощения в интервале $8-12\text{ мкм}$ H_2O и в крыле полосы 4.3 мкм CO_2 и названы основные факторы, влияющие на поглощение в крыльях полос ИК-спектров газов. Представления о них, сначала, может быть, интуитивные, оформились позднее в стройную теорию, известную как асимптотическая теория крыльев линий (АТКЛ) и изложенную в монографиях [20–22]. Стоит отметить, что название теории появилось, когда основным ее применением было описание именно далеких крыльев линий. В своем настоящем виде она охватывает гораздо более широкий круг явлений. Одним из основных результатов теории было получение кинетического уравнения для произвольных смещенных частот [20–23], что стало возможным при использовании идей Фано [24], Цванцига [25] и метода полуклассического представления [26]. При переходе к асимптотическому случаю малых смещенных это уравнение преобразуется в уравнение, приводящее к Лорентцевскому контуру. Контур из уравнения в асимптотическом случае больших смещенных частот имеет вид, являющийся специфическим для далеких крыльев линий. Анализ процессов поглощения в этих двух асимптотических случаях показывает, что они различаются физически и не сводимы один к другому, см., например, их описание в [1]. Это позволяет говорить о разных разделах спектроскопии – о поглощении при малых и больших смещенных частотах. Если первый раздел разработан очень детально – в сущности, до недавнего времени все работы представляли собой его применения, то второй раздел еще ждет своих подробных исследований.

Подчеркнем некоторые важные моменты, относящиеся к поглощению при больших смещенных частотах. Если при малых смещенных частотах взаимодействие между молекулами при столкновении практически мгновенно, то есть важен лишь сам факт его наличия, прерывающего излучение, то при больших смещенных частотах необходимо гораздо более детальное его описание. В далеких крыльях линий именно потенциал межмолекулярного взаимодействия является физической величиной, определяющей спектральное и температурное поведение коэффициента поглощения. Расчет потенциала межмолекулярного взаимодействия (ММВ) представляет собой отдельную сложную физическую задачу, решение которой *ab initio* доступно сейчас далеко не для всех пар сталкивающихся молекул. Проблема согласования потенциалов ММВ, полученных при описании различных физических свойств, также, в общем, не является

решенной [27–30]. Метод полуклассического представления, используемый в асимптотическом варианте теории крыльев линий, позволяет рассмотреть отдельные черты потенциала ММВ, характерные для проблемы поглощения.

В рамках метода полуклассического представления часть координат полностью квантовой задачи объявляется классической, для оставшихся решается квантовая задача, и обе подсистемы не являются независимыми. В настоящем варианте АТКЛ классической подсистемой являются центры масс молекул. Потенциал, управляющий движением центров масс, естественно назвать классическим. Потенциал в задаче о квантовой подсистеме является обычным квантовым потенциалом ММВ. Классический потенциал из-за связи квантовой и классической подсистем представляет собой определенным образом усредненный квантовый потенциал. Оба потенциала описываются достаточно сложными выражениями, которые ранее не представлялось возможным рассчитать квантово-механически, тем более такой расчет относился бы к области физики, далекой от проблемы поглощения. Поэтому с самого начала в АТКЛ прибегли к их параметрическому заданию, и значения параметров фиксировались, исходя из совпадения рассчитанных значений коэффициентов поглощения с экспериментальными. Это дало повод авторам некоторых работ объявить эти параметры просто подгоночными и не имеющими физического смысла, сводя тем самым всю АТКЛ чисто к вычислительной процедуре, не имеющей предсказательной силы [31, 32].

Между тем, выражения, объявляемые параметрами, демонстрируют их зависимость от величин, имеющих непосредственный физический смысл. То есть фактически надо показать, что потенциалы ММВ, получаемые в результате подгонки, коррелируют с аналогичными потенциалами ММВ, используемыми в других разделах физики. Наиболее просто дело обстоит с классическим потенциалом. Можно показать, что при применении метода полуклассического представления в задаче расчета второго вириального коэффициента получаемый классический потенциал оказывается тождественным с потенциалом, фигурирующим в определении коэффициента поглощения. Поэтому можно использовать потенциал, полученный из измерений второго вириального коэффициента, в расчете коэффициента поглощения, подтверждая тем самым общность классических потенциалов, фигурирующих в термодинамических измерениях и в теории излучения [33].

Ситуация с квантовым потенциалом, описывающим эволюцию в квантовой подсистеме, оказывается более сложной. В выражение для коэффициента поглощения входит не сам квантовый потенциал, а разность энергий взаимодействия

сталкивающихся молекул, находящихся в разных межмолекулярных колебательных состояниях. Энергии взаимодействия молекул в разных межмолекулярных колебательных состояниях до недавнего времени в литературе отсутствовали. Такие данные появились в последнее время для достаточно простых систем, например, для двухатомных молекул, взаимодействующих с благородными газами, причем для целей сравнения необходимы были также измерения поглощения, попадающие в соответствующие спектральные интервалы. Сравнения такого рода оказались возможны для системы СО–Аг [34], которые были использованы в [35] для проверки параметров, аппроксимирующих разность энергий взаимодействия при расчете поглощения СО–Аг в крыле полосы 1–0 СО. Данные расчетов СО₂–Не [36] и СО₂–Аг [37] позволяют произвести дополнительные сравнения. Хотя эти сравнения можно назвать лишь приблизительными, уже сейчас ясно, что параметры, относящиеся к квантовому потенциалу и получаемые при обработке данных по поглощению в крыльях полос, качественно согласуются с данными квантово-механических расчетов потенциальных поверхностей взаимодействующих молекул. Это подтверждает физический смысл параметров потенциалов в АТКЛ.

В первом разделе статьи приведены основные формулы для расчета коэффициента поглощения в АТКЛ. Второй раздел содержит сравнение разностей потенциальных энергий взаимодействия СО–Аг, когда молекула СО находится в основном и возбужденном колебательных состояниях, полученных в расчете коэффициента поглощения в крыле полосы 1–0 СО и в квантово-механическом расчете потенциальных поверхностей. Третий раздел относится к системам СО₂–Не и СО₂–Аг и к коэффициенту поглощения в крыле полосы 4.3 мкм СО₂. Вид разностей потенциалов в зависимости от расстояния между центрами масс молекул, полученный при подгонке коэффициентов поглощения и имеющийся в квантово-механических расчетах оказываются качественно совпадающим.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ В КРЫЛЬЯХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ СОГЛАСНО АТКЛ

В АТКЛ получено кинетическое уравнение для произвольных смещенных частот [21–23], см. также [1, 38]. Введем основные обозначения. Гамильтониан системы, взаимодействующей с полем, имеет вид

$$H = H_1 + H_2 + H_3 + U. \quad (1)$$

Здесь H_1 – гамильтониан молекулы, взаимодействующей с полем (динамическая подсистема), H_2 – гамильтониан внутримолекулярного движения буферных молекул, H_3 – оператор кинетической энергии центров масс молекул,

$H_2 + H_3$ – гамильтониан диссипативной подсистемы, U – межмолекулярное взаимодействие (взаимодействие между динамической и диссипативной подсистемами). Оператор эволюции полной квантовой системы (1) представляется в виде произведения операторов согласно физическому разделению подсистем

$$S = BCG, \quad (2)$$

где оператор B описывает динамику классической подсистемы с классическим потенциалом $V(q)$, оператор C – динамику внутримолекулярных (квантовых) степеней свободы при условии, что центры масс перемещаются по классическим траекториям,

$$i\hbar \partial C / \partial t = (H_1(x_1) + H_2(x_2) + U(x, q(t)))C, \quad (3)$$

$U(x, q(t))$ – квантовый потенциал ММВ.

Оператор G корректирует разделение переменных. Далее считается, что он близок к единице.

Введение полуклассического представления позволяет значительно упростить кинетическое уравнение, которое может быть приведено к виду:

$$i(\omega - \omega_{nm})Q_{nm} + D_{nm}(\rho_1)_m = (\hat{X}Q)_{nm} + (\omega - \omega_{nm})^2(\hat{Y}Q)_{nm}, \quad (4)$$

где

$$\hat{X}Q = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \left(Tr_2 C \left[\frac{\partial U}{\partial t}, \rho_2 Q \right] C^{-1} \right)_{av}, \quad (5)$$

$$\hat{Y}Q = \int_0^\infty dt e^{i\omega t} (Tr_2 C \rho_2 Q C^{-1})_{av}. \quad (6)$$

В (2)–(4) D – оператор дипольного момента, ρ_i , Tr_i – матрица плотности и след H_i , $\omega_{nm} = (W_n^{(1)} - W_{n'}^{(1)}) / \hbar$, $W_n^{(1)}$ – собственные значения H_1 , $\rho_n^{(1)} \equiv \langle n | \rho^{(1)} | n \rangle$, $\rho^{(1)}$ – гиббсовская матрица плотности активной молекулы.

$$Q(t) = Tr_{23} e^{\frac{t}{i\hbar} \hat{L}} \rho D, \quad (7)$$

\hat{L} – оператор Лиувилля, соответствующий гамильтониану (1). Коэффициент поглощения выражается через функцию корреляции дипольного момента, для вычисления последней надо знать как раз оператор Q . Выражение для коэффициента поглощения в крыльях линий появляется из (4) при переходе к асимптотическому случаю «большие смещенные частоты», который определяется условием

$$\Delta\omega_{nm'} \equiv |\omega - \omega_{nm'}| \gg \gamma, \quad (8)$$

γ – полуширина линии. Интеграл по времени оценивается асимптотически. Коэффициент поглощения принимает вид

$$\begin{aligned} \kappa(\omega) = \sum_{nm'} |D_{nm'}|^2 \rho_{n'}^{(1)} \sum_{\alpha'} \rho_{\alpha'}^{(2)} \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{n_1 n_2 \alpha} \times \\ \times \left[\frac{2\pi}{\left| \frac{d\omega_{n_1 n_2 \alpha'}}{dt} \right|_{t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}}} \times \right. \\ \left. \times \left| \left\langle n\alpha \left| \chi_{n_1 \alpha'}(t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}) \right\rangle \left\langle \chi_{n_2 \alpha'}(t_{n_1 n_2 \alpha'}^{(\sigma)}) \right| n'\alpha \right\rangle \right|^2 \right]_{st} \times \\ \times \left| \frac{D_{n_1 n_2}}{D_{nm'}} \frac{\rho_{n_2}^{(1)}}{\rho_{n'}^{(1)}} \frac{\omega - \omega_{nm'}}{\omega - \omega_{n_1 n_2}} \right|^2 \end{aligned} \quad (9)$$

где \sum_{σ} – сумма по стационарным точкам, функции $\chi_{n\alpha}$ – собственные функции гамильтониана в (3). Уравнение для стационарной точки имеет вид

$$\omega - \omega_{n_1 n_2} = \omega_{n_1 n_2 \alpha'}(t), \quad (10)$$

и его корень обозначен через $t_{n_1 n_2 \alpha'}$.

Дальнейшие упрощения предполагают параметризацию классического и квантового потенциалов ММВ. О классическом потенциале $V(q)$ уже шла речь во Введении. Рассмотрим квантовый потенциал. Используем аппроксимацию $\omega_{jvj'v'\alpha} = C_{jvj'v'\alpha} / r^a$ с постоянными $C_{jvj'v'\alpha}$ и a . Тогда

$$r_{jvj'v'\alpha} = \left(\frac{C_{jvj'v'\alpha}}{\omega - \omega_{jj'}} \right)^{1/a}, \quad (11)$$

и в (9) появится функция

$$F(r') = \frac{1}{r'} \int_0^{r'} \frac{e^{-\frac{V(r)}{k\Theta}} r dr}{\sqrt{r'^2 - r^2}}, \quad (12)$$

где Θ – температура. Далее все постоянные $C > 0$ полагаются одинаковыми, оставшаяся сумма в (9) заменяется постоянной \bar{D} . В результате коэффициент поглощения принимает вид, который неоднократно появлялся в расчетах по АТКЛ

$$\kappa_{a_n}^W(\omega) = D_{a_j} \frac{1}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a_n} r_{a_n}} \times$$

$$\times \int_0^{r_{a_n}} \frac{e^{-V(r,T)/kT}}{\sqrt{r_{a_n}^2 - r^2}} r dr =$$

$$= D_{a_n} \frac{1}{|\omega - \omega_{jj'}|^{1+3/a_n}} F(r_{a_n}),$$
(13)

где

$$r_{a_n} = C_{a_n} / |\omega - \omega_{jj'}|^{1/a_n} \quad (14)$$

Параметры a_n в (14) вместо a в (11) отражают факт, что одного одночлена в рассматриваемом интервале расстояний (частот) может оказаться недостаточно для аппроксимации разностей энергий, и понадобятся несколько одночленов, переходящих один в другой по мере изменения расстояния. Так, собственные значения задачи (1) имеют вид

$$E_{na}(t) = E_n^{(1)} + E_\alpha^{(2)} + \tilde{E}_{n\alpha}(t). \quad (15)$$

В нашем случае индексы n_1, n_2 относятся к различным колебательно-вращательным состояниям поглощающей свет молекулы. Выражение (10) теперь представляет собой искомую разность энергий

$$\omega_{n_1 n_2 \alpha} = (1 / i\hbar)(\tilde{E}_{n_1 \alpha} - \tilde{E}_{n_2 \alpha}), \quad (16)$$

которая и подлежит аппроксимации. Аппроксимация набором одночленов с обратной зависимостью от расстояния выбрана отчасти по аналогии с мультипольным разложением, которое выражает общую тенденцию уменьшения энергии с расстоянием.

Это вряд ли является ограничением — в принципе могут быть использованы и другие зависимости от расстояния.

Как отмечалось выше, классический потенциал $V(r, T)$ в функции $F(r)$ описывает движение центров масс взаимодействующих молекул. Это движение в центральном поле эквивалентно одномерному движению с эффективным потенциалом, содержащим центробежную энергию. Обычно в качестве $V(r, T)$ использовался потенциал Леннарда-Джонса с параметрами, описывающими температурную зависимость второго вириального коэффициента.

Введенная параметризация квантового и классического потенциалов успешно использовалась для интерпретации результатов измерений в крыльях полос основных атмосферных газов, выявляя при этом тенденции изменения значений получаемых параметров. В качестве примера в таблице 1 приведены значения параметров контура C_a, D_a , относящихся к разности квантовых энергий.

Мы не будем обсуждать взаимосвязь параметров классического потенциала из измерений поглощения и второго вириального коэффициента, которая достаточно очевидна и была продемонстрирована в ряде работ, посвященных расчету поглощения в рамках АТКЛ, см., например, [35, 39, 40]. Менее очевиден физический смысл параметров, аппроксимирующих разность энергий взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях. Такого сорта энергии естественно искать в квантово-механических расчетах поверхностной потенциальной энергии (ППЭ). Трудность заключается в том, что подавляющее большинство расчетов ППЭ относятся к случаю, когда взаимодействующие молекулы находятся в основных состояниях. В последнее время стали появляться расчеты с возбужденными состояниями для сравнительно простых систем, например «линейная молекула — атом инертного газа». Возможность сравнения

Таблица 1. Параметры контура в крыльях различных полос CO_2

полоса	$\Delta\omega$ параметры переход	1-2см ⁻¹		2-3см ⁻¹		4-7см ⁻¹		9-20см ⁻¹		>20см ⁻¹	
		C_4	D_4	C_5	D_5	C_8	D_8	C_{16}	D_{16}	C_{20}	D_{20}
15 мкм (800 см ⁻¹)	$(1, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_2} (0, 1^1, 0)$			6.5	0.0005	7.6	$6.65 \cdot 10^{-6}$				
4.3 мкм (2400 см ⁻¹)	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_3} (0, 0^0, 1)$			6.591	0.1847	6.722	0.0135	5.0368	0.0067		
2.7 мкм (3800 см ⁻¹)	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{\nu_1 + \nu_3} (1, 0^0, 1)$					6.722	0.02	5.0369	0.02	4.88	0.001
1.4 мкм (7000 см ⁻¹)	$(0, 0^0, 0) \xrightarrow{3\nu_3} (0, 0^0, 3)$	5.0	0.18	6.5487	0.09	6.722	0.028	5.0369	0.055		
1.2195 мкм (8200 см ⁻¹)	$(0, 0^0, 0, 1) \xrightarrow{\nu_1 + 2\nu_3} (1, 0^0, 3, 1)$	5.0	0.18	6.5487	0.07	6.722	0.028				
1.2 мкм (8300 см ⁻¹)	$(0, 0^0, 0, 1) \xrightarrow{\nu_1 + 3\nu_3} (1, 0^0, 3, 2)$	5.0	0.18	6.5487	0.07	6.722	0.028				
1.0508 мкм (9500 см ⁻¹)	$(0, 0^0, 0, 1) \xrightarrow{\nu_2 + 3\nu_3} (2, 0^0, 3, 2)$	5.0	0.18	6.5487	0.07	6.722	0.028				
0.8698 мкм (11500 см ⁻¹)	$(0, 0^0, 0, 1) \xrightarrow{5\nu_3} (0, 0^0, 5, 1)$	5.0	0.18	6.5487	0.07	6.722	0.028				

появляется, когда для взаимодействующей пары имеются измерения коэффициента поглощения в соответствующей области частот. Ниже рассмотрены с этой точки зрения пары CO–Ar, CO₂–Ar и CO₂–He.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМЕ CO–Ar

Данные о спектрах комплекса CO–Ar позволили установить, что он имеет T-форму. Межмолекулярные колебания комплекса как целого мало влияют на внутримолекулярные колебания CO. Поэтому для описания комплекса используют следующие координаты: расстояние R между центром масс CO и атомом Ar и углы Эйлера, определяющие ориентацию молекулы CO относительно системы координат, фиксированной в пространстве либо на димере. В последнем случае при фиксированном расстоянии r_{CO} для описания ППЭ достаточно двух координат R и θ . Первые *ab initio* ППЭ были двумерны. В [41] была получена первая теоретическая трехмерная поверхность, включающая зависимость от колебаний CO. Более точный *ab initio* расчет был выполнен в [42]. Наконец в [43] трехмерная потенциальная поверхность CO–Ar была определена подгонкой ко всем известным спектроскопическим данным.

Коэффициент поглощения в области полосы 1–0 CO–Ar был измерен в [44]. В [35] согласно стандартной процедуре АТКЛ были найдены параметры классического потенциала, описывающие температурное поведение второго вириального коэффициента, и параметры двух одночленов, аппроксимирующие разность межмолекулярных энергий взаимодействия ($E(\text{CO}(v=0)\text{--Ar}) - E(\text{CO}(v=1)\text{--Ar})$). Различие между ними обусловлено тем, что молекула CO в них находится в разных колебательных состояниях. Необходимые для сравнения разности энергий приведены в [41] на рис. 2. Этот рисунок был использован в [35], чтобы получить упомянутые разности в зависимости от R для нескольких углов θ (рис. 5 в [35]). Глядя на рис. 1 (рис. 5 в [35]), видим, что точность оцифровки невелика, так что речь может идти только о качественном сравнении. Это сравнение представлено на рис. 2 (рис. 6 в [35]) и показывает их качественное согласие на расстояниях, отвечающих отталкиванию молекулы CO и атома Ar.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМЕ CO₂–Ar [45]

Данные по поглощению в смеси CO₂–Ar в крыле полосы 4.3 мкм CO₂ при температурах 293–765 К были получены в [46]. Эти данные были рассмотрены в рамках АТКЛ [47] с получением

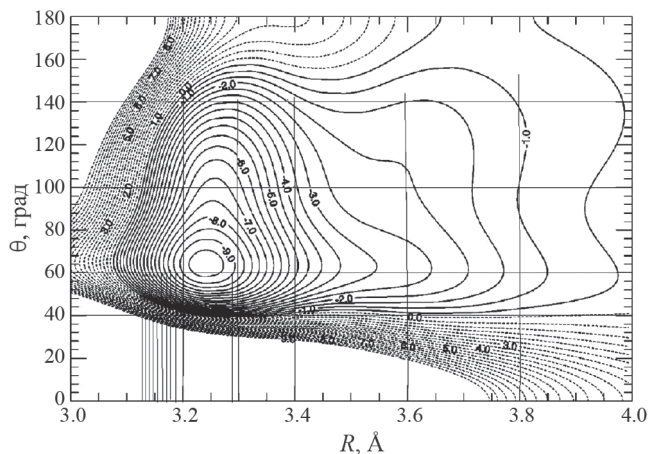


Рис. 1. Разности энергий между поверхностями потенциальной энергии ($E(\text{CO}(v=0)\text{--Ar}) - E(\text{CO}(v=1)\text{--Ar})$). Энергии в см^{-1} .

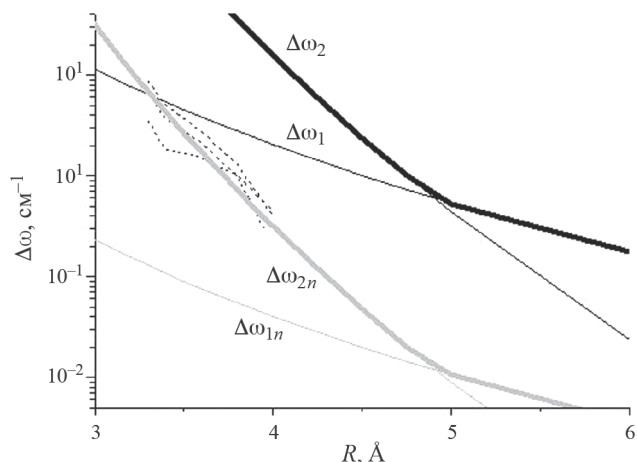


Рис. 2. Разности энергий взаимодействия [$E(\text{CO}(v=0)\text{--Ar}) - E(\text{CO}(v=1)\text{--Ar})$]. Пунктирные кривые – разности энергий между поверхностями потенциальной энергии (рис. 1) для углов $\theta = 60, 100, 140^\circ$; кривые $\Delta\omega_1$ (a_1, C_1) и $\Delta\omega_2$ (a_2, C_2) из АТКЛ – отвечают расстояниям между центрами масс, большим и меньшим 5Å , соответственно; кривые $\Delta\omega_{1n}$, $\Delta\omega_{2n}$ получены умножением кривых $\Delta\omega_1$, $\Delta\omega_2$ на постоянный множитель 0.02.

параметров классического потенциала для температур эксперимента. Разность квантовых энергий взаимодействия в области контура CO₂ от 0 до 200 см^{-1} аппроксимировалась с помощью трех одночленов $\kappa_4, \kappa_{13}, \kappa_{15}$.

ППЭ комплекса CO₂–Ar с учетом возбужденных колебаний CO₂ найдены в [37]. Разности энергий, необходимые для сравнения, представлены на рис. 3 (рис. 1 в [37]). Рисунок был использован, чтобы получить эти разности в зависимости от

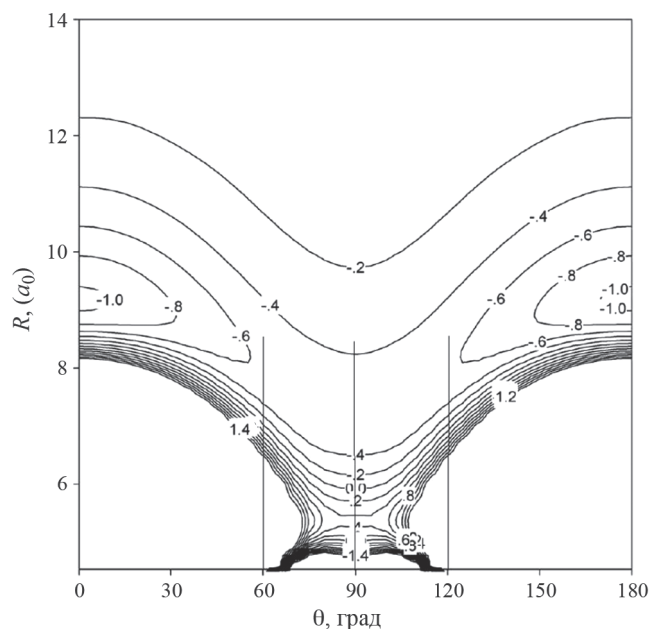


Рис. 3. Разность (в см^{-1}) между двумя усредненными межмолекулярными ППЭ $\text{CO}_2\text{-Ar}$ для основного и возбужденного состояний CO_2 . Расстояние между контурными линиями 0.2 см^{-1} , $a_0 = 0.5291 \times 10^{-8} \text{ см}$.

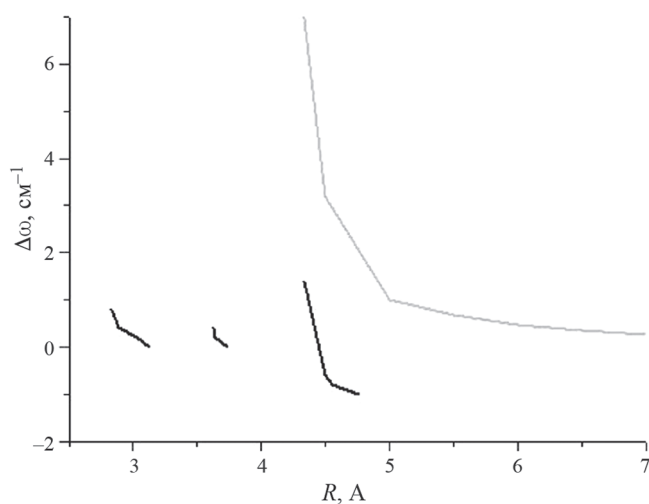


Рис. 4. Разности энергий взаимодействия $[\Delta\omega = E(\text{CO}_2(v=0)\text{-Ar}) - E(\text{CO}_2(v=1)\text{-Ar})]$. Серая кривая – полученная из подгонки коэффициентов поглощения, посчитанных по АТКЛ, к экспериментальным значениям, черные кривые – разности квантово-механических энергий взаимодействия, для углов $\theta = 60, 90, 120^\circ$.

расстояния R между атомом Ar и центром масс CO_2 для нескольких углов θ .

Показанные на рис. 4 разности энергий взаимодействия обнаруживают при сравнении

характерный переход между участками с разной зависимостью от расстояния. Как и в случае CO-Ar , умножение полученных по АТКЛ значений на постоянные приводит оба варианта разностей к качественному согласию.

КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CO}_2\text{-He}$ [45]

Коэффициент поглощения в микроокнах полосы 4.3 мкм CO_2 при уширении гелием согласно идеям АТКЛ рассматривался в [48,49] на основе экспериментальных данных [50]. Параметры классического потенциала Леннарда-Джонса $\text{CO}_2\text{-He}$ находились с помощью комбинационных формул для смесей газов. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяли в полной мере исследовать поведение коэффициента поглощения в далеких крыльях, только частично характеризую его вблизи канта. Это стало возможным при появлении работ [51,52], где коэффициент поглощения был измерен вплоть до частот 2500 см^{-1} . Данные о втором вириальном коэффициенте [53] позволили уточнить параметры классического потенциала: $\epsilon/k = 40 \text{ К}$, $\sigma = 3.5 \text{ \AA}$. Параметры одночленов, представляющих контур, имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} a_1 = 4.0, C_{a_1} = 5.0, D_{a_1} = 0.002; a_2 = 5.0, \\ C_{a_2} = 4.7, D_{a_2} = 0.15, a_3 = 5.0, C_{a_3} = 4.6, \\ D_{a_3} = 0.05, a_4 = 10.0, C_{a_4} = 4.5, D_{a_4} = 0.0025, \\ a_5 = 10.0, C_{a_5} = 5.0, D_{a_5} = 0.00025. \end{aligned} \quad (17)$$

Данные расчета коэффициента поглощения с параметрами (17) представлены на рис. 5 в сравнении с экспериментом.

Интересующие нас ППЭ системы $\text{CO}_2\text{-He}$ можно найти в [36], рис. 2. Эти данные воспроизведены на рис. 6,7 вместе с указанием сечений поверхности, взятых для определения разностей энергий взаимодействия.

Как и в предыдущих случаях, разности энергий взаимодействия, будучи домноженными на постоянную, показывают качественное согласие с величинами, полученными из анализа коэффициентов поглощения при больших смещенных частотах. Как отмечалось в [35], такая процедура не противоречит определению коэффициента поглощения (13), т. к. параметры D_{a_i} являются сложными функциями расстояния. Так, в данном случае поглощение определяется разностями энергий взаимодействия, имеющими место в интервале $5.5\text{--}7 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выражение для коэффициента поглощения в асимптотической теории крыльев линий

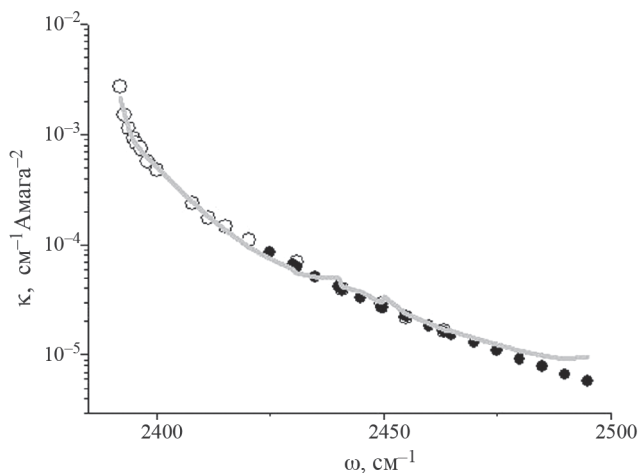


Рис. 5. Коэффициент поглощения CO_2 при уширении гелием. Экспериментальные данные: открытые кружки [52], черные кружки [53], серая кривая – расчет по АТКЛ.

включает классический и квантовый потенциалы взаимодействия, согласно первоначальному отнесению переменных. Их физический смысл однозначен – классический потенциал управляет движением центра масс, квантовый – относится к взаимодействию двух молекул, причем классический потенциал, согласно методу полуклассического представления, есть определенным образом усредненный квантовый потенциал. Очевидно, что квантово-механический расчет этих потенциалов – по сей день очень трудоемкая задача. Поэтому с самого начала в АТКЛ прибегли к их параметрическому заданию. Хотя выражения для параметров содержат конкретные физические величины, но «их величины не могли быть проверены по каким-либо другим физическим источникам, поэтому физическая адекватность той или иной модели оставалась под вопросом» [31].

В качестве классического потенциала V_{cl} используется, как правило, потенциал Леннарда-Джонса. В рамках полуклассического представления потенциал, входящий в определение второго вириального коэффициента, есть также потенциал, управляющий движением центра масс взаимодействующих молекул. Поэтому естественно в качестве параметров классического потенциала взять параметры ϵ , σ потенциала, воспроизводящего температурную зависимость второго вириального коэффициента. Эти параметры, согласно происхождению V_{cl} , зависят от температуры, и температурное поведение коэффициента поглощения определяется этой зависимостью. Расчеты коэффициентов поглощения, выполненные, например, для систем CO-He [35], H_2O [1], согласуются с экспериментом. Таким

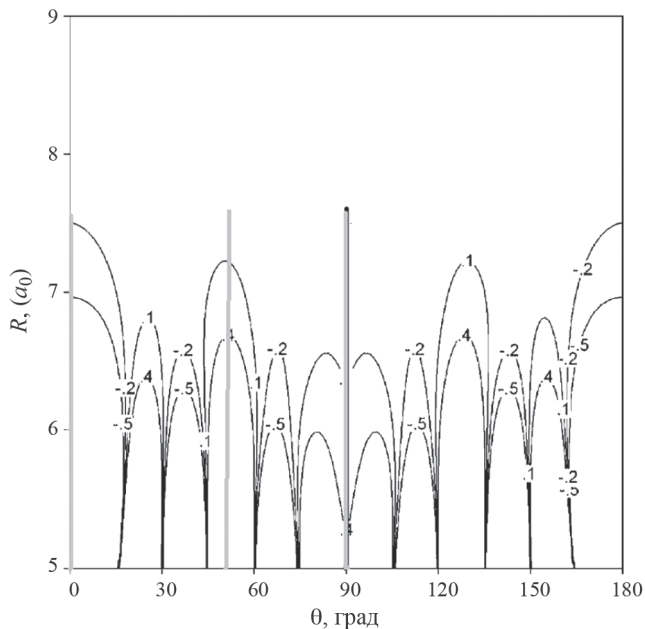


Рис. 6. Разность (в см^{-1}) между двумя усредненными межмолекулярными ППЭ $\text{CO}_2\text{-He}$ для основного и возбужденного состояний CO_2 . Расстояние между контурными линиями 0.3 см^{-1} .

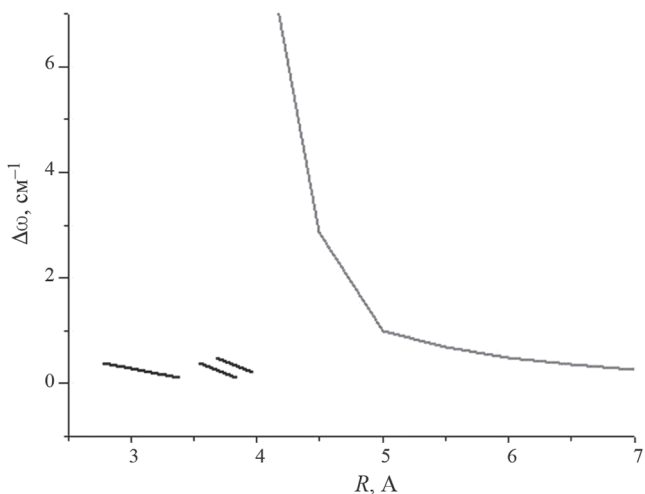


Рис. 7. Разности энергий взаимодействия [$\Delta\omega = E(\text{CO}_2(v=0)\text{-He}) - E(\text{CO}_2(v=1)\text{-He})$]. Серая кривая – полученная из подгонки коэффициентов поглощения, посчитанных по АТКЛ, к экспериментальным значениям, черные кривые – разности квантово-механических энергий взаимодействия, для углов $\theta = 0, 52, 90^\circ$.

образом, физический смысл используемых нами параметров классического потенциала подтверждается их связью с параметрами потенциала, фигурирующего в другом, чем взаимодействие излучения с веществом, разделе физики.

Сравнение разностей энергий взаимодействия молекул, находящихся в разных колебательных состояниях, вычисленных квантово-механически, и полученных в результате подгонки к экспериментальным коэффициентам поглощения, обнаруживает их качественное согласие. При этом следует учесть, что результаты квантово-механических расчетов брались с опубликованных графиков, так что являются очень приближительными. Тем не менее, характер поведения этих разностей с расстоянием выявляется при сравнении совершенно отчетливо. Так что параметры, полученные из подгонки, оказываются непосредственно связаны с величинами, появляющимися в области физики, иной, чем нерезонансное поглощение. По нашему мнению, это подтверждает физический смысл параметров АТКЛ.

Таким образом, параметры в АТКЛ, относящиеся к классическому и квантовому потенциалам межмолекулярного взаимодействия и характеризующие поглощение света в крыльях полос, обнаруживают связь с независимо измеренными термодинамическими величинами и с квантово-химическими расчетами многоэлектронных систем. Более того, значения параметров, получаемых из данных по поглощению в крыльях полос в ИК-области спектра и относящихся к разностям соответствующих квантовых потенциалов, могли бы служить дополнительным источником знаний о поведении потенциальных поверхностей на малых расстояниях взаимодействия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bogdanova Ju., Rodimova O.B.* // Int. J. Quant. Chem. 2012. V. 112. № 17. P. 2924.
2. *Shine K.P., Campargue A., Mondelain D. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 193.
3. *Leforestier C., Tipping R.H., Ma Q.* // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 16. P. 164302.
4. *Varanasi P., Chou S., Penner S.S.* // JQSRT 1968. V. 8. P. 1537.
5. *Ptashnik I.V.* // JQSRT 2008. V. 109. P. 831.
6. *Vigasin A.A.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 17. № 1. P. 85.
7. *Ptashnik I.V., Shine K.P., Vigasin A.A.* // JQSRT 2011. V. 112. P. 1286.
8. *Stogryn D.E., Hirshfelder J.O.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 6. P. 1531.
9. *Lokshtanov S.E., Ivanov S.V., Vigasin A.A.* // J. Mol. Struct. 2005. V. 742. P. 31.
10. *Chistikov D.N., Finenko A.A., Lokshtanov S.E. et al.* // J. Chem. Phys. 2018. V. 149. № 19. P. 194304.
11. *Tretyakov M.Y., Serov E.A., Odintsova T.A.* // Radio-phys. Quantum Electron. 2012. V. 54. № 10. P. 700.
12. *Leforestier C.* // J. Chem. Phys. 2014. V. 140. № 7. P. 074106.
13. *Elsasser W.M.* // Astrophys. J. 1938. V. 87. № 5. P. 497.
14. *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1949. V. 76. № 5. P. 647.
15. *Van Vleck J.H., Huber D.L.* // Rev. Mod. Phys. 1977. V. 49. № 4. P. 939.
16. *Ma Q., Tipping R.H.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 9. P. 6290.
17. *Ma Q., Tipping R.H., Leforestier C.* // J Chem Phys 2008. V. 128. № 12. P. 124313.
18. *Rosenkranz P.W.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 1. P. 163.
19. *Творогов С.Д., Несмелова Л.И.* // Изв. РАН. Сер. ФАО. 1976. Т. 12. № 6. С. 627.
20. *Несмелова Л.И., Творогов С.Д., Фомин В.В.* Спектроскопия крыльев линий. Новосибирск: Наука, 1977. 141 с.
21. *Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д.* Контур спектральной линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 216 с.
22. *Творогов С.Д., Родимова О.Б.* Столкновительный контур спектральных линий. Томск: Изд. ИОА СО РАН, 2013. 196 с.
23. *Tvorogov S.D., Rodimova O.B.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 22. P. 8736.
24. *Fano U.* // Phys. Rev. 1963. V. 131. № 1. P. 259.
25. *Zwanzig R.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 2. P. 1338.
26. *Гордов Е.П., Творогов С.Д.* Метод полуклассического представления квантовой теории. Новосибирск: Наука, 1984. 167 с.
27. *Каплан И.Г., Родимова О.Б.* // УФН. 1978. Т. 126. № 3. С. 403.
28. *Каплан И.Г., Родимова О.Б.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 265. № 5. С. 1174.
29. *Kaplan I.G.* Theory of Molecular Interactions. Amsterdam: Elsevier, 1986. 416 p.
30. *Kaplan I.G.* Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials. Chichester: John Wiley & Sons. 2006. 384 p.
31. *Пташник И.В.* // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 5. С. 443.
32. *Hartmann J.-M., Tran H., Armante R. et al.* // JQSRT. 2018. V. 213. P. 178.
33. *Tvorogov S.D., Гордов Е.П., Родимова О.Б.* // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 20. № 9. С. 692.
34. *Gianturco F.A., Paesani F.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 1. P. 249.
35. *Родимова О.Б.* // Оптика атмосферы и океана. 2021. Т. 34. № 3. С. 164.
36. *Ran H., Xie D.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 12. P. 124323.
37. *Cui Y., Ran H., Xie D.* // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. № 22. P. 224311.

38. Родимова О.Б. // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 5. С. 460.
39. Родимова О.Б. // Там же. 2020. Т. 33. № 9. С. 663.
40. Богданова Ю.В., Климешина Т.Е., Родимова О.Б. // Там же. 2016. Т. 29. № 10. С. 805.
41. Gianturco F.A., Paesani F. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 1. P. 249.
42. Pedersen T.B., Cacheiro J.L., Fernandez B. et al. // Ibid. 2002. V. 117. № 14. P. 6562.
43. Sumiyoshi Y., Endo Y. // Ibid. 2015. V. 142. № 2. P. 024314–1.
44. Тонков М.В., Филиппов Н.Н. // Химическая физика. 1991. Т. 10. № 7. С. 922.
45. Rodimova O., Fazliev A. // XX Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy HighRus-2023. Abstracts of Reports. Tomsk: Izd. IAO SB RAS, 2023. P. 45. D18.
46. Родимова О.Б. // Материалы XXIX Международного симпозиума «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы». Электронный ресурс. Томск: Изд. ИОА СО РАН, 2023. P. A204.
47. Boissoles J., Boulet C., Hartmann J.M. et al. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 4. P. 2217.
48. Родимова О.Б. // Оптика атмосферы и океана. 2023. Т. 36.
49. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. // Изв. вузов, Физика, 1982. № 5. С. 54.
50. Телегин Г.В., Фомин В.В. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. № 2. С. 247.
51. Докучаев А.Б., Тонков М.В. // Там же. 1980. Т. 48. № 4. С. 738.
52. Докучаев А.Б., Павлов А.Ю., Тонков М.В. // Там же. 1985. Т. 58. № 6. С. 1252.
53. Ozanne L., Nguyen-Van-Thanh, Brodbeck C. et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 19. P. 7306.
54. Korona T., Moszynski R., Thibault F. et al. // Ibid. 2001. V. 140. № 7. P. 3074.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 544-13, 544-14, 544-161

ТРАНСФОРМАЦИЯ КОМПЛЕКСНОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
ВОСПРИИМЧИВОСТИ ЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
СТОЛКНОВЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ПОЛОСЫ ν_3 ДИОКСИДА УГЛЕРОДА¹

© 2024 г. А. П. Коузов^{a, *}, Н. Н. Филиппов^a, Н. И. Егорова^b, Р. Е. Асфин^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет, Санкт-Петербург 199034, Россия

^bСанкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург 196105, Россия

*e-mail: a.kouзов@spbu.ru

Поступила в редакцию 27. 09. 2023 г.

После доработки 27. 09. 2023 г.

Принята к публикации 06. 11. 2023 г.

На основе квантовой модели сильных столкновений впервые прослежена одновременная трансформация обеих компонент комплексной изотропной колебательной восприимчивости, происходящая при увеличении плотности газа, состоящего из линейных молекул. В качестве примера подробно рассматривается колебательная восприимчивость молекулы CO_2 в области фундаментальной полосы ν_3 . Выяснено, что внутри области аномальной дисперсии, примыкающей к частоте ν_3 , существует спектральный интервал, характеризующийся положительной дисперсией и существующий в достаточно широком интервале давлений. При повышении давления этот интервал сужается и исчезает при плотности порядка 100 Амага, приводящему к полному замытию ветвевой структуры полосы поглощения. Показано, что для количественной интерпретации спектра вещественной части восприимчивости учет спектрального обмена между линиями вращательной структуры полосы необходим в той же мере, как и для создания корректной картины трансформации спектра поглощения.

Ключевые слова: ударное уширение, дисперсия комплексной колебательной поляризуемости линейных молекул

DOI: 10.31857/S0044453724050075, EDN: PJXZAV

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, столкновения не только обуславливают уширение линий вращательной структуры колебательных полос [1], но и приводят к так наз. эффекту смешения линий (Line Mixing, LM) [2, 3], связанному со столкновительным переносом интенсивности из одной линии в другую. Первая теоретическая работа в этой области принадлежит Алексею и Собельману [4], показавшим, что LM может кардинально изменять контуры полос изотропного комбинационного рассеяния (КР), а в случае высоких давлений приводить к уменьшению их полуширин. Работа стимулировала большое количество исследований, базирующихся в настоящее время на концепции вращательной релаксационной матрицы Γ , недиагональная часть которой и ответственна за LM. Расчетам и моделированию этой матрицы для различных спектроскопических методов (ИК поглощения, КР, нелинейной оптики) посвящено огромное количество

работ (см., например, обзор [3]). Помимо чисто академических проблем динамики сжатых газов, исследования вращательной Γ -матрицы имеют огромное значение для развития ряда прикладных методов, например, для интерпретации спутниковых измерений спектров земной и планетных атмосфер и оптического зондажа газов в камерах сгорания и соплах реактивных двигателей.

Ниже мы не будем рассматривать спектры КР, контуры которых формируются динамикой квадратичных флуктуаций молекулярной поляризуемости в реальном газе, и ограничимся случаем ИК-откликов, определяемых динамикой колебательного дипольного момента. В последнем случае стандартным методом является изучение влияния столкновений на контуры колебательных полос ИК поглощения, которое определяется мнимой частью линейной колебательной восприимчивости $A_v''(\omega)$. Насколько нам известно, сопутствующая трансформация вещественной части восприимчивости $A_v'(\omega)$ остается неизученной, что и исследуется в настоящей работе. Заметим, что при известной

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Г-матрице расчет $A_v'(\omega)$ не представляет трудностей и позволяет не прибегать к преобразованиям Крамерса–Кронига, связывающим обе части $A_v(\omega)$.

Моделирование $A_v'(\omega)$ дает возможность нахождения резонансной части показателя преломления $n(\omega)$ – фундаментальной характеристики, знание которой необходимо для расчетов когерентных нелинейно-оптических откликов и процессов переноса излучения, а также характеристик резонансного переизлучения фотонов веществом.

ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Ниже будем рассматривать чисто колебательный вклад $n_v(\omega)$ в $n(\omega)$ вблизи дипольно-разрешенного колебательного перехода в газе умеренной плотности. В этой области вращательные и электронные слагаемые $n(\omega)$ пропорциональны числу молекул d в единице объема и имеют слабую и независимую от плотности газа дисперсию. Используя линейную связь $A_v'(\omega)$ с изотропной частью колебательной молекулярной поляризуемости $\alpha_v(\omega)$, имеем простое уравнение [5]

$$n_v(\omega) = 1 + 2\pi d \alpha_v'(\omega), \quad (1)$$

в котором $\alpha_v(\omega)$ имеет весьма сложный характер зависимости от d , обусловленный вращательной релаксацией. Квантовый формализм Лиувилля приводит к выражению²

$$\begin{aligned} \alpha_v(\omega) &= \frac{m_v^2}{3} \text{Tr} X [L_0 - \Delta\omega - i\Gamma]^{-1} X = \\ &= \frac{m_v^2}{3} \sum_{KK'} X_K X_{K'} [L_0 - \Delta\omega - i\Gamma]_{KK'}^{-1}, \end{aligned} \quad (2)$$

где индексы K и K' символически нумеруют пары состояний (i, f) и (i', f') , отвечающих за разрешенные вращательные переходы внутри полосы, а $\Delta\omega$ есть девиация от частоты колебательного перехода ω_v . В этом уравнении, $X_K = \sqrt{\rho_{ii} m_{if}}$ где ρ_{ii} есть вращательный фактор Больцмана, а через обозначен приведенный вращательный матричный элемент дипольного момента. Собственные значения вращательного лиувиллиана L_0 суть частоты ω_K разрешенных вращательных переходов, а m_v^2 есть квадрат колебательного матричного элемента. Трудности использования (2) обусловлены как бесконечной размерностью матрицы Γ , так и отсутствием исчерпывающих данных о ее наиболее значимых элементах для подавляющего числа

² В этом уравнении мы пренебрегли антирезонансной составляющей $\alpha_v(\omega)$, которая практически не влияет на контур $n(\omega)$ вблизи колебательной частоты ω_v и лишь привносит постоянную добавку в колебательную поляризуемость, равную четвертой части ее статического значения.

молекул. Для преодоления этих препятствий приходится постулировать вид этой матрицы с учетом ее общих свойств и характера столкновений. Одной из наиболее популярных моделей Γ является модель сильных столкновений (SC), разработанная как для классических [1], так и для квантовых ротаторов [6–10]. Модель предполагает полную термализацию вероятности состояний после столкновения при любой энергии исходного состояния. Это делает SC реалистичной для медленных ротаторов, чьи состояния легко сбиваются ударами буферных частиц. Ранее она была успешно опробована для моделирования огибающих колебательных полос CO_2 различной природы [8, 11–13].

Привлекательной чертой SC является возможность аналитического обращения спектральной матрицы в выражения (2). Примечательно, что в квантовом случае результат оказывается даже проще, чем в классическом [1]. В первоначальной формулировке (SC1) [6–9] квантовая матрица Γ_{SC} выражалась через матрицы проектирования на вектор X пространства Лиувилля, базис которого построен из операторов разрешенных оптических переходов, и содержала всего один параметр γ , имеющий смысл средней полуширины вращательных компонент. Отметим также, применение SC1 воспроизводит результат для спектральной функции, полученный ранее [10]

Очевидно, что однопараметрическая модель SC1 не позволяет точно воспроизвести спектр при малых давлениях, поскольку на практике полуширины γ_K всегда зависят от комбинирующих состояний. Усовершенствованная модель SC2 [7] содержит такую зависимость и, если ее взять из опытных данных, то SC2 будет идеально воспроизводить экспериментальный спектр поглощения при низких давлениях. Позже было показано [7], что SC2, подобно SC1, приводит к простому аналитическому выражению спектра и предсказывает коллапс структуры полосы поглощения, обусловленный эффектом интерференции линий при увеличении давления. Вводя статическое значение колебательной поляризуемости $\alpha_v = 2m_v^2 / 3\hbar\omega_v$, результат SC2 [7] можно записать в безразмерном виде

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &\equiv \frac{2\alpha_v(\omega)}{\alpha_v} = \\ &= \omega_v \{ S_0(\Delta\omega) + S_1^2(\Delta\omega) / [\gamma - iS_2(\Delta\omega)] \}, \end{aligned} \quad (3)$$

где спектральные функции S_n ($n=0,1,2$) определены как

$$S_n(\Delta\omega) = \sum_K \frac{X_K^2 \gamma_K^n}{\omega_K - \Delta\omega - i\gamma_K}, \quad (4)$$

Интерпретация результата (3) весьма проста. Его первое слагаемое в фигурных скобках

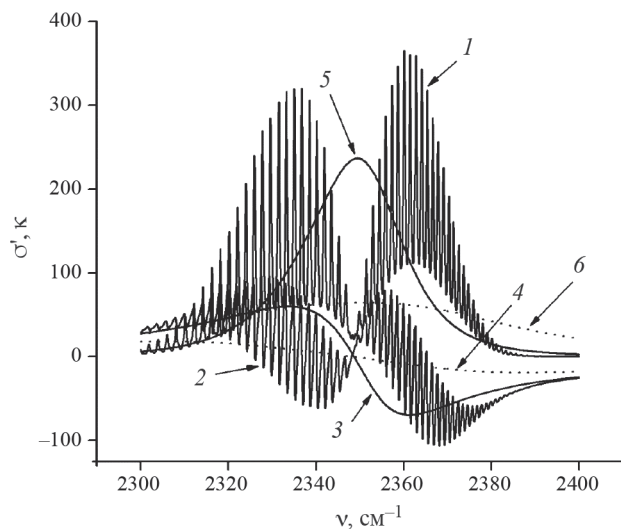


Рис. 1. Результаты расчетов действительной σ' (кривые 2–4) и мнимой κ (кривые 1, 5 и 6) частей поляризуемости (см. текст) при низкой (2 Амага, кривые 1 и 2) и высокой (200 Амага, кривые 3–6) плотностях CO_2 с учетом LM (сплошные линии) и без учета (точечные кривые).

соответствует невзаимодействующим линиям. Второе слагаемое обусловлено эффектом LM и пренебрежимо мало при низких давлениях (малые скорости релаксации), однако с увеличением плотности газа оно растет и все более компенсирует роль первого слагаемого, приводя к спектральному коллапсу и сужению контура мнимой части восприимчивости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объекта расчетов была выбрана полоса ν_3 (2349 см^{-1})³ чистого диоксида углерода, как газа, имеющего большое значение для различных приложений. Исследованный интервал приведенных плотностей⁴ газа d^* составлял 2–200 Амага, в котором доминируют бинарные столкновения. Значение колебательного матричного элемента в атомных единицах (а.е.) $m_\nu = 0.128$ было взято из работы [14], а спектроскопические константы — из обзора [15]. В атомных единицах это дает значение $\alpha_\nu = 1.021$. Зависимость коэффициентов самоуширения (в $\text{см}^{-1}/\text{Амага}$) от вращательного квантового числа J бралась в виде $\gamma(J) = 0.13 \exp(-0.00726 J)$, что хорошо аппроксимирует совокупность ИК- и КР-данных [16]. Поскольку для

³ Здесь и далее вместо частот ω используются волновые числа $\nu = \omega/2\pi$.

⁴ Приведенная плотность d^* (в ед. Амага) определена как отношение d к числу Лошмидта $2.6867 \times 10^{19} \text{ см}^{-3} = 3.982 \times 10^{-6}$ а.е.

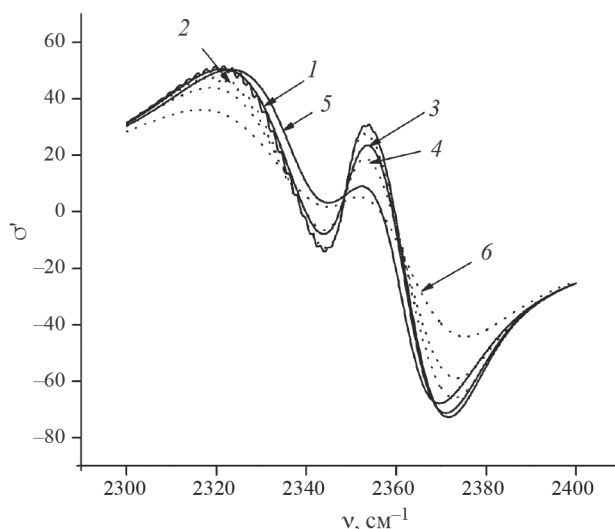


Рис. 2. Трансформация дисперсионных кривых $\sigma'(\omega)$ при увеличении плотности газа: 10 Амага (кривые 1 и 2); 20 Амага (3 и 4); 50 Амага (5 и 6). Сплошные линии рассчитаны с учетом LM, а точечные без учета LM.

наиболее интенсивных линий полосы она весьма слаба, результаты SC1 и SC2 для случаев замкнутого спектра практически совпадают.

Определение (3) дает безразмерный фактор $\sigma'(\omega)$ для реальной части поляризуемости с нормировкой $\sigma'(0) = 1$. Мнимая часть $\sigma''(\omega)$ определяет коэффициент поглощения $k(\omega)$

$$k(\omega) = 2\pi d \alpha_\nu \frac{\omega_\nu}{c} \kappa(\omega), \quad (5)$$

при помощи безразмерного фактора $\kappa(\omega) \equiv \omega \sigma(\omega) / \omega_\nu$. Поскольку полуширина полосы много меньше, чем ω_ν , $\kappa(\omega)$ мало отличается от $\sigma''(\omega)$, и его графики можно изображать в одном масштабе с зависимостями $\sigma'(\omega)$. На рис. 1–5 представлены зависимости контуров $\sigma'(\omega)$ и $\kappa(\omega)$ от давления при комнатной температуре. Графики на рис. 1 представляют обе функции, рассчитанные при экстремальных давлениях: (1) с хорошо разрешенной вращательной структурой при $d^* = 2$ Амага и (2) бесструктурную полосу при $d^* = 200$ Амага, причем контур мнимой части поляризуемости обнаруживает эффект сужения давлением, а аномальная дисперсия становится гораздо контрастнее при учете LM. Эффект интерференции линий практически отсутствует при низкой плотности, но его пренебрежение при повышении давления, как показывает рис. 1 дает нереалистично диффузные кривые для обеих частей поляризуемости и приводит к недооценке $|\alpha_\nu'(\omega)|$ на частотах лежащих внутри

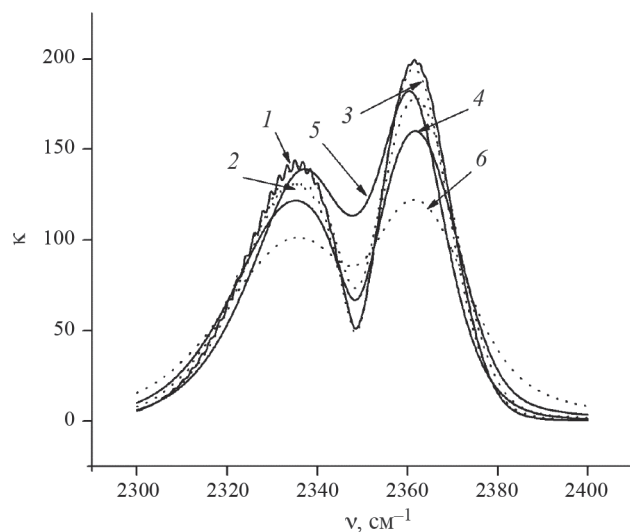


Рис. 3. Влияние учета LM на кривые приведенного коэффициента поглощения $\kappa(\omega)$, рассчитанные при плотностях 10, 20 и 50 Амага; отнесения кривых как на рис. 2.

удвоенной полуширины ($\pm 25 \text{ см}^{-1}$) полосы поглощения.

При плотностях 20–50 Амага влияние LM на спектр $\alpha_v'(\omega)$ вне интервала $\pm 50 \text{ см}^{-1}$ постепенно исчезает, однако дальнейшее увеличение плотности расширяет этот интервал (см. рис. 2).

Характерные особенности поведения мнимой части, как функции давления хорошо известны и наглядно подтверждаются применением модели SC, а именно, с ростом давления интерференция линий обогащает интенсивность в центре полосы (рис. 3), приводя в конечном итоге к формированию бесструктурной квазилинии, суживающейся с давлением газа (рис. 4). Наоборот, пренебрежение LM приводит к сильному расплыванию контура полосы поглощения (см. рис. 1 и 3) и переоценивает интенсивность его крыла, что противоречит опыту. Таким образом, проявления LM на спектральные распределения $\alpha_v'(\omega)$ и $\alpha_v''(\omega)$ сильно различны.

Весьма неожиданным для нас является появление провала и последующего всплеска на частотах, отстоящих на $\pm 8 \text{ см}^{-1}$ от колебательной частоты ν_3 , так что при этом возникает интервал с положительной дисперсией слева от ν_3 (рис. 5).

Возникновение этой пары экстремумов обусловлено дублетной (P-R) структурой полосы поглощения: как только эта структура замывается давлением (примерно со 100 Амага), аномальная дисперсия становится монотонно убывающей (рис. 5). Интересно также, что на спектре $\alpha_v'(\omega)$

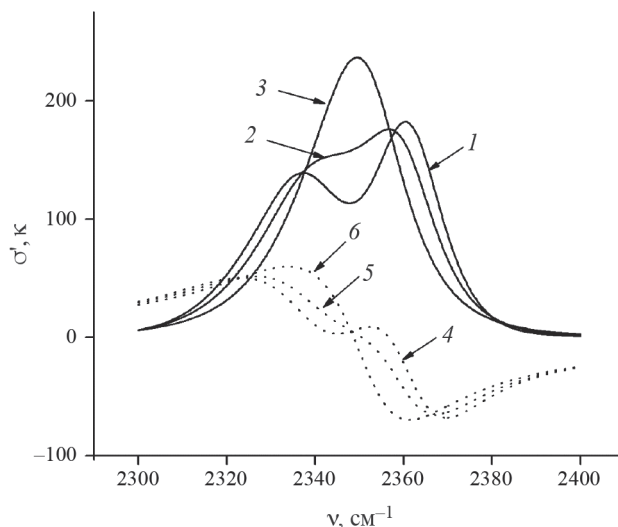


Рис. 4. Компоненты комплексной поляризуемости CO_2 , рассчитанные по модели SC при высоких давлениях. Сплошные кривые (1–3) – приведенный коэффициент поглощения κ , точечные кривые (4–6) – σ'' . Кривые 1 и 4 (50 Амага); 2 и 4 (100 Амага); 3 и 5 (200 Амага).

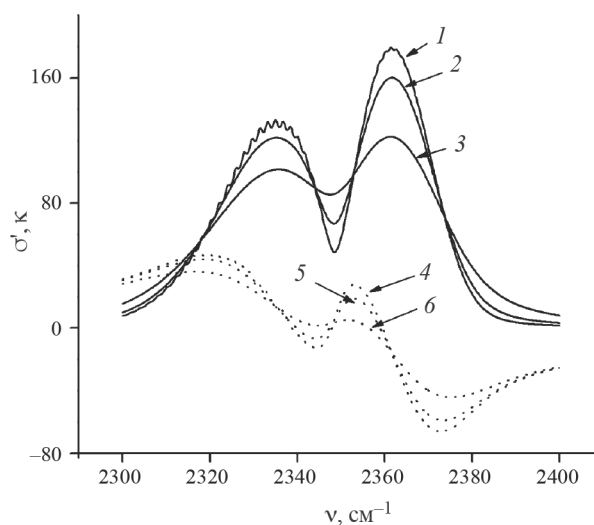


Рис. 5. Компоненты комплексной поляризуемости, рассчитанные по модели SC для умеренных плотностей CO_2 (1–6). Плотность 10 Амага (кривые 1 и 4); 20 Амага (2 и 5); 50 Амага (3 и 6).

с хорошо разрешенной структурой ($d^* = 2$ Амага, рис. 1) нет признаков появления этих экстремумов, однако как только эта тонкая структура замывается давлением (примерно при $d^* = 10$ Амага, рис. 5), они становятся явственными и продолжают существовать в довольно широком интервале плотности газа (рис. 4 и 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере полосы ν_3 антисимметричного колебания молекулы CO_2 впервые проведен сравнительный анализ влияния частоты столкновений на огибающие контуров действительной и мнимой частей комплексной колебательной поляризуемости. Показано, что роль эффекта смещения линий в действительной части изотропной поляризуемости также важна, как и при описании столкновительной трансформации контура коэффициента поглощения. Для умеренных плотностей (примерно 10–100 Амага) внутри области аномальной дисперсии, примыкающей к частоте колебания, появляется участок с положительной дисперсией. Расчеты показывают, что его возникновение обусловлено дублетной (P-R) структурой полосы ν_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burshtein A., Temkin S.* Spectroscopy of Molecular Rotation in Gases and Liquids. Cambridge University Press, 1994. P. 300.
2. *Hartmann J-M, Boulet C, Robert D.* Collisional effects on molecular spectra: laboratory experiments and models. Consequences for applications. Amsterdam: Elsevier; 2008. P. 411.
3. *Hartmann J-M., Ha Tran, Armante R. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2018. V. 213. P. 178.
4. *Алексеев В.А., Собельман И.О.* // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. С. 1874.
5. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная оптика. Москва: Гос. изд-во технико-теор. литературы, 1951. С. 744.
6. *Bulanin M.O., Dokuchaev A.B., Tonkov M.V., Filippov N.N.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1984. V. 31. P. 521
7. *Kouzov A.P.* // Chem.Phys. Lett. 1992. V. 188. P. 25.
8. *Tonkov M.V., Filippov N.N., Timofeyev Yu.M., Polyakov A.V.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1996. V. 56. P. 783.
9. *Sala J., Bonamy J., Robert D. et al.* // Chem. Phys. 1986. V. 106. P. 427.
10. *Bliot F., Constant E.* // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 18. P. 253.
11. *Verzhbitskiy I.A., Kouzov A.P., Rachet F., Chryssos M.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 194305; Ibid. 2011. V. 134. P. 224301.
12. *Morozov V., Mochalov S., Olenin A. et al* // J. Raman Spectrosc. 2003. V. 34. P. 983.
13. *Kouzov A.P., Kozlov D.N., Hemmerling B.* // Chem. Phys. 1998. V. 236. P. 15.
14. *Коломийцова Т.Д., Ляпцев А.В., Щепкин Д.Н.* // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. С. 719.
15. *Rothman L.S.* // Applied Optics. 1986. V. 25. P. 1795.
16. *Rosenmann L., Hartmann J.-M., Perrin M.Y., Taine J.* // Appl. Optics. 1988. V. 27. P. 3902.

**XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)**

УДК: 544.18

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РИДБЕРГОВСКИХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ПРЕДЕЛЕ ОБЪЕДИНЕННОГО АТОМА¹

© 2024 г. А. С. Лихарев^{а, *}, Е. А. Пазюк^а, А. В. Столяров^а^аМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: a_lixarev@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

В рамках одноканальной теории квантового дефекта и аналитической модели остовно-поляризационного потенциала исследовано асимптотическое поведение борн-оппенгеймеровских (БО) потенциальных кривых возбужденных электронных состояний молекулярного водорода на малых и средних межъядерных расстояниях R . Показано, что электронные состояния молекулы H_2 , обладающие *gerade* и *ungerade* симметрией, гладко сходятся в пределе объединенного атома к синглетным и триплетным состояниям гипотетического атома гелия ${}^2He\ I(1,3L)$, находящегося в S, D, G, \dots и P, F, H, \dots состояниях, соответственно. Проведено однозначное отнесение рассматриваемых молекулярных состояний по главному квантовому числу n и угловому моменту ридберговского электрона l , как на диссоциационном пределе $H(1s) + H(nl)$, так при $R \rightarrow 0$. Из анализа формы построенных функций квантового дефекта $\mu_{1\Lambda}(R)$ и степени гладкости их первой производной по R удалось установить места некорректного отнесения БО-энергий, полученных в рамках прецизионных *ab initio* расчетов для состояний с высоким значением l .

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, аналитическая теория квантового дефекта, ридберговские состояния, молекула водорода

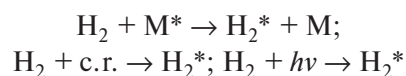
DOI: 10.31857/S0044453724050086, EDN: PJXEWA

ВВЕДЕНИЕ

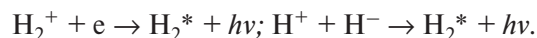
Как известно, молекулярный водород является самой распространенной молекулой Вселенной и ее высоко лежащие электронные состояния играют ключевую роль в реакционной химии высоких энергий. Химические процессы с участием молекулы H_2 интенсивно протекают как в фотодиссоциационных областях межзвездной среды (МЗС), которые образуются за счет энергии излучения зарождающихся звезд [1], так и в лабораторно-контролируемых газоплазменных средах, которые характеризуются высокими значениями поступательной и электронной температуры [2].

Возбужденные электронные состояния молекулы H_2 активно образуются в газовой фазе МЗС и на поверхности космических пылинок [3] в процессе ее неупругого столкновения с тяжелыми нейтральными частицами M^* в ударных волнах, возникающих при взрывах сверхновых. Кроме того, молекулы водорода интенсивно возбуждаются при взаимодействии с космическими лучами (ионами и электронами, движущимися в МЗС со скоростью близкой

к скорости света) и при поглощении высоко энергетичных фотонов (лежащих в рентгеновской области спектра и в области вакуумного ультрафиолета):



Возбужденные электронные состояния молекулы H_2 наиболее эффективно образуются в процессах столкновительно-ионизационной рекомбинации, приводящей к нейтрализации молекулярных ионов водорода H_2^+ при столкновении со свободными электронами и/или катионов и анионов атома водорода друг с другом:



Достоверные знания об энергетических, радиационных и столкновительных процессах, протекающих с участием высоко возбужденных электронных состояний молекулы H_2 в газовой фазе, оказывают критически важными для количественного описания подавляющего большинства астрофизических явлений [4] и лабораторной химии водородосодержащей плазмы [5].

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Однако, непосредственное экспериментальное наблюдение и изучение свойств высоко возбужденных (в том числе и ридберговских) электронных состояний атомов и молекул в стандартных для Земли условиях крайне затруднительно из-за неизбежного доминирования в них побочных релаксационных процессов. Это связано с тем, что с ростом главного квантового числа n , радиационное время жизни ридберговских состояний атомов и молекул монотонно растет, а вместе с ним и непрерывно увеличивается влияние на них внешних (прежде всего, столкновительных) релаксационных процессов [6].

Кроме того, с ростом внутреннего возбуждения быстро (примерно как n^3) возрастает и энергетическая плотность электронных состояний [7]. По этой причине расстояние между соседними электронными термами молекулы достаточно быстро становится сопоставимой и даже меньше, чем энергия колебательно-вращательного движения молекулы [8, 9]. В этом случае интерпретация ридберговских спектров молекул уже не может быть осуществлена с помощью общепринятого для теоретической молекулярной спектроскопии разделения внутренних видов движения, основанного на приближении Борна–Оппенгеймера (БО) [10–12] и предельной связи электронного, спинового и вращательного углового момента молекулы [13]. Более того, точность большинства неэмпирических электронной структуры расчетов (основанных на вариационном принципе) также быстро падает с ростом электронного возбуждения и углового момента молекулы [14]. К счастью, для количественной характеристики ридберговских состояний изолированных в пространстве атомов и молекул могут быть с успехом использованы альтернативные модельные представления квантовой механики, лежащие в основе, так называемой теории квантового дефекта (ТКД) [15–18].

В данной работе мы исследовали степень применимости молекулярной теории квантового дефекта (МТКД) (в ее простейшем одноканальном варианте [19, 20]) в комбинации с аналитической моделью остоно-поляризационного потенциала, к асимптотическому описанию энергетических свойств низко лежащих электронных состояний нейтральной гомоядерной молекулы водорода в пределе объединенного атома (ОА).

Стимулом к выполнению этой работы явились уникальные результаты недавних вариационных расчетов БО кривых потенциальной энергии [21–24], которые были выполнены с беспрецедентно высокой абсолютной точностью (порядка 0.00002 см^{-1}) для всех синглетных и триплетных u/g -состояний димера водорода со степенью возбуждения вплоть до $n=5$ и $l=4$, включительно. Представленные в широком межъядерном интервале и на подробной сетке по R БО потенциалы были получены в результате эффективной оценки

знакопеременных молекулярных интегралов с явно коррелированным экспоненциальным базисом путем применения арифметики произвольной, очень высокой точности. Кроме самих БО потенциалов $U(R)$ были также вычислены, с помощью результатов гипервириальной теоремы, их первые производные по межъядерному расстоянию $U'(R)$, а также, так называемые масс-поляризационные поправки.

СПОСОБЫ ОЦЕНКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФУНКЦИИ КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА

В рамках простейшей одноканальной версии МТКД предполагается, что электронная волновая функция (ВФ) ридберговского состояния изолированной молекулы может быть представлена виде произведения ВФ положительно заряженного молекулярного остова (молекулярного катиона) и одночастичной ВФ, удаленного от него на большое расстояние r ридберговского электрона. В этой модели, энергия рассматриваемого электронного состояния двухатомной молекулы может быть аппроксимирована уравнением Милликена [25]:

$$U_{\Lambda}(R) = U^{+}(R) - \frac{Ry}{[v(R)]^2},$$

где U_{Λ} – БО-потенциал нейтральной молекулы, U^{+} – БО-потенциал электронного (необязательно основного) состояния ее катиона, $v = n - \mu_{l\Lambda}(R)$ – так называемое главное (принципиальное) квантовое число молекулярного состояния, а $\mu_{l\Lambda}(R)$ – молекулярная функция квантового дефекта. Здесь и далее, Ry – константа Ридберга, а l, Λ – орбитальный угловой момент ридберговского электрона и его проекция межъядерную ось, соответственно. Нетрудно заметить, что формула Милликена (1) легко обобщается на случай многоатомной молекулы. В этом случае, квантовый дефект N -атомной молекулы (ровно также как и ее потенциальная энергия) становится функцией $3N-6$ ядерных координат.

Данная, очевидно, приближенная форма для энергии ридберговских состояний молекул отражает квантово-механическую суть используемой МТКД-модели, основанной на следующих физических предположениях:

- ридберговский электрон отличается от всех остальных электронов остова и его электронная обменная энергия пренебрежимо мала. Основное время ридберговский электрон с угловым моментом l движется в чисто кулоновском поле, за исключением очень коротких промежутков времени его взаимодействия с электронами остова. Эти периоды являются слишком короткими, особенно для электронов с большой величиной l , чтобы оказать заметное влияние на движение электронов и ядер остова (например,

классический период движения s электрона в атоме водорода не превышает 0.5 фемтосекунд)

- энергетическая область спектра ϵ , соответствующая ридберговским состояниям, мала по сравнению с кинетической энергией внешнего электрона в этой области, поэтому фазовый сдвиг $\pi\mu_l$ в кулоновских ВФ $P_l(r)$, появляющийся из-за взаимодействия с остовом, почти не зависит от энергии. Это позволяет считать, что коэффициенты линейной комбинации регулярной $f_l(r)$ и нерегулярной $g_l(r)$ кулоновских функций не зависят от ϵ , а влияние остова на кулоновские ВФ можно учесть при решении радиального уравнения путем задания соответствующего граничного условия на логарифмическую производную при $r = r_c$, где r_c – радиус остова:

$$\begin{aligned} d \ln P_l / dr &= \\ &= (df_l/dr - [\tan \pi\mu_l] dg_l/dr) / (f_l - [\tan \pi\mu_l] g_l) \end{aligned} \quad (2)$$

- слабую зависимость квантового дефекта от энергии можно представить в виде степенного ряда: $\mu_l(\epsilon) = \sum \mu_l \epsilon^i$, где коэффициенты разложения не зависят от ϵ .

Дифференцирование уравнения (1) по межъядерной координате R немедленно приводит к выражению

$$U'_\Lambda = U^{+'} - \frac{2R\mu'_\Lambda}{v^3},$$

которое вместе с оригинальным уравнением Милликена (1) можно использовать для оценки функции $\mu_\Lambda(R)$ и ее 1-й производной по R , если соответствующие БО-потенциалы и их производные известны как для нейтральной молекулы, так и для ее положительно заряженного остова.

Основная проблема в практической реализации этого подхода состоит в однозначном отнесении главного квантового числа n и углового момента l ридберговского электрона молекулы к исследуемому электронному состоянию с проекцией Λ . Особенно это актуально в случае малых и промежуточных межъядерных расстояний, где, как правило, наблюдается сильное смешение электронных конфигураций молекулы. В этой ситуации, очевидно, что простейшее одноканальное приближение в МТКД перестает быть справедливым.

Альтернативным способом оценки молекулярной функции квантового дефекта является использование известных аналитических свойств остова-поляризованного потенциала [26], для построения которого из первых принципов необходимо знать только электрические свойства положительно заряженного молекулярного иона [27]. Неоднократно было показано, что если ограничиться в мультипольном разложении

остова-поляризованного потенциала гомоядерной двухтомной молекулы (точнее ее катиона) членами по r со степенью не выше четвертой, то для вычисления функций μ_Λ можно воспользоваться приближенной аналитической формулой [28, 29]:

$$\begin{aligned} \mu_\Lambda(R) &= \frac{2}{l(l+1)(2l-1)(2l+1)(2l+3)} \times \\ &\times \left[\begin{aligned} &Q_z(R)[l(l+1) - 3\Lambda^2] + \\ &+ 3 \left(\alpha_s(R) + \alpha_T(R) \frac{[l(l+1) - 3\Lambda^2]}{(2l-1)(2l+3)} \right) \end{aligned} \right], \end{aligned}$$

где Q_z , α_s , α_T – квадрупольный момент, изотропная и анизотропная компоненты дипольной поляризуемости остова, соответственно, причем

$$\alpha_s = \frac{(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})}{3}; \quad \alpha_T = \frac{2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})}{3},$$

где α_{\parallel} , α_{\perp} являются параллельной и перпендикулярной составляющими дипольной поляризуемости остова. Очевидно, что требуемые Q_z , α_s , α_T функции могут быть легко получены на основании стандартных квантово-химических расчетов, выполненных для основного электронного терма молекулярного катиона из первых принципов.

Кроме того, требуемые функции квантового дефекта могут быть непосредственно получены из выражения (2) и знания логарифмической производной соответствующей электронной ВФ молекулы, взятой на границе ее остова при $r = r_c$. Однако, точность такого метода оценки функций $\mu_\Lambda(R)$ крайне невелика, т.к. она целиком определяется точностью вычисления производных электронных БО ВФ для высоковозбужденных состояний нейтральной молекулы, которая, как известно, заметно меньше точности вычисления соответствующих БО энергий.

РЕЗУЛЬТИРУЮЩИЕ ФУНКЦИИ КВАНТОВОГО ДЕФЕКТА МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

Для вычисления функций $\mu_\Lambda(R)$ и их первых производных по R гомоядерной молекулы H_2 на отрезке от малых $R = 0.2$ до средних 2.0 (Å) межъядерных расстояний по формуле Милликена (1) и уравнению (3) мы воспользовались прецизионно рассчитанными БО потенциальными кривыми $U_\Lambda(R)$, представленными в недавних работах [3–5] вместе с их первыми производными $U'_\Lambda(R)$. Необходимый для этой процедуры БО потенциал $U^+(R)$ и его производная $U^{+'}(R)$ основного $X^2\Sigma_g^+$ состояния молекулярного иона водорода H_2^+ были заимствованы из работы [27].

Для оценки величины квантового дефекта нейтральной молекулы H_2 мы дополнительно восполь-

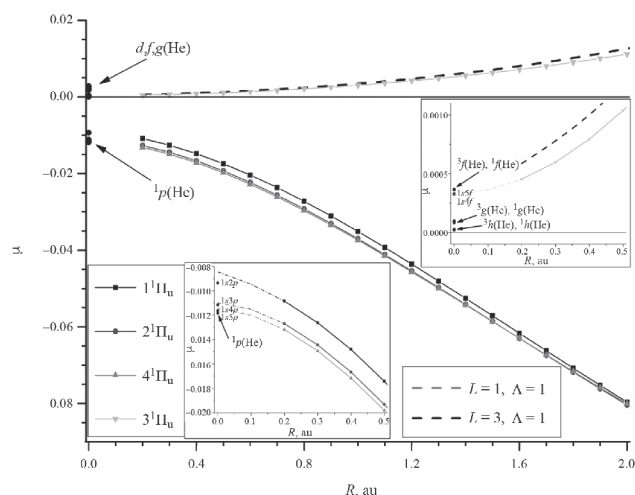


Рис. 1. Функции квантового дефекта $(1-4)^1\Pi_u$ -состояний молекулы H_2 , сходящиеся к квантовым дефектам гипотетического атома ${}^2\text{He I}$ при $R \rightarrow 0$. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена (1); пунктирные линии – альтернативные зависимости $\mu_{\Lambda}(R)$, вычисленные из поляризационной модели (4); на вкладке штрих-пунктир – визуальная экстраполяция *ab initio* кривых к $R = 0$.

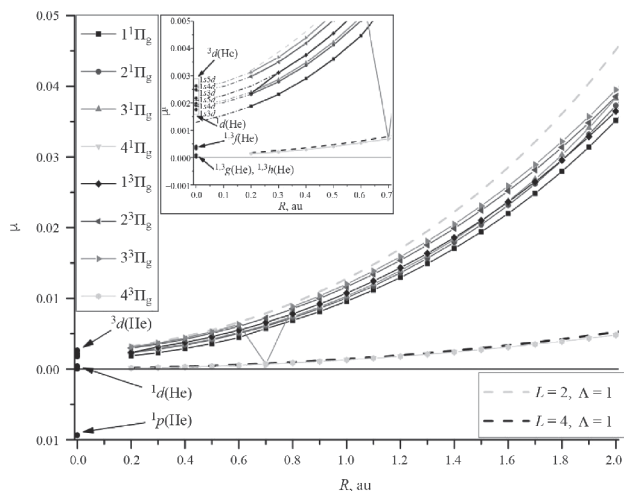


Рис. 2. Функции квантового дефекта $(1-4)^{1,3}\Pi_g$ -состояний молекулы H_2 , сходящиеся к квантовым дефектам ОА ${}^2\text{He I}$ при $R \rightarrow 0$. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена; пунктирные линии – зависимости $\mu_{\Lambda}(R)$, вычисленные из поляризационной модели; штрих-пунктир – экстраполяция к $R = 0$.

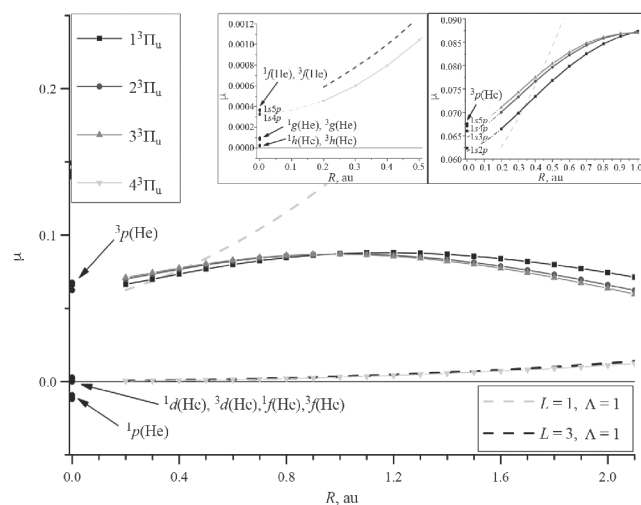


Рис. 3. Функции квантового дефекта $(1-4)^3\Pi_u$ -состояний молекулы H_2 , сходящиеся к квантовым дефектам ОА ${}^2\text{He I}$ при $R \rightarrow 0$. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена; пунктирные линии – зависимости $\mu_{\Lambda}(R)$, вычисленные из поляризационной модели; штрих-пунктир – экстраполяция к $R = 0$.

зовались аналитическими свойствами усеченной остожно-поляризационной модели, заданной уравнением (4). Напомним, что для ее практической реализации необходимо знать только квадрупольный момент, а также параллельную и перпендикулярную

компоненту статической дипольной поляризуемости положительно заряженного остова, в качестве которого в данном случае выступает молекулярный катион H_2^+ . Конкретно, альтернативное вычисление функций $\mu_{\Lambda}(R)$ для нейтральной молекулы H_2 проводилось согласно приближенной формулы (4), а необходимые для этого функции $\alpha_{\parallel}(R)$, $\alpha_{\perp}(R)$ и $Q_z(R)$ катиона H_2^+ были взяты из работ [30, 31].

Результирующие поточечные и непрерывные функции квантового дефекта $\mu_{\Lambda}(R)$ для некоторых электронно-возбужденных состояний молекулярного водорода представлены на рис. 1–4 на узком интервале $R < 2$ а.у., а также на расширенном интервале $R < 5$ а.у. (см. рис. 5). Для детального анализа степени гладкости этих кривых на малых межъядерных расстояниях на вставках отдельно размещены интересующие нас функции $\mu_{\Lambda}(R)$ в увеличенном масштабе. С этой же целью, было дополнительно изучено R -поведение функций $d\mu_{\Lambda}/dR$, вычисленных непосредственно по уравнению (3).

На основании зависимостей функций квантового дефекта и их производных, полученных по формулам Милликена (1) и (3), а также в рамках остожно-поляризационной модели (4), было произведено отнесение синглетных и триплетных молекулярных Σ , Π , Δ , Φ состояний u/g -симметрии по квантовым числам l (табл. 1) и n (табл. 2–4).

С целью независимой проверки правильности выполненного отнесения ридберговских состояний молекулы водорода по l и n и исследования

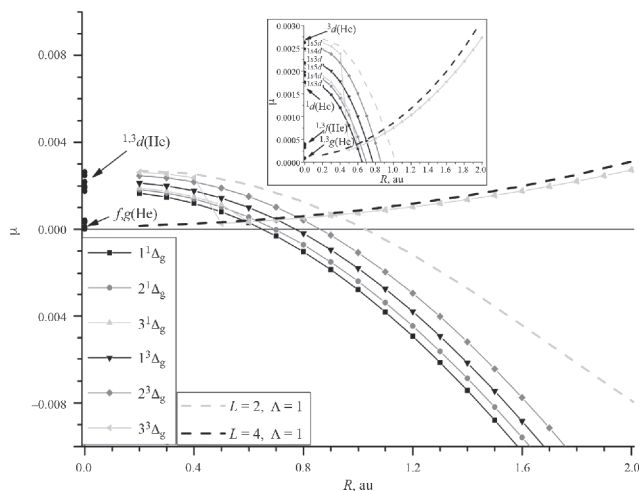


Рис. 4. Функции квантового дефекта $(1-3)^{1,3}\Delta_g$ -состояний димера H_2 , сходящиеся к квантовым дефектам $OA^2 He I$ при $R \rightarrow 0$. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена; пунктирные линии – зависимости $\mu_{l\Lambda}(R)$, вычисленные из поляризационной модели; штрих-пунктир – экстраполяция к $R = 0$.

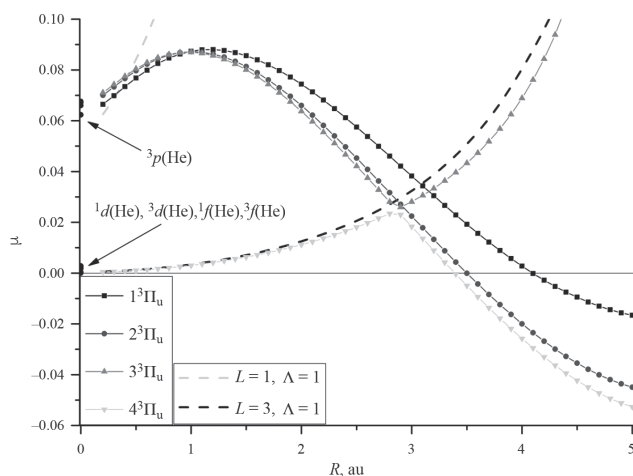


Рис. 5. Функции квантового дефекта $(1-4)^3\Pi_u$ -состояний H_2 , на малых и средних межъядерных расстояниях. Сплошными линиями изображены функции, полученные по уравнению Милликена; пунктирные линии – зависимости $\mu_{l\Lambda}(R)$, вычисленные в рамках поляризационной модели.

асимптотического поведения молекулярных функций $\mu_{l\Lambda}(R)$ в пределе объединенного атома ($R \rightarrow 0$), мы рассчитали соответствующие значения квантового дефекта для синглетных и триплетных состояний гипотетического изотопа атома $^2He I$, для

которого экспериментальные значения термов отсутствуют. Для этого мы использовали экспериментальные термы его наиболее распространенного изотопа $^4He I$ из базы данных NIST [32] и скорректированную на изотопический сдвиг ($^4He \rightarrow ^2He$) [33]

Таблица 1. Отнесение орбитального квантового числа L объединенного атома $He I$ с молекулярными термами H_2

Молекулярный терм симметрия/порядковый номер	Орбитальный момент						
	1	2	3	4	5	6	7
$^1\Sigma_g^+$	0	0	0	2	0	2	0
$^3\Sigma_g^+$	0	0	2	0	2	0	2
$^1\Pi_g$	2	2	2	4			
$^3\Pi_g$	2	2	2	4			
$^1\Delta_g$	2	2	4				
$^3\Delta_g$	2	2	4				
$^1\Phi_g$	4	4					
$^3\Phi_g$	4	4					
$^1\Sigma_u^+$	1	1	1	3	1	3	1
$^3\Sigma_u^+$	1	1	1	3	1	3	1
$^1\Pi_u$	1	1	3	1			
$^3\Pi_u$	1	1	1	3			
$^1\Delta_u$	3	3	3				
$^3\Delta_u$	3	3	3				
$^1\Phi_u$	3	3	5				
$^3\Phi_u$	3	3	5				

Таблица 2. Отнесение термов объединенного атома He I по главному квантовому числу n для $(1-4)^{1,3}\Pi_{u,g}$ -состояний молекулярного водорода

Конфигурация He I ($1snl$)	Синглетный терм He	Синглетный терм H2	Диссоциационный предел H($1s$) + H(nl)	Триплетный терм He	Триплетный терм H2	Диссоциационный предел H($1s$) + H(nl)
$2p$	$^1P^0$	$1^1\Pi_u$	$2p$	$^3P^0$	$1^3\Pi_u$	$2p$
$3p$	$^1P^0$	$2^1\Pi_u$	$3p$	$^3P^0$	$2^3\Pi_u$	$3p$
$4p$	$^1P^0$	$4^1\Pi_u$	$4p$	$^3P^0$	$3^3\Pi_u$	$3d$
$4f$	$^1F^0$	$3^1\Pi_u$	$3d$	$^3F^0$	$4^3\Pi_u$	$4f$
$3d$	1D	$1^1\Pi_g$	$2d$	3D	$1^3\Pi_g$	$2p$
$4d$	1D	$2^1\Pi_g$	$3d$	3D	$2^3\Pi_g$	$3p$
$5d$	1D	$3^1\Pi_g$	$3f$	3D	$3^3\Pi_g$	$3d$
$5g$	1G	$4^1\Pi_g$	$4f$	3G	$4^3\Pi_g$	$4f$

Таблица 3. Отнесение термов объединенного атома He I по главному квантовому числу n для $(1-3)^{1,3}\Delta_{u,g}$ -состояний молекулярного водорода

Конфигурация атома He I ($1snl$)	Синглетный терм He	Синглетный терм H2	Триплетный терм He	Триплетный терм H2	Диссоциационный предел H($1s$) + H(nl)
$3d$	1D	$1^1\Delta_g$	3D	$1^3\Delta_g$	$3d$
$4d$	1D	$2^1\Delta_g$	3D	$2^3\Delta_g$	$4d$
$5g$	1G	$3^1\Delta_g$	3G	$3^3\Delta_g$	$4f$
$4f$	$^1F^0$	$1^1\Delta_u$	$^3F^0$	$1^3\Delta_u$	$3f$
$5f$	$^1F^0$	$2^1\Delta_u$	$^3F^0$	$2^3\Delta_u$	$4f$
$6f$	$^1F^0$	$3^1\Delta_u$	$^3F^0$	$3^3\Delta_u$	$5g$

Таблица 4. Отнесение термов объединенного атома He I по главному квантовому числу n для $(1,2)^{1,3}\Phi_u$ - и $(1-3)^{1,3}\Phi_g$ -состояний молекулярного водорода

Конфигурация атома He I ($1snl$)	Синглетный терм He	Синглетный терм H2	Триплетный терм He	Триплетный терм H2	Диссоциационный предел H($1s$) + H(nl)
$4f$	$^1F^0$	$1^1\Phi_u$	$^3F^0$	$1^3\Phi_u$	$4f$
$5f$	$^1F^0$	$2^1\Phi_u$	$^3F^0$	$2^3\Phi_u$	$5f$
$6h$	$^1H^0$	$3^1\Phi_u$	$^3H^0$	$3^3\Phi_u$	$5g$
$5g$	1G	$1^1\Phi_g$	3G	$1^3\Phi_g$	$4f$
$6g$	1G	$2^1\Phi_g$	3G	$2^3\Phi_g$	$5g$

константу Ридберга. Полученные таким образом атомные значения квантового дефекта представлены на рис. 1–5 при значениях $R = 0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании анализа численных данных, представленных в табл. 1–4 и графического материала, содержащегося на рис. 1–5 можно сделать следующие выводы:

- электронные состояния молекулы H_2 *ungerade* симметрии гладко сходятся при $R \rightarrow 0$ к нечетным

по L состояниям углового момента объединенного атома $^2He I$, а с *gerade* симметрией – соответственно к четным.

- по мере роста главного квантового числа n синглетные и триплетные состояния H_2 гладко сходятся к соответствующим синглетам и триплетам объединенного атома $^2He I$ (напр. $1^1P^0 \rightarrow 1^1\Pi_u$, $2^3P^0 \rightarrow 2^3\Pi_u$).
- результаты настоящего отнесения электронных состояний полностью совпадают с корреляционной диаграммой, полученной ранее для однократно возбужденной молекулы водорода

квантово-химическим путем (на основании строения электронной волновой функции) [5].

- для состояний $^3\Pi_u$ на расстояниях около $R = 3$ а.у. ясно наблюдается (см. рис. 5), так называемый эффект «непересечения адиабатических термов» одинаковой симметрии, который вызван, в данном случае, локальным l -смещением ридберговских орбиталей с правилом отбора по угловому моменту электрона $\Delta l = \pm 2$.
- простейшая остожно-поляризационная модель (4) очень хорошо описывает поведение функций квантового дефекта при малых R , особенно для ридберговских состояний характеризующихся высоким значением углового момента $l > 2$.
- полученные в рамках остожно-поляризационной модели величины квантового дефекта являются предельными (при $n \rightarrow +\infty$) значениями молекулярных функций $\mu_{l\Lambda}(R, \epsilon)$, слабо зависящих от энергии ридберговского электрона ϵ .

Таким образом, сопоставление остожно-поляризационных оценок квантового дефекта (4) с альтернативными значениями, полученными с помощью формулы Милликена (1), позволяет провести однозначное отнесение ридберговских состояний нейтральной молекулы по квантовому числу l .

В свою очередь, исследование асимптотического поведения функций $\mu_{l\Lambda}(R, \epsilon)$, полученных при малых R для одной и той же ридберговской серии $l(\Lambda)$, в зависимости от энергии ϵ позволяет провести их отнесение по главному квантовому числу n в пределе ОА.

Нарушение гладкости функций квантового дефекта и их производных позволяют локализовать места возможного некорректного отнесения [21, 22] электронных состояний с большими значениями l (см., например, точку $R = 0.7$ а.у. на рис. 2)

Обсуждаемые в работе альтернативные методы оценки молекулярной функции квантового дефекта показали свою эффективность на молекуле водорода и, по-видимому, могут быть использованы в дальнейшем для анализа энергетических и радиационных свойств ридберговских состояний других аэро- и астрохимически важных двухатомных молекул.

В статье представлена лишь часть имеющегося иллюстративного материала. Авторы могут предоставить все данные по требованию при использовании электронного адреса: a_lixarev@mail.ru.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ) № 23-13-00207, <https://rscf.ru/project/23-13-00207/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Столяров А.В. // Вклад академической науки в развитие космической отрасли. М.: РАН, 2022. С. 369.
2. Вибе Д.З., Столяров А.В. // Земля и Вселенная. 2021. Т. 2. С. 19.
3. Мурга М.С., Вибе Д.З., Васюнин А.И. и др. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 4. С. 430.
4. Meshkov V.V., Stolyarov A.V., Ivanchik A.V., Varshalovich D.A. // JETP Letters. 2006. V. 83(8) P. 303.
5. Sharp T.E. // Atomic Data. 1971. V. 2. P. 119.
6. Seaton M.J. // Rep. Prog. Phys. 1983. V. 46, № 2. P. 167–257.
7. Greene C.H., Jungen Ch. // Adv. At. Mol. Phys. 1985. V. 21. P. 51.
8. Lefebvre-Brion H., Field R.W. The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition // Academic Press, 2004.
9. Bunker P.R. // J. Mol. Spectroscopy. 1972. V. 5. P. 478–494.
10. Kolos W., Wolniewicz L. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 3. P. 473.
11. Arcuni P.W., Hessels E.A., Lundeen S.R. // Phys. Rev. A. 1990. V. 41. № 7. P. 3648.
12. Пазюк Е.А., Пунышев В.И., Зайцевский А.В., Столяров А.В. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 1461.
13. Зар П. Теория углового момента М.: МИР, 1993. 351 с.
14. Jensen P. Bunker P.R. Computational Molecular Spectroscopy. N.Y.: 2000. 370 p.
15. Jungen Ch. Molecular Applications of Quantum Defect Theory. U.S.: Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1996. 654 p.
16. Child M.S. Theory of Molecular Rydberg States. Cambridge University Press, 2011.
17. Stolyarov A.V., Pupyshov V.I., Child M.S. // J. Phys. B. 1997. V. 30(14). P. 3077.
18. Stolyarov A.V., Child M.S. // J. Phys. B. 1999. V. 32(2) P. 527.
19. Stolyarov A.V., Child M.S. // Phys. Rev. A. 2001. V. 63(5). P. 052510.
20. Kiyoshima T., Sato S., Pazyuk E.A. et al. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118(1). P. 121.
21. Pachucki K. // Phys. Rev. A. 2010. V. 82. P. 032509.
22. Pachucki K., Komasa J. // Ibid. 2011. V. 83. P. 042510.
23. Silkowski M., Zientkiewicz M., Pachucki K. // Adv. Quant. Chem. 2021. V. 83.
24. Silkowski M., Pachucki K. // Mol. Phys. 2022. V. 120(19–20). P. e2062471.
25. Mulliken R.S. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86(16). P. 3183.
26. Dabrowski I., Tokaryk D.W., Lipson R.H., Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 189(1) P. 110.
27. Bishop D.M., Wetmore R.W. // Mol. Phys. 1973. V. 26(1). P. 145.
28. Zon B.A. // Sov. Phys. JETP. 1992. V. 75. P. 19.
29. Watson J.K.G. // Mol. Phys. 1994. V. 81(2). P. 277.
30. Bishop D.M., Cheung L.M. // J. Phys. B. 1978. V. 11. P. 3133.
31. Bishop D.M., Lam B. // Mol. Phys. 1988. V. 65(3). P. 679
32. NIST atomic data; <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
33. Muhyedeen B.R. J. // Euro. J. Sci. Res. 2017. P. 357.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 544.182+544.171

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ИОНИЗАЦИИ 6,6-ДИМЕТИЛ-ФУЛЬВЕНА
МЕТОДАМИ АЛГЕБРАИЧЕСКОГО ДИАГРАММНОГО ПОСТРОЕНИЯ
И СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ¹

© 2024 г. А. Б. Трофимов^{а, б, *}, А. Д. Скитневская^а, А. М. Белоголова^{а, б}, Э. К. Якимова^а,
Е. В. Громов^а

^аФГБОУ ВО Иркутский государственный университет, 664003 Иркутск, Россия

^бФГБУН Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, 664033 Иркутск, Россия

*e-mail: abtrof@mail.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Электронная структура и спектр ионизации 6,6-диметил-фульвена рассчитаны с использованием метода алгебраического диаграммного построения третьего порядка для одночастичной функции Грина (IP-ADC(3)) и метода уравнений движения для связанных кластеров в приближении модели однократных и двукратных возбуждений (IP-EOM-CCSD). Результаты использованы для интерпретации недавно полученного фотоэлектронного спектра 6,6-диметил-фульвена [M. H. Palmer et. al, Chem. Phys. Lett. 2022, 796, 139558]. Предложен ряд новых отнесений, среди которых наиболее значимым является отнесение ранее неотнесенного плеча третьей фотоэлектронной полосы в районе 10.5 эВ, которое согласно нашим IP-ADC(3)-расчетам, образовано сателлитными переходами, связанными с π -орбиталями фульвенового кольца $2a_2$ и $2b_1$. Полученные в работе данные также позволяют полагать, что у метода IP-EOM-CCSD и эквивалентных ему подходов имеются трудности с корректным описанием сателлитных состояний.

Ключевые слова: 6,6-диметил-фульвен, электронная структура, фотоэлектронные спектры, ионизация, квантово-химические расчеты, IP-ADC(3), IP-EOM-CCSD, SAC-CI

DOI: 10.31857/S0044453724050094, EDN: PJWUNG

ВВЕДЕНИЕ

6,6-диметил-фульвен (ДМФ, рис. 1) является одним из представителей класса фульвенов – фундаментальных органических молекул, играющих важную роль в органическом синтезе и металлоорганической химии. Молекула незамещенного фульвена имеет разветвленную систему сопряженных двойных связей, которая, однако, в отличие от изомерного бензола, не является ароматической. Кроме того, электронное строение фульвенов характеризуется наличием ненасыщенного пятичленного цикла, связанного с метилиденовым фрагментом посредством экзоциклической двойной связи, что обуславливает фотохимическую активность этих соединений и делает их интересными в теоретическом плане [1–8]. Для фульвенов, в частности, можно ожидать наличия достаточно сильных эффектов электронной корреляции [6], которые должны проявляться в первую очередь в спектрах ионизации [7, 8].

Ввиду недостаточной устойчивости незамещенного фульвена, его спектроскопическое исследование затруднено и в качестве альтернативы на практике для этих целей приходится использовать его более стабильные замещенные формы, такие как ДМФ. Недавно в синхротронном центре Elettra были получены фотоэлектронные спектры ДМФ высокого разрешения [8], которые демонстрируют ряд интересных особенностей, для объяснения которых в работе [8] были применены квантовохимические расчеты. Наиболее интригующим в спектре выглядит выраженное плечо третьей полосы ионизации в районе 10.5 эВ, происхождение которого, несмотря на предпринятые усилия, включавшие анализ колебательной структуры электронных линий, в работе [8] так и осталось невыясненным.

Поскольку в спектре ДМФ уже начиная с 10 эВ наблюдается заметное уширение полос, можно ожидать, что выше этой энергии спектр состоит из сложных комбинаций основных и сателлитных линий. Последние, как хорошо известно, являются

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

неотъемлемой частью любого спектра ионизации, а их появление обусловлено нарушением одноэлектронной картины ионизации [9]. Одноэлектронная картина хорошо работает для основных линий, представляющих собой процессы, состоящие в отрыве электрона от занятых орбиталей с образованием конфигурации типа «дырка» (h). Сателлиты соответствуют более сложным процессам, при которых удаление одного электрона сопровождается возбуждением другого с образованием конфигураций типа «две дырки—одна частица» ($2h-1p$). Сателлитные переходы заимствуют интенсивность у основных линий, что может быть описано как смешение конфигураций h - и $2h-1p$ -типа. Обычно такое конфигурационное взаимодействие начинает проявляться в области 12–15 эВ, становясь все более значимым по мере увеличения энергии, но в отдельных случаях, при наличии сильных эффектов электронной корреляции, может наблюдаться и при более низких энергиях [9]. При интерпретации спектров это закономерно делает все необычные структуры, не укладывающиеся в рамки одноэлектронной модели, объектом пристального внимания в плане возможного проявления многоэлектронных эффектов.

В связи с вышеизложенным, предложенное в работе [8] отнесение фотоэлектронного спектра ДМФ выглядит довольно необычно, т. к. совершенно не учитывает возможности появления сателлитов, интерпретируя спектр исключительно в терминах основных линий. Возможной причиной здесь являются результаты расчетов по методу конфигурационного взаимодействия приведенных по симметрии кластеров (SAC-CI) [10–12], на базе которых в работе [8] проводилось отнесение, предсказывающих во внешневалентной области спектра по непонятной причине наличие лишь переходов, соответствующих ионизации 13 высших занятых орбиталей ДМФ при полном отсутствии сателлитных линий. Первые сателлиты в расчетах появляются выше ~16 эВ и имеют очень низкую интенсивность.

В целях установления реальной физической картины, в данной работе нами было предпринято исследование внешневалентной ионизации ДМФ с использованием хорошо зарекомендовавшего себя метода алгебраического диаграммного построения третьего порядка для одночастичной функции Грина (IP-ADC(3)) [13–17]. Результаты сопоставлялись с экспериментальными данными из работы [8], а также с результатами дополнительно проведенных нами с использованием тех же геометрических параметров и базисных наборов расчетов по методу уравнений движения для связанных кластеров в приближении модели однократных и двукратных возбуждений (IP-EOM-CCSD) [18–20], полностью эквивалентных расчетам по методу SAC-CI.

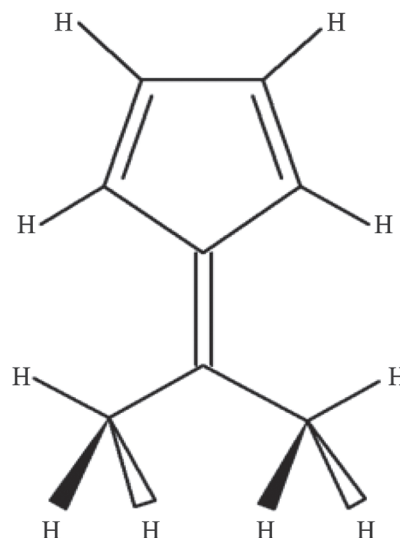


Рис. 1. Структура наиболее устойчивого конформера 6,6-диметил-фульвена.

РАСЧЕТЫ МЕТОДАМИ IP-ADC(3) И IP-EOM-CCSD

Энергии (E) и относительные интенсивности (P) вертикальных переходов в спектрах ионизации рассчитывались по методам IP-ADC(3) [13–15] и IP-EOM-CCSD [18–20] с использованием базисного набора *cc-pVTZ* [21, 22]. Расчеты проводились по программному комплексу Q-Chem [23]. Используемые в расчетах геометрические параметры ДМФ были получены путем их полной оптимизации в рамках метода теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с базисным набором *cc-pVTZ* по программе GAUSSIAN [24]. Спектральные огибающие строились путем свертки рассчитанных энергий и интенсивностей вертикальных переходов с функциями Лоренцева типа с полушириной линии 0.3 эВ. Для визуализации молекулярных орбиталей (МО) использовалась программа MOLDEN [25].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Орбитальная конфигурация ДМФ согласно расчетам по методу Хартри–Фока (ХФ) может быть записана следующим образом:

$$[\text{основная часть}] 10a_1^2 11a_1^2 1b_1^2 7b_2^2 12a_1^2 8b_2^2 1a_2^2 13a_1^2 9b_2^2 14a_1^2 2b_1^2 10b_2^2 3b_1^2 2a_2^2,$$

где основная часть включает все основные и внутривалентные орбитали, а обозначения МО даны с учетом их симметрии в рамках точечной группы C_{2v} , к которой относится ДМФ. Вид МО приведен на рис. 2.

ВЗМО 2a ₂ (π) 8.12 эВ		ВЗМО-7 1a ₂ (π) 14.85 эВ	
ВЗМО-1 3b ₁ (π) 8.73 эВ		ВЗМО-8 8b ₂ (σ) 15.15 эВ	
ВЗМО-2 10b ₂ (σ) 12.82 эВ		ВЗМО-9 12a ₁ (σ) 15.93 эВ	
ВЗМО-3 2b ₁ (π) 13.30 эВ		ВЗМО-10 7b ₂ (σ) 15.97 эВ	
ВЗМО-4 14a ₁ (σ) 13.65 эВ		ВЗМО-11 1b ₁ (π) 16.47 эВ	
ВЗМО-5 9b ₂ (σ) 14.24 эВ		ВЗМО-12 11a ₁ (σ) 18.27 эВ	
ВЗМО-6 13a ₁ (σ) 14.29 эВ		ВЗМО-13 10a ₁ (σ) 19.28 эВ	

Рис. 2. Верхние занятые МО 6,6-диметил-фульвена (с ВЗМО по ВЗМО-13), их симметрии и энергии по данным расчета в приближении ХФ/сс-рVTZ, а также качественные отнесения к различным типам (σ и π).

Построенные по результатам расчетов спектральные огибающие в случае методов IP-ADC(3) и IP-EOM-CCSD показаны в сопоставлении с экспериментальными данными на рис. 3 и 4 соответственно. Более подробные результаты приведены в табл. 1.

Спектральная огибающая на основе IP-ADC(3)-расчетов на хорошем качественном уровне воспроизводит экспериментальный спектр. Теоретическая огибающая при этом передает не только относительные положения спектральных максимумов, но и их характер. Хорошо видно (рис. 3), что, как и ожидалось, увеличение ширины максимумов в спектре обусловлено фотоэлектронными сателлитами, роль которых возрастает с увеличением энергии. Поскольку механизм появления сателлитов подразумевает заимствование интенсивностей у основных линий, то некоторые основные переходы в спектре заметно ослаблены. В целом, все это хорошо согласуется с известным для спектров ионизации нарушением орбитальной картины ионизации в средней части внешневалентной области спектра (начиная с ~ 15 эВ) [9]. Весьма необычным в рассматриваемом случае, однако, является факт появления низколежащих сателлитов, первый из которых согласно нашим расчетам имеет энергию всего лишь 11.15 эВ. Сателлит может быть охарактеризован как 2a₂⁻¹ 3b₁⁻¹ 4b₁ (2²A₂)-переход, берущий интенсивность у орбитали 2a₂, что на качественном уровне соответствует ионизации с одной из двух верхних занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) π-типа с одновременным π-π*-возбуждением с участием другой π-орбитали. Следующий более интенсивный сателлит с предсказываемой энергией 11.41 эВ представляет собой 2a₂⁻² 4b₁ (2²B₁)-переход, соответствующий ионизации π-ВЗМО с одновременным π-π*-возбуждением с этой же орбитали.

Появление столь необычно низкоэнергетических сателлитов в спектре ионизации ДМФ, скорее всего, может быть связано с наличием у него низколежащих возбуждений π-π*-типа. Согласно экспериментальным данным, низшее триплетное состояние ДМФ 3B²(π-π*) лежит вертикально всего лишь на 2.3 эВ выше основного [26, 27]. Кроме того, при описании электронного строения фульвенов заметную роль играют переносы электронной плотности по π-системе, выражающиеся в повышенной значимости различных π-π*-конфигураций и эффектов электронной корреляции в расчетах основного и возбужденных состояний [6, 27]. Эти же механизмы внутримолекулярного перераспределения π-плотности за счет π-π*-возбуждений очевидно задействованы в процессах ионизации, приводя к эффективному экранированию состояний с вакансиями внешних орбиталей ДМФ.

Наблюдаемое соответствие рассчитанного по методу IP-ADC(3) и экспериментального спектров

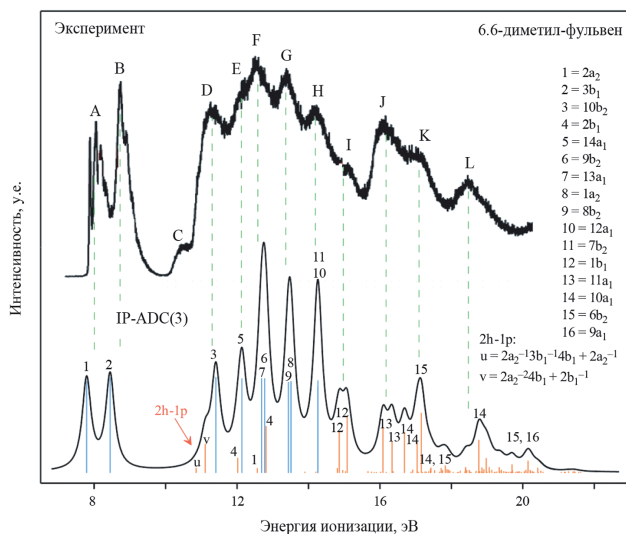


Рис. 3. Теоретический (IP-ADC(3)/cc-pVTZ), рассчитанный в данной работе, и экспериментальный, из работы [8], спектры ионизации 6,6-диметил-фульвена. Теоретический спектр сдвинут на -0.30 эВ относительно экспериментального; синим обозначены вертикальные переходы, которые могут рассматриваться как основные линии (с интенсивностями $P \geq 0.6$), красным – переходы, соответствующие спутным линиям ($P < 0.6$).

ДМФ является достаточным для интерпретации и отнесения экспериментальных данных на хорошем качественном уровне.

Низший максимум А с энергией ~ 8.1 эВ в экспериментальном спектре обусловлен переходом $2a_2^{-1}$ ($12A^2$), соответствующим ионизации высшей π -орбитали, для которого наши IP-ADC(3)-расчеты предсказывают вертикальную энергию ионизации 8.09 эВ.

Второй хорошо обособленный фотоэлектронный максимум В с энергией ~ 8.8 эВ в соответствии с нашими IP-ADC(3)-данными может быть однозначно отнесен к переходу $3b_1^{-1}$ ($12B^1$), соответствующему ионизации второй π -орбитали с рассчитанной энергией 8.75 эВ.

Как уже отмечалось во введении, интригующей структурой в спектре ДМФ является плечо С третьей полосы ионизации в районе ~ 10.5 эВ, происхождение которого не удалось объяснить в работе [8], где отнесение спектра проводилось с использованием метода SAC-CI. Результаты наших IP-EOM-CCSD-расчетов, аналогичных расчетам SAC-CI [8], но с использованием того же базиса и геометрии, что и в IP-ADC(3)-расчетах, показаны на рис. 4, где, кроме того, не применялось, как в случае [8], масштабирование энергий для улучшения согласия с экспериментом. Как хорошо видно, IP-EOM-CCSD-расчеты действительно

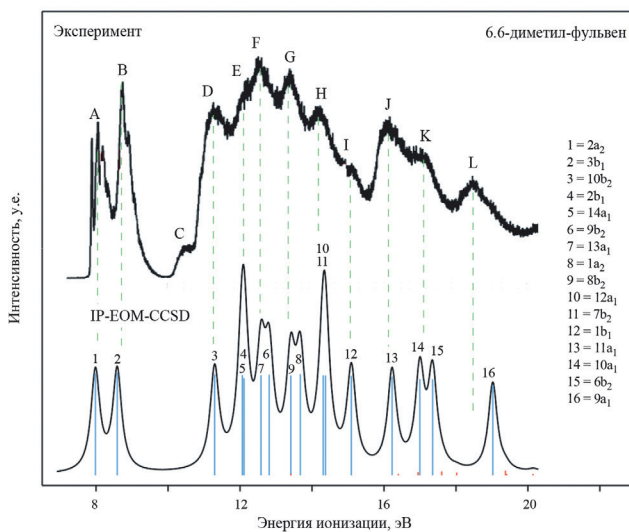


Рис. 4. Теоретический (IP-EOM-CCSD/cc-pVTZ), рассчитанный в данной работе, и экспериментальный, из работы [8], спектры ионизации 6,6-диметил-фульвена. Теоретический спектр сдвинут на -0.2 эВ относительно экспериментального; синим обозначены вертикальные переходы, которые могут рассматриваться как основные линии (с интенсивностями $P \geq 0.6$), красным – переходы, соответствующие спутным линиям ($P < 0.6$).

не объясняют происхождение плеча С, что послужило основанием для авторов [8] заключить, что плечо обусловлено переходом, не принадлежащим к спектру ДМФ. Вопреки этому, как хорошо видно из рис. 3, расчеты по методу IP-ADC(3) позволяют однозначно отнести плечо С к спектру ДМФ и объясняют его происхождение обсуждавшимися выше спутными $2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$ (2^2A_2) и $2a_2^{-2} 4b_1$ (2^2B_1), получающими интенсивность от основных линий орбитальной ионизации $2a_2^{-1}$ и $2b_1^{-1}$ соответственно.

Основную интенсивность третьей полосы ионизации с максимумом D, наблюдаемым в районе ~ 11.3 эВ, в соответствии с нашими данными дает переход $10b_2^{-1}$ (1^2B_2), для которого согласие абсолютной величины вертикальной энергии ионизации, рассчитанной на уровне IP-ADC(3) (11.71 эВ), несколько хуже, чем в случае предыдущих двух переходов $1h$ -типа.

Структура, соответствующая слабовыраженному максимуму E в районе ~ 12.1 эВ может быть отнесена к переходу $14a_1^{-1}$ (1^2A_1). В эту же структуру по всей видимости вносит вклад лежащий несколько ниже по энергии спутник $2a_2^{-2} 4b_1$ (3^2B_1), берущий интенсивность от орбитали $2b_1$.

Наиболее сильный в спектре максимум F в районе ~ 12.6 эВ образован согласно нашим данным IP-ADC(3)-расчетов несколькими переходами,

Таблица 1. Энергии (E , эВ) и интенсивности (P) тридцати низколежащих вертикальных ионизационных переходов 6,6-диметил-фульвена, рассчитанные в приближении IP-ADC(3)/сс-pVTZ в сравнении с результатами приближения IP-EOM-CCSD/сс-pVTZ и экспериментальными данными

Состояние	Конфигурация ^a		ADC(3)		CCSD		Эксперимент ^b
			E	P	E	P	
1^2A_2	$2a_2^{-1}$		8.09	0.85	8.18	0.93	8.1 (A)
1^2B_1	$3b_1^{-1}$		8.75	0.88	8.79	0.94	8.8 (B)
2^2A_2	$2a_2^{-1}$	$2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	11.15	0.01	—	—	10.5 (C)
2^2B_1	$2b_1^{-1}$	$2a_2^{-2} 4b_1$	11.41	0.26	—	—	
1^2B_2	$10b_2^{-1}$		11.71	0.88	11.49	0.92	11.3 (D)
3^2B_1	$2b_1^{-1}$	$2a_2^{-2} 4b_1$	12.32	0.13	12.31	0.89	12.1 (E)
1^2A_1	$14a_1^{-1}$		12.43	0.87	12.26	0.92	
3^2A_2	$2a_2^{-1}$	$2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	12.86	0.04	—	—	12.6 (F)
2^2A_1	$13a_1^{-1}$		12.99	0.88	12.78	0.92	
2^2B_2	$9b_2^{-1}$		13.07	0.87	13.01	0.92	
4^2B_1	$2b_1^{-1}$	$3b_1^{-2} 4b_1$	13.11	0.43	—	—	
3^2B_2	$8b_2^{-1}$		13.74	0.86	13.61	0.92	13.4 (G)
4^2A_2	$1a_2^{-1}$		13.81	0.88	13.87	0.93	
3^2A_1	$12a_1^{-1}$	$10b_2^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	14.20	<0.01	—	—	14.2 (H)
5^2A_2	$2a_2^{-1}$	$2a_2^{-2} 3a_2$	14.50	<0.01	—	—	
4^2B_2	$7b_2^{-1}$		14.56	0.80	14.57	0.92	
4^2A_1	$12a_1^{-1}$		14.56	0.85	14.51	0.92	
5^2B_2	$7b_2^{-1}$	$10b_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	15.11	0.04	—	—	15.1 (I)
5^2B_1	$1b_1^{-1}$	$3b_1^{-1} 2a_2^{-1} 3a_2$	15.16	0.41	15.29	0.91	
6^2B_2	$7b_2^{-1}$	$10b_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	15.26	0.02	—	—	
5^2A_1	$12a_1^{-1}$	$10b_2^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	15.33	0.01	—	—	
6^2B_1	$1b_1^{-1}$	$3b_1^{-1} 2a_2^{-1} 3a_2$	15.38	0.51	—	—	
6^2A_1	$11a_1^{-1}$	$14a_1^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	15.96	0.01	—	—	
7^2A_1	$10a_1^{-1}$	$9b_2^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	16.06	<0.01	—	—	16.1 (J)
6^2A_2	$2a_2^{-1}$	$2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 6b_1$	16.14	<0.01	—	—	
7^2B_1	$2b_1^{-1}$	$1a_2^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	16.20	<0.01	—	—	
7^2B_2	$6b_2^{-1}$	$13a_1^{-1} 2a_2^{-1} 4b_1$	16.32	<0.01	—	—	
8^2A_1	$11a_1^{-1}$	$13a_1^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	16.38	0.43	16.42	0.90	
8^2B_2	$9b_2^{-1}$	$9b_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	16.47	<0.01	—	—	
9^2A_1	$11a_1^{-1}$	$13a_1^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$	16.64	0.38	—	—	

^aДля состояний с доминированием $2h-1p$ -конфигураций наряду с формально наиболее значимой $2h-1p$ -конфигурацией также указана наиболее важная h -конфигурация, ответственная за интенсивность соответствующего перехода.

^bЭкспериментальные данные из работы [8], соответствующие положениям спектральных максимумов и плеч.

самыми интенсивными из которых являются основные переходы $13a_1^{-1}$ (2^2A_1) и $9b_2^{-1}$ (2^2B_2) и сателлиты $3b_1^{-2} 4b_1$ (4^2B_1) и $2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$ (3^2A_2), связанные с орбиталями $2b_1$ и $2a_2$ соответственно. При этом на уровне IP-ADC(3) наблюдается инверсия уровней $13a_1^{-1}$ и $9b_2^{-1}$ по сравнению с ХФ-описанием (рис. 2). Интересно, что сателлит $3b_1^{-2} 4b_1$ здесь вновь берет свою интенсивность от орбитали $2b_1$. При этом основная линия, соответствующая ионизации самой орбитали $2b_1$ в предсказываемом спектре отсутствует, что является результатом активной передачи ее интенсивности к различным сателлитам. Согласно ХФ-данным данная орбиталь является наиболее глубоко лежащей орбиталью π -типа и должна быть четвертой по счету внешней занятой орбиталью ДМФ (ВЗМО-3). Соответствующую линию можно было бы ожидать в окрестности максимума F (в районе 13 эВ), но она отсутствует. Такая ситуация является достаточно типичной для внутренних π -орбиталей циклических систем. В работе [28] она была охарактеризована как селективное нарушение орбитальной картины ионизации.

Полоса G с максимумом в районе ~ 13.4 эВ согласно нашим IP-ADC(3)-результатам образована двумя близко лежащими переходами $8b_2^{-1}$ (3^2B_2) и $1a_2^{-1}$ (4^2A_2), порядок которых вновь инвертирован по сравнению с предсказаниями теоремы Купманса (метода ХФ).

Полоса H с максимумом в районе ~ 14.2 эВ также образована преимущественно двумя переходами $7b_2^{-1}$ (4^2B_2) и $12a_1^{-1}$ (4^2A_1), которые согласно нашим данным (табл. 1), имеют вырожденные энергии ионизации. Кроме того сюда же вносят вклад низкоинтенсивные сателлиты, связанные с переходами $12a_1^{-1}$ и $2a_2^{-1}$. Рассматриваемая полоса является также своего рода границей, выше которой в спектре, согласно предсказаниям метода IP-ADC(3), основные линии орбитальной ионизации уже не встречаются в чистом виде.

Так, полоса I с максимумом в районе ~ 15.1 эВ образована исключительно различными сателлитными переходами, связанными с орбиталями $7b_2$, $1b_1$, $12a_1$. Следует заметить, что подобно π -орбитали $2b_1$, линия орбитали $1b_1$ не встречается в спектре в чистом виде, т. к. ее интенсивность полностью перераспределена между связанными с ней сателлитами. Орбиталь $1b_1$ также является орбиталью π -типа, локализованной на экзотрициклической двойной связи и метильных фрагментах (рис. 2).

Отнесение полос J и K с максимумами в области ~ 16.1 и ~ 17.0 эВ соответственно, становится более сложной задачей, т. к. точное описание переходов, вносящих в них вклад, уже не представляется возможным по причине их многочисленности. Кроме того, следует отдавать себе отчет,

что все встречающиеся здесь переходы являются сателлитами $2h$ - $1p$ -типа, точность описания которых в методе IP-ADC(3) ниже точности описания переходов $1h$ -типа: в то время как последние описываются на уровне третьего порядка многочастичной теории возмущений (ТВ), первые описываются лишь в первом порядке ТВ [13]. Таким образом, предсказания, касающиеся положения сателлитов в спектре имеют скорее качественный характер, в связи с чем обсуждение индивидуальных сателлитов в рассматриваемой области вряд ли является оправданным. Здесь можно лишь отметить, что наблюдаемые в эксперименте максимумы, как видно из рис. 3, образованы сложными комбинациями сателлитов, связанных с ионизацией орбиталей $11a_1$, $10a_1$, $6b_2$.

Эти же орбитали вместе с орбиталями $6b_2$ и $9a_1$ участвуют в формировании переходов, дающих вклад в фотоэлектронный максимум L в районе ~ 18.5 эВ. Хорошо видно (рис. 3), что область спектра выше 17 эВ уже практически не содержит отдельных интенсивных линий и сформирована плотным континуумом низкоинтенсивных сателлитных переходов. Данная область в литературе характеризуется как «корреляционный хвост» и соответствует переходу в режим ионизации, где доминируют многоэлектронные эффекты, а орбитальная картина ионизации полностью утрачивает свой смысл [9].

Как уже упоминалось выше, в рамках проверки результатов SAC-CI [8] нами были проведены расчеты по эквивалентному SAC-CI методу IP-EOM-CCSD. Рассчитанный по методу IP-EOM-CCSD спектр, воспроизводит данные SAC-CI [8], а также связанные с ними проблемы (рис. 4, табл. 1). Суть последних заключается в том, что ниже ~ 16 эВ рассчитанный по методу IP-EOM-CCSD спектр состоит исключительно из основных линий. Сателлитные переходы отсутствуют, так же как и какая-либо вариация интенсивностей основных линий. Данная особенность методов IP-EOM-CCSD и SAC-CI, насколько нам известно, ранее не обсуждалась в литературе и требует более тщательного теоретического анализа. Кроме того, очевидно, что результаты расчета спектров ионизации этими методами должны использоваться с большой осторожностью, т. к. могут не передавать реальную физическую картину.

ВЫВОДЫ

Проведенные с использованием неэмпирических квантовохимических методов IP-ADC(3) и IP-EOM-CCSD расчеты свидетельствуют, что природа электронной структуры 6,6-диметил-фульвена является весьма сложной из-за эффектов электронной корреляции, что, согласно данным метода IP-ADC(3), приводит, в частности, к значительному

возрастанию роли сателлитов в спектре ионизации. Перераспределение интенсивности от основных линий к сателлитам наблюдается уже начиная с ~ 10.5 эВ.

Наиболее ярким проявлением данного эффекта, согласно нашим результатам, является появление в спектре низколежащих сателлитов $2a_2^{-1} 3b_1^{-1} 4b_1$ (2^2A_2) и $2a_2^{-2} 4b_1$ (2^2B_1), получающих интенсивность от линий орбитальной ионизации $2a_2^{-1}$ и $2b_1^{-1}$ соответственно и обуславливающих плечо С экспериментального спектра в районе ~ 10.5 эВ, которое ранее [8] не могло быть отнесено к каким либо из ионизационных переходов 6,6-диметил-фульвена.

Примером интенсивного сателлиитообразования в спектре 6,6-диметил-фульвена также является нарушение орбитальной картины ионизации для глубоко лежащих π -орбиталей $2b_1$ и $1b_1$, в результате которого соответствующие им основные линии отсутствуют, а их интенсивность распределена между сателлитами в широкой области энергий.

Рассчитанная на уровне приближения IP-ADC(3)/cc-pVTZ спектральная огибающая на хорошем качественном уровне согласуется с недавно полученным фотоэлектронным спектром 6,6-диметил-фульвена [8], что позволило провести отнесение наблюдаемых полос. Полученные результаты существенно меняют имеющуюся в литературе интерпретацию спектра на основе расчетов по методу SAC-CI [8], предсказывающих отсутствие сателлитов во всей внешневалентной области ионизации 6,6-диметил-фульвена. Кроме того, это дает основания полагать, что у метода SAC-CI и эквивалентного ему приближения IP-EOM-CCSD имеются определенные проблемы с описанием $2h$ - $1p$ -состояний, которые заслуживают специального теоретического анализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № FZZE-2020-0025.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Preethalayam P., Krishnan K.S., Thulasi S. u др.* // Chem. Rev. 2017. Т. 117. № 5. С. 3930. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00210>
2. *Swan E., Platts K., Blencowe A.* // Beilstein J. Org. Chem. 2019. Т. 15. С. 2113. <https://doi.org/10.3762/bjoc.15.209>
3. *Martin-Somer A., Xue X.-S., Jamieson C.S. u др.* // J. Am. Chem. Soc. 2023. Т. 145. № 7. С. 4221. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c12871>
4. *Lindner M.M., Alachraf M.W., Mitschke B. u др.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2023. Т. 62. № 35. С. e202303119. <https://doi.org/10.1002/anie.202303119>
5. *Scott A.P., Agranat I., Biedermann P.U. u др.* // J. Org. Chem. 1997. Т. 62. № 7. С. 2026. <https://doi.org/10.1021/jo9624071>
6. *Replogle E.S., Trucks G.W., Staley S.W.* // J. Phys. Chem. 1991. Т. 95. № 18. С. 6908. <https://doi.org/10.1021/j100171a031>
7. *Gleiter R., Heilbronner E., Meijere A. de.* // Helv. Chim. Acta. 1971. Т. 54. № 4. С. 1029. <https://doi.org/10.1002/hlca.19710540409>
8. *Palmer M.H., Coreno M., De Simone M. u др.* // Chem. Phys. Lett. 2022. Т. 796. С. 139558. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139558>
9. *Cederbaum L.S., Domcke W., Schirmer J., Von Niessen W.* Adv. Chem. Phys. / Eds. I. Prigogine, S.A. Rice., Wiley Online Library. 1986. Т. LXV. С. 115. <https://doi.org/10.1002/9780470142899.ch3>
10. *Nakatsuji H., Hirao K.* // J. Chem. Phys. 1978. Т. 68. № 5. С. 2053. <https://doi.org/10.1063/1.436028>
11. *Nakatsuji H.* // Chem. Phys. Lett. 1979. Т. 67. № 2–3. С. 334. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)85173-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)85173-8)
12. *Ehara M., Hasegawa J., Nakatsuji H.* // Theory and Applications of Computational Chemistry.: Elsevier, 2005. С. 1099. <https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50082-2>
13. *Schirmer J., Cederbaum L.S., Walter O.* // Phys. Rev. A. 1983. Т. 28. № 3. С. 1237. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.28.1237>
14. *Schirmer J., Trofimov A.B., Stelter G.* // J. Chem. Phys. 1998. Т. 109. № 12. С. 4734. <https://doi.org/10.1063/1.477085>
15. *Dempwolff A.L., Paul A.C., Belogolova A.M. u др.* // Ibid. 2020. Т. 152. № 2. С. 024113. <https://doi.org/10.1063/1.5137792>
16. *Patanen M., Abid A.R., Pratt S.T. u др.* // Ibid. 2021. Т. 155. № 5. С. 054304. <https://doi.org/10.1063/5.0058983>
17. *Trofimov A.B., Holland D.M.P., Powis I. u др.* // Ibid. 2017. Т. 146. № 24. С. 244307. <https://doi.org/10.1063/1.4986405>
18. *Nooijen M., Bartlett R.J.* // Ibid. 1995. Т. 102. № 9. С. 3629. <https://doi.org/10.1063/1.468592>
19. *Sinha D., Mukhopadhyaya D., Chaudhuri R. u др.* // Chem. Phys. Lett. 1989. Т. 154. № 6. С. 544. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(89\)87149-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(89)87149-0)
20. *Stanton J.F., Gauss J.* // J. Chem. Phys. 1994. Т. 101. № 10. С. 8938. <https://doi.org/10.1063/1.468022>
21. *Dunning T.H.* // Ibid. 1989. Т. 90. № 2. С. 1007. <https://doi.org/10.1063/1.456153>
22. *Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J.* // Ibid. 1992. Т. 96. № 9. С. 6796. <https://doi.org/10.1063/1.462569>

23. Shao Y., Gan Z., Epifanovsky E. et al. // *Mol. Phys.* 2015. T. 113. № 2. С. 184.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2014.952696>
24. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuse-
ria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G.,
Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., X. Li, Car-
ricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G.,
Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V.,
Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D.,
Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B.,
Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrze-
wski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W.,
Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Haseg-
awa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O.,
Nakai H., Vreven T., Throssell K., J. Montgomery J.A.,
Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J.,
Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A.,
Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Ren-
dell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M.,
Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Och-
terski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O.,
Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16 Revision A.03,
Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016
25. Schaftenaar G., Vlieg E., Vriend G. // *J. Comput. Aid-
ed. Mol. Des.* 2017. T. 31. № 9. С. 789.
<https://doi.org/10.1007/s10822-017-0042-5>
26. Swiderek P., Michaud M., Sanche L. // *J. Chem.
Phys.* 1995. T. 103. № 19. С. 8424.
<https://doi.org/10.1063/1.470153>
27. Asmis K.R., Allan M., Schafer O. et al. // *J. Phys.
Chem. A.* 1997. T. 101. № 11. С. 2089.
<https://doi.org/10.1021/jp963129x>
28. Trofimov A., Schirmer J., Holland D.M. P. et al. // *J.
Chem. Phys.* 2001. T. 263. № 1. С. 167.
[https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00334-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00334-7)

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 539.192+539.194

НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕДУЦИРОВАННЫХ КВАРТИЧНЫХ,
СЕКСТИЧНЫХ И ОКТИЧНЫХ ПОСТОЯННЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ
КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ГАМИЛЬТониАНОВ НА ОСНОВЕ
ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ¹

© 2024 г. И. М. Ефремов^{a, b}, Д. В. Миллионщиков^{c, d}, С. В. Краснощеков^{a, *}

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119899, Москва, Россия

^bИнститут биохимической физики им. Н. М. Эмануэля Российской академии наук, 119334, Москва, Россия

^cМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Механико-Математический факультет,
119899, Москва, Россия

^dСеверо-Западный центр математических исследований имени Софьи Ковалевской,
Псковский государственный университет, Псков, Россия

* e-mail: sergeyk@phys.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 11.10.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

Сверхсложные колебательно-вращательные спектры свободных малоатомных молекул, содержащие десятки и сотни тысяч наблюдаемых линий в микроволновом и инфракрасном диапазоне, удобно описывать моделями на основе наборов эффективных колебательно-вращательных гамильтонианов, параметризованных небольшим числом спектроскопических редуцированных квартичных, сектичных и октичных постоянных. Эти величины, как правило, находят путем решения обратных задач, сочетая поэтапную интерпретацию спектра с подгонкой параметров. Для равновесных ядерных конфигураций квартичные и сектичные постоянные могут рутинно вычисляться по аналитическим формулам, в то время как определение колебательно возбужденных, а также октичных постоянных сталкивается со значительными сложностями теоретического и расчетного характера. В данном исследовании предлагается теоретический метод и описаны вычислительные алгоритмы для расчета редуцированных параметров эффективных гамильтонианов в четвертом и шестом порядках операторной теории возмущений. Показано, что в четвертом квартичные, а в шестом сектичные постоянные лучше согласуются с экспериментом. Получаемые в шестом порядке октичные постоянные могут использоваться для проверки или уточнения при решении обратной задачи. Теоретические результаты проиллюстрированы на примере расчета двух изотопологов молекулы SO₂.

Ключевые слова: колебательно-вращательная спектроскопия, эффективный гамильтониан, операторная теория возмущений, нормальное упорядочение операторов, октичные постоянные центробежного искажения

DOI: 10.31857/S0044453724050106, EDN: PJSWLL

ВВЕДЕНИЕ

Классическая квантовая теория колебательно-вращательных состояний и переходов свободных малых полужестких молекул в последние годы все более востребована по мере совершенствования электронных методов расчета поверхностной потенциальной энергии и дипольного момента, равно как и за счет роста числа важных

практических приложений. Хранение интерпретированных колебательно-вращательных спектров во многих существующих базах данных [1–4] необходимо, например, для мониторинга состава атмосферы Земли, медицинских приложений, аналитической химии, а также удаленного изучения состава и свойств астрофизических объектов, в том числе экзопланет. В значительной степени этот грандиозный проект опирается на результаты кропотливого решения частных задач экспериментального изучения малых фрагментов микроволновых (МВ)

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

и инфракрасных (ИК) спектров свободных молекул в газовой фазе [5]. Сложность и объем задач этого научного направления также обусловлена наличием нескольких изотопических разновидностей многих основных химических элементов (водород (H, D), углерод (^{12}C , ^{13}C), кислород (^{16}O , ^{18}O), сера (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S), хлор (^{35}Cl , ^{37}Cl) и др.).

В данной работе рассмотрена одна из фундаментальных задач указанного научного направления, а именно, неэмпирическое предсказание вращательных редуцированных спектроскопических констант эффективных гамильтонианов для описания резонансно невозмущенных колебательных состояний асимметричных волчков (*A*-редукция Ватсона) [6–10]. В зависимости от суммарной четной степени вращательных операторов они могут быть квартичными (четвертая степень по *J*), секстичными, октичными и более высоких степеней. Их число для каждой степени равно $n+1$, т.е. существует пять квартичных параметров $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ и т.д. Традиционным подходом для прямого определения аналитического вида эффективных гамильтонианов является теория возмущений (ТВ) [11], а полученные константы могут быть уточнены в процессе интерпретации колебательно-вращательных спектров и подгонки предсказанного спектра к экспериментальному при заданном виде эффективного гамильтониана, параметризованного постоянными центробежного искажения до определенной степени (например, включая октичные члены). Следует отметить, что сложность аналитического вывода формул, выражающих редуцированные постоянные через константы центробежного искажения (например, $\tau_{\alpha\beta}, \varphi_{\alpha\beta\gamma}$) резко возрастает при переходе от второго порядка ТВ к четвертому, в то время как аналитическое решение прямой задачи в шестом порядке для получения октичных постоянных было получено Ватсоном сравнительно недавно (2006) с использованием полуклассической теории и скобок Пуассона [10]. Более того, теоретические формулы для расчета редуцированных постоянных центробежного искажения относятся к равновесной конфигурации молекулы, в то время как наблюдаемые величины характеризуют вращательные свойства колебательно возбужденных состояний, в том числе основное колебательное состояние с нулевыми квантовыми числами. Дополнительную сложность вносит тот факт, что вычисление вращательных коммутаторов является сложной задачей и приходится пренебрегать малыми вкладками [8].

Существующая колебательно-вращательная операторная теория возмущений Ван Флека [12–16], основанная на серии контактных преобразований по колебательным, а затем вращательным операторам является подходящим теоретическим инструментом для решения глобальной задачи решения соответствующего уравнения Шрёдингера, однако

для ее успешной реализации необходимо выбрать подходящий метод вычисления вращательных коммутаторов. Ниже, в основной части настоящей работы, дан небольшой обзор различных вариантов выбора вращательного базиса (базиса универсальной обертывающей алгебры Ли $U(\mathfrak{su}(2))$) для формализма операторов углового момента (например, J^2, J_x, J_y, J_z) и существующих методов расчета вращательных (анти-) коммутаторов на основе техник нормального упорядочения операторов, реализуемых с помощью различных комбинаторных методов и специальных комбинаторных функций. Мы покажем, что полученные ранее универсальные аналитические формулы для нормального упорядочения вращательных операторов для одного из базисов, приведенных к лестничному представлению [17], эффективно решают проблему вычисления вращательных (анти-) коммутаторов, возникающих в контексте данных задач вращательной редукции. Указанный подход поддается удобной алгоритмизации и может быть реализован в виде компьютерного кода, подходящего для решения задач высокой степени сложности, требующих аналитических манипуляций с операторными полиномами, содержащими значительное число членов.

В настоящей работе представлены результаты практической реализации колебательной теории возмущений в шестом порядке и вращательной редукции в третьем порядке, основанные на универсальном использовании нормально упорядоченного вращательного базиса $J_z^a J_+^b J_-^c$. Данный подход позволяет проводить расчеты вплоть до октичных постоянных эффективных гамильтонианов, что и является основной целью данной работы. Кроме того, изучено влияние поправок в более высоких порядках теории возмущений на квартичные и секстичные постоянные.

Использование в данной работе в качестве отправной точки колебательно-вращательного гамильтониана Ватсона с параметрами молекулярной структуры и потенциальной энергии, вычисленными с использованием квантово-химического метода высокого уровня CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z, позволяет рассчитывать на хорошую корреляцию между предсказанными неэмпирически и экспериментальными параметрами эффективных гамильтонианов. Для численной проверки проведенной теоретической разработки и созданного программного обеспечения были использованы существующие экспериментальные данные по двум изотопологам диоксида серы ($^{32}\text{SO}_2$ и $^{32}\text{S}_{18}\text{O}_2$), которые обладают малыми эффектами динамической жесткости, что обеспечивает сходимость эффективного гамильтониана.

Структура основной части работы такова. В теоретической части рассмотрен вид колебательно-вращательного гамильтониана, проанализированы преимущества и недостатки различных

вариантов вращательных базисов, а затем рассмотрены основные теоретические положения сначала колебательной, а затем вращательной теории возмущений (редукции). Теоретический раздел завершается рассмотрением метода определения аналитического и численного вида параметров эффективного гамильтониана. В методическом разделе описан использованный метод расчета равновесной геометрии и секстичной поверхности потенциальной энергии, затем представлен функционал оригинального пакета высокопроизводительной компьютерной алгебры операторов углового момента WATSON, и наконец, приведены основные спецификации программного пакета ANCO, который интегрирует весь необходимый функционал для расчета численных значений наборов параметров эффективного гамильтониана. В обсуждении результатов проводится сравнение предсказанных значений спектроскопических параметров с экспериментальными данными, а в заключении разделе сформулированы выводы.

ТЕОРИЯ МЕТОДА

Гамильтониан. В настоящем исследовании использован колебательно-вращательный гамильтониан Ватсона [11, 18]

$$\widehat{H}_{vr} = \frac{1}{2} \sum_k^M \omega_k \widehat{p}_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} (\widehat{J}_\alpha - \widehat{\pi}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} (\widehat{J}_\beta - \widehat{\pi}_\beta) + V(q) - \frac{1}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}. \quad (1)$$

в котором обратный тензор инерции раскладывается до суммарной четвертой степени по колебательным операторам ($\mu_{\alpha\beta} \approx q^4$), а потенциальная энергия раскладывается до шестой степени по колебательным переменным – безразмерным нормальным модам, $V(q) \approx q^6$. Остальные обозначения в (1) имеют обычный смысл [11].

Выбор колебательного и вращательного базисов. Естественным вариантом вращательного базиса является выбор на основе декартовых компонент оператора углового момента, при этом базисные операторы конструируются с учетом их требуемой эрмитовости или анти-эрмитовости, с этой целью также добавлен численный множитель:

$$J_{abc}^{(xyz)} = D(a, b, c) (J_x^a J_y^b J_z^c + J_z^c J_y^b J_x^a). \quad (2)$$

Этот вариант базисных операторов широко использовался как в оригинальных работах Ватсона [6–8], так и в более поздних исследованиях Тютеева с сотр. [19–21].

Альтернативным вариантом базиса является конструкция на основе антикоммулятора

с использованием анти-коммулятора с операторами рождения/уничтожения и коммутирующим множителем в виде оператора Казимира:

$$J_{abc}^{(\pm 2)} = D(a, b, c) J_z^{2a} [J_z^b (J_+^c + J_-^c)]_+. \quad (3)$$

Базисные функции такого типа традиционно используются для построения редуцированных эффективных гамильтонианов. Еще одним возможным вариантом выбора вращательного базиса является т.н. *R*-базис, для которого были выведены и опубликованы формулы для расчета (анти-) коммутаторов [19].

Каждый из описанных выше операторных базисов имеет определенные достоинства и недостатки, но в общем можно резюмировать, что с вычислительной точки зрения они являются либо громоздкими, либо для них отсутствуют или не опубликованы аналитические формулы для разложения их произведений по базисным операторам. В связи с необходимостью проведения высокопроизводительных расчетов нами был использован универсальный базис, скомпонованный из операторов рождения и уничтожения [17]:

$$J_{abc}^{(z\pm)} = J_z^a J_+^b J_-^c. \quad (4)$$

Этот базис весьма удобен для вычисления матричных элементов и расчета коммутаторов, поскольку для него выведена формула нормального упорядочения [17]. Необходимость расчета произведений операторов вида (4) возникает как при проведении колебательных, так и вращательных контактных преобразований. Действительно, в общем случае отдельные слагаемые молекулярного гамильтониана содержат произведения колебательных и вращательных операторов, поэтому в коммутаторах возникают удвоенные произведения операторов вида (4) и произведения нормально упорядоченных колебательных бозонных операторов рождения-уничтожения, которые далее вновь преобразуются к нормальному виду (здесь для упрощения включены только одномодовые колебательные операторы):

$$\begin{aligned} & [J_z^c J_+^d J_-^e (a_j^\dagger)^k a_j^l, J_z^f J_+^g J_-^h (a_j^\dagger)^m a_j^n]_{\pm} = \\ & = J_z^c J_+^d J_-^e J_z^f J_+^g J_-^h (a_j^\dagger)^k a_j^l (a_j^\dagger)^m a_j^n \pm \\ & \pm J_z^f J_+^g J_-^h J_z^c J_+^d J_-^e (a_j^\dagger)^m a_j^n (a_j^\dagger)^k a_j^l = \\ & = \sum_i D_i^{\pm} J_z^{\alpha_i} J_+^{\beta_i} J_-^{\gamma_i} (a_j^\dagger)^{\delta_i} a_j^{\varepsilon_i}. \end{aligned} \quad (4a)$$

Колебательная теория возмущений. Исходный колебательно-вращательный оператор гамильтониана *H* в рамках канонической теории возмущений Ван Флека *n*-ного порядка (CVPT(*n*)) подвергается *K* унитарным (также используется термин

«контактным») преобразованиям $U = U_K \dots U_2 U_1$, которые пошагово приводят его к требуемому виду:

$$\widehat{H} = U H U^{-1} = U_K \dots U_2 U_1 H U_1^{-1} U_2^{-1} \dots U_K^{-1}. \quad (5)$$

Последовательность этих преобразований по колебательным операторам выбирается таким образом, чтобы результирующий оператор коммутировал с оператором нулевого порядка H_0 , что дает возможность определить собственные значения нового оператора используя волновые функции H_0 . Это условие достигается путем обеспечения коммутруемости обоих операторов: $[\widehat{H}, H_0] = 0$. Поскольку исходный гамильтониан (1) содержит члены разного порядка малости, для получения физически значимого решения последовательность унитарных преобразований (5) строится с использованием параметра возмущений, при этом гамильтониан разлагает по степеням параметра λ ,

$$H(\lambda) = H_0 + \sum_{k=1}^K \lambda^k H_k. \quad (6)$$

параметр λ также вводят под экспоненту, отвечающую за унитарные преобразования, $U_k(\lambda) = \exp(i\lambda^k S_k)$. Далее, используя обычную технику теории возмущений, можно получить следующее общее выражение для гамильтониана $\widehat{H}_k^{(K)}$ порядка малости k , подвергнутого K последовательным унитарным преобразованиям [22–24],

$$\begin{aligned} \widehat{H}_k^{(K)} &= \widehat{H}_k^{(K-1)} + \\ &+ \sum_{m=0}^{l-1} \frac{i^{l-m}}{(l-m)!} \underbrace{[S_K, [S_K, \dots [S_K, \widehat{H}_{K+m+L}^{(K-1)}] \dots]}_{l-m}, \quad (7) \\ l &= \frac{k-L}{K}, L = \text{mod}(k, K). \end{aligned}$$

Окончательный вид преобразованного гамильтониана $\widehat{H}_k^{(K)}$ получается суммированием,

$$\widehat{H}^{(K)} = H_0 + \sum_{k=1}^K \widehat{H}_k^{(K)}. \quad (8)$$

Генераторы унитарных преобразований могут быть тривиально найдены при переходе к представлению вторичного квантования [14],

$$q = 2^{-1/2}(a^\dagger + a), p = 2^{-1/2}i(a^\dagger - a). \quad (9)$$

Разбиение гамильтониана по порядкам удобно проводить с помощью схемы Нильсена–Амата, в рамках которой порядок малости определяется суммой степеней колебательных и вращательных операторов. При работе с колебательно-вращательным гамильтонианом на первом этапе (до реду-

кции) унитарные преобразования проводятся только по колебательным операторам, при этом возникает неопределенность отнесения оператора жесткого ротатора к формально нулевому порядку (его степень равна степени гармонического осциллятора), поскольку с физической точки зрения вращательные уровни на порядок меньше колебательных. Различные соображения и варианты компоновки коммутаторов для решения этой задачи рассматривались, например, в работах [16, 24–27]. Как было показано в диссертации [28], корректным вариантом схемы CVPT(n) является добавление жесткого ротатора к возмущению первого порядка во всех коммутаторах, при этом генератор первого унитарного преобразования рассчитывается без такой добавки. Следует отметить, что в колебательной теории возмущений физически значимыми являются только четные порядки, при этом интересующие нас члены, отвечающие квартичным постоянным центробежного искажения, появляются во втором порядке, секстичные – в четвертом, а октичные – в шестом. Получаемые эффективные гамильтонианы помимо чисто вращательных операторов также содержат аналогичные члены с колебательными операторными множителями, которые необходимо предварительно проинтегрировать при расчете колебательно усредненных состояний.

Вращательная теория возмущений (редукция). Теория вращательной редукции была разработана Ватсоном в серии работ, начиная с 60-х годов XX века [6–10]. Целью редукции является уменьшение числа параметров во вращательных эффективных гамильтонианах, получаемых в рамках теории возмущений, до физически значимого независимого набора, который может быть однозначно восстановлен по экспериментальным данным ввиду отсутствия линейных зависимостей между уточняемыми параметрами. В настоящей работе мы ограничим рассмотрение широким классом молекул орторомбического класса точечных групп симметрии, который включает распространенные типы симметрии C_{2v} , D_{2h} и другие. Как было показано Ватсоном [8], вращательные гамильтонианы для молекул более низкой симметрии могут быть приведены к орторомбической форме с помощью дополнительного начального преобразования. При условии полносимметричности прямого произведения $\Gamma(J_x^a) \times \Gamma(J_y^b) \times \Gamma(J_z^c)$ для молекул орторомбической симметрии (C_{2v} , D_{2h} , D_2) секстичный вращательный гамильтониан имеет вид [8]:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{rot}^{(6)} &= \sum_{\alpha} B_{\alpha} J_{\alpha}^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta} T_{\alpha\beta} J_{\alpha}^2 J_{\beta}^2 + \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha\alpha} J_{\alpha}^6 + \\ &+ \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \Phi_{\alpha\alpha\beta} (J_{\alpha}^4 J_{\beta}^2 + J_{\beta}^2 J_{\alpha}^4) + \\ &+ \Phi_{xyz} (J_x^2 J_y^2 J_z^2 + J_z^2 J_y^2 J_x^2). \quad (10) \end{aligned}$$

Аналогично можно построить октичные и дектичные гамильтонианы с нередуцированными постоянными центробежного искажения $\Theta_{\alpha\beta\gamma\delta}$, $X_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}$, но получаемые выражения имеют более громоздкий вид и здесь не приводятся.

Вращательная операторная теория возмущений строится аналогичным образом с использованием формулы (7) и в третьем порядке получается такая система уравнений:

$$\tilde{H}_{rot} = \tilde{H}_2 + \tilde{H}_4 + \tilde{H}_6 + \tilde{H}_8 + \dots, \quad (11)$$

где члены разного порядка малости имеют следующий преобразованный вид:

$$\tilde{H}_2 = H_2, \quad (12a)$$

$$\tilde{H}_4 = H_4 + i[H_2, S_3], \quad (12b)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_6 = H_6 + i[H_4, S_3] - \frac{1}{2}[[H_2, S_3], S_3] + \\ + i[H_2, S_5], \end{aligned} \quad (12c)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_8 = H_8 + i[H_6, S_3] - \frac{1}{6}i[[[H_2, S_3], S_3], S_3] - \\ - \frac{1}{2}[[H_4, S_3], S_3] + i[(H_4 + i[H_2, S_3]), S_5] + \\ + i[H_2, S_7]. \end{aligned} \quad (12d)$$

Генератор первого унитарного преобразования S_3 определяется из условия трехдиагональности оператора (12b), для этого необходимо вычислить его аналитически, задав предварительно параметризованный вид оператора S_3 . Как было показано Ватсоном, этот генератор имеет суммарную степень на единицу меньше, чем аннулируемые члены четвертой степени в H_4 . Условие полносимметричности, а также ограничение случаем орторомбического типа симметрии приводят к следующему виду оператора S_3 :

$$S_3 = s_{111}(J_x J_y J_z + J_z J_y J_x). \quad (13)$$

Для вычисления коммутатора в (12b) удобно воспользоваться аналитической формулой для приведения произведения операторов вида (4) к нормальному виду, перейдя предварительно к этому операторному базису. Получаемый в результате оператор суммы (12a) и (12b) имеет 14 различных операторных членов, из которых только пара операторов J_+^4, J_-^4 являются нетрехдиагональными (здесь нередуцированные квартичные постоянные центробежного искажения [29, 30] связаны с константами в (10) соотношением $\tau_{\alpha\beta} = \frac{1}{4}T_{\alpha\beta}$):

$$J_{\pm}^4 \left(\frac{1}{4}s_{111}(B_x - B_y) + \frac{1}{64}(\tau_{xx} + \tau_{yy} - 2\tau_{xy}) \right). \quad (14)$$

Условие трехдиагональности (12b) достигается путем приравнивания коэффициента при операторах в выражении (14) нулю и тривиального решения полученного уравнения относительно s_{111} :

$$s_{111} = -\frac{1}{16} \frac{\tau_{xx} + \tau_{yy} - 2\tau_{xy}}{B_x - B_y}. \quad (15)$$

Поскольку все константы, входящие в правую часть (15) известны, нетрудно получить редуцированный в первом порядке оператор (11), в котором на первом шаге редукции для определения спектроскопических констант $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$ можно ограничиться квартичными членами включительно. Для получения аналитического или численного вида указанных констант достаточно сравнить вид редуцированного квартичного гамильтониана, заданного посредством констант в формулах (10) и (15) с каноническим видом эффективного гамильтониана, записанного посредством констант $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$.

Аналогичным образом строится второе и третье унитарные преобразования, при этом генераторы преобразований имеют вид:

$$\begin{aligned} S_5 = s_{311}(J_x^3 J_y J_z + J_z J_y J_x^3) + \\ + s_{131}(J_x J_y^3 J_z + J_z J_y^3 J_x) + s_{113}(J_x J_y J_z^3 + J_z^3 J_y J_x). \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} S_7 = s_{511}(J_x^5 J_y J_z + J_z J_y J_x^5) + \\ + s_{151}(J_x J_y^5 J_z + J_z J_y^5 J_x) + \\ + s_{115}(J_x J_y J_z^5 + J_z^5 J_y J_x) + \\ + s_{133}(J_x J_y^3 J_z^3 + J_z^3 J_y^3 J_x) + \\ + s_{313}(J_x^3 J_y J_z^3 + J_z^3 J_y J_x^3) + \\ + s_{331}(J_x^3 J_y^3 J_z + J_z J_y^3 J_x^3). \end{aligned} \quad (17)$$

Во втором порядке имеются три, а в третьем – шесть пар нетрехдиагональных операторов, подлежащих аннулированию за счет подбора параметров в (16) и (17):

$$J_z^2 J_+^4 / J_z^2 J_-^4, J_+^5 J_- / J_+ J_-^5, J_+^6 / J_-^6, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} J_z^4 J_+^4 / J_z^4 J_-^4, J_z^2 J_+^5 J_- / J_z^2 J_+ J_-^5, J_+^6 J_-^2 / J_+^2 J_-^6, \\ J_z^2 J_+^6 / J_z^2 J_-^6, J_+^7 J_- / J_+ J_-^7, J_+^8 / J_-^8. \end{aligned} \quad (19)$$

Фактически наборы этих параметров могут быть получены путем решения систем линейных

уравнений, в которых неизвестными являются только параметры s_{klm} . Ввиду громоздкости формализма промежуточные формулы здесь не приводятся, но могут быть предоставлены авторами по запросу.

Определение параметров эффективного гамильтониана. Каноническая форма A -редуцированного октичного эффективного гамильтониана Ватсона такова [31]:

$$\begin{aligned}
 H_v = & \frac{1}{2}(B_x + B_y + B_z)J^2 - \frac{1}{2}(B_x + B_y)J_z^2 + \\
 & \frac{1}{2}(B_x - B_y)(J_x^2 - J_y^2) - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J_z^2 J^2 - \\
 & - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J J^2 J_x^2 + 2\delta_J J^2 J_y^2 - \\
 & - \delta_K p[J_z^2, J_x^2 - J_y^2] + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + \\
 & + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + 2h_J J^4 J_x^2 - 2h_J J^4 J_y^2 + \\
 & + h_{JK} J^2 [J_z^2, J_x^2 - J_y^2] + h_K [J_z^4, J_x^2 - J_y^2] L_K J_z^8 + \\
 & + L_{KKJ} J^2 J_z^6 + L_{JK} J^4 J_z^4 + L_{KJJ} J^6 J_z^2 + L_J J^8 + \\
 & + [l_K J_z^6 + l_{KJ} J^2 J_z^4 + l_{JK} J^4 J_z^2 + l_J J^6, J_x^2 - J_y^2]
 \end{aligned} \quad (20)$$

После проведения трех унитарных преобразований (12) полученный оператор представляет собой операторный полином с алгебраическими множителями, записанный в базисе (4). После перехода к такому же базису для оператора (20) и далее путем сравнения коэффициентов нетрудно выразить искомые параметры эффективного гамильтониана (20) посредством нередуцированных вращательных постоянных и постоянных центробежного искажения, а также зная вид и численные значения параметров s_{klm} . Весь необходимый формализм может быть реализован с помощью компьютерной алгебры, а полученные формулы могут быть закодированы, например, на высокопроизводительном языке программирования.

МЕТОДЫ РАСЧЕТОВ

Молекулярные структуры, поверхности потенциальной энергии, теория возмущений. Равновесная структура молекулы SO_2 и секстичные поверхности потенциальной энергии в нормальных координатах ее двух изотопологов (включая все члены с четырьмя разными индексами нормальных мод) были рассчитаны с помощью программного комплекса CFOUR (v2.1) [32] квантово-химическим методом связанных кластеров (CCSD(T)) с базисным набором cc-pV(Q+d)Z [33], интегрированным с основным программным комплексом ANCO [34–38], осуществляющим расчеты по колебательной и вращательной теории

возмущений (VR-CVPT(n), $n=2,4,6$), с помощью дополнительной программы C4DRV [39]. Оптимизированные параметры равновесной геометрии составили: $r_e(S-O) = 1.4355 \text{ \AA}$, $\angle(O-S-O) = 119.385^\circ$. Рассчитанные в втором порядке колебательной теории возмущений с секстичным силовым полем фундаментальные частоты хорошо согласуются с экспериментальными значениями из работы [40] (в скобках): $\nu_1 = 1156.97 \text{ cm}^{-1}$ (1151.71), $\nu_2 = 518.19 \text{ cm}^{-1}$ (517.87), $\nu_3 = 1367.28 \text{ cm}^{-1}$ (1362.06).

Компьютерная алгебра операторов углового момента. Вращательная теория возмущений третьего порядка для операторов углового момента требует интенсивной алгебры, которая в принципе может быть реализована с использованием подходящих компьютерных систем (например, Wolfram Mathematica), однако сложности проведения расчета с включением десятых степеней операторов углового момента потребовали создания высокопроизводительной компьютерной алгебры WATSON [41], написанного на языке Фортран-95. Подробности реализации соответствующих алгоритмов выходят за рамки данной публикации, однако можно перечислить основной функционал данного пакета. Он включает конвертацию декартовых представлений произведений операторов в лестничное представление ($J_{abc}^{(z\pm)} = J_z^a J_{\pm}^b J_{\pm}^c$), расчет коммутаторов и анти-коммутаторов на основе аналитических формул приведения к нормальной форме [17], умножение операторных полиномов друг на друга, приведение подобных членов в полиномах, сбор подобных операторных членов с выделением алгебраических множителей, и т.д. Все коэффициенты при операторах хранятся в аналитическом виде и включают алгебраические множители, мнимую единицу и целые дроби. Протестированный программный комплекс существенно превосходит скорость работы стандартных пакетов компьютерной алгебры при решении аналогичной задачи. Необходимые вычисления для определения вида коэффициентов при операторах A -редуцированного Гамильтониана Ватсона были выполнены за время, исчисляемое секундами.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор молекул. Для наиболее достоверной проверки разработанных теоретических положений и созданного компьютерного кода целесообразно выбрать хорошо изученные малые молекулы с надежно определенными полными экспериментальными данными, и при этом характер молекулярной динамики должен соответствовать теоретической модели полужесткой молекулы с хорошей сходимостью оператора эффективного гамильтониана. Этим требованиям отвечает молекула диоксида серы, относящаяся

Таблица 1. Параметры А-редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для состояния (0,0,0) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, рассчитанные с помощью операторной теории возмущений 2/4/6-порядков с использованием ППЭ на уровне теории CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z

Параметр	Фактор	CVPT (2)	Δ , % ^a	CVPT (4)	Δ , %	CVPT (6)	Δ , %	Эксперимент [44]
Δ_J	$\times 10^{-6}$	0.21465602	-2.67	0.21562501	-2.23	0.21562850	-2.23	0.220539
Δ_{JK}	$\times 10^{-6}$	-3.76336299	-3.53	-3.85173703	-1.27	-3.85339240	-1.23	-3.901238
Δ_K	$\times 10^{-6}$	80.81381740	-6.47	84.82675200	-1.82	84.96229460	-1.67	86.401542
δ_J	$\times 10^{-6}$	0.05515276	-2.80	0.05551804	-2.16	0.05551846	-2.16	0.056742
δ_K	$\times 10^{-6}$	0.73915297	-12.66	0.82212405	-2.86	0.82460349	-2.56	0.846292
H_J	$\times 10^{-12}$			0.36566875	-2.39	0.36850840	-1.63	0.374617
H_{JK}	$\times 10^{-12}$			-0.47309017	-140.77	0.97900519	-15.63	1.160311
H_{KJ}	$\times 10^{-9}$			-0.57865823	-10.92	-0.62569722	-3.68	-0.649607
H_K	$\times 10^{-9}$			10.74965710	-13.03	11.92653160	-3.51	12.360428
h_J	$\times 10^{-12}$			0.17676172	-3.41	0.17844224	-2.49	0.183007
h_{JK}	$\times 10^{-12}$			-0.32593820	34.11	-0.14946863	-38.50	-0.243030
h_K	$\times 10^{-9}$			0.46779568	-17.64	0.54130371	-4.70	0.567987
L_J	$\times 10^{-18}$					-1.17842766	6.78	-1.103600
L_{JK}	$\times 10^{-18}$					4.27412032	-142.95	-9.950800
L_{JK}	$\times 10^{-15}$					-8.76348699	-20.13	-10.972610
L_{KKJ}	$\times 10^{-15}$					148.604671	-17.80	180.780400
L_K	$\times 10^{-15}$					-2127.41456	-18.46	-2608.919
l_J	$\times 10^{-18}$					-0.58522998	-3.68	-0.607568
l_{JK}	$\times 10^{-18}$					-2.00484636	0.24	-2.3683 [45]
l_{KJ}	$\times 10^{-15}$					2.96705011	16.62	2.544160
l_K	$\times 10^{-15}$					-252.652504	-20.85	-319.192000

^a Уклонение расчетных значений здесь и далее рассчитывается по формуле: $\Delta = 100\% * (\text{экс.} - \text{расчет}) / \text{экс.}$

к орторомбической точечной группе симметрии C_{2v} с параметром асимметрии жесткого волчка $\kappa = (2B - A - C) / (A - C) = -0.941663$ и соответствующим $I\Gamma$ -представлением декартовых осей относительно главных осей инерции. Далее, поскольку изучаемая теоретическая модель не учитывает резонансные взаимодействия между колебательными состояниями, мы выбрали основное колебательное (0,0,0) и первое возбужденное деформационное ν_2 (0,1,0). Следует заметить, что в литературе описан теоретический подход к проведению вращательной редукции диады колебательных состояний, взаимодействующей посредством резонансов Ферми или Кориолиса [42, 43]. Реализация указанного подхода с использованием техник, описанных в данной работе, станет предметом наших будущих исследований.

Основной изотополог SO_2 . Спектроскопические параметры основного колебательного состояния наиболее распространенного изотополога молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ были найдены в работе [44]. Полученный экспериментально набор включал все

оптимальные постоянные центробежного искажения в А-редукции Ватсона кроме l_{JK} , а также шесть параметров степени выше восьмой. В предшествующей подробной работе [45] были получены наборы параметров как для основного состояния, так и для ν_2 . Плохо определяемые параметры l_{JK} и l_{KJ} были приняты равными для обоих состояний. Отсутствующий параметр из набора [44] был взят из [45].

Что касается возбужденного состояния (0,1,0), следует упомянуть работы [45–47], из которых для сравнения с расчетом была выбрана последняя работа [47]. После сравнения наших расчетных величин с экспериментальными одна из констант (l_J) была взята из более ранней работы [45], поскольку величина из [47] демонстрировала аномальный знак уклонения расчета от эксперимента.

Экспериментальные данные и результаты расчетов для второго, четвертого и шестого порядков приведены в табл. 1,2. Как видно из этих таблиц, расчетные значения для квартичных постоянных значительно улучшаются при переходе от второго к четвертому порядку и далее лишь незначительно

Таблица 2. Параметры *A*-редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для состояния (0,1,0) молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, рассчитанные с помощью операторной теории возмущений 2/4/6-порядков с использованием ППЭ на уровне теории CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z

Параметр	Фактор	CVPT(2)	Δ , %	CVPT(4)	Δ , %	CVPT(6)	Δ , %	Эксперимент [47]
Δ_J	$\times 10^{-6}$	0.21465602	-2.89	0.21605302	-2.25	0.21610882	-2.23	0.221034
Δ_{JK}	$\times 10^{-6}$	-3.76336299	-7.56	-4.00493381	-1.63	-4.01574837	-1.37	-4.071333
Δ_K	$\times 10^{-6}$	80.8138174	-15.66	92.9991129	-2.94	93.8698388	-2.03	95.81353
δ_J	$\times 10^{-6}$	0.05515276	-3.37	0.05584086	-2.16	0.05586147	-2.12	0.057074
δ_K	$\times 10^{-6}$	0.75516643	-27.06	0.99898886	-3.51	1.00948485	-2.50	1.035361
H_J	$\times 10^{-12}$			0.36566875	-3.52	0.36787334	-2.94	0.379010
H_{JK}	$\times 10^{-12}$			-0.41903982	-109.61	3.96298053	-9.13	4.361000
H_{KJ}	$\times 10^{-9}$			-0.57899402	-23.45	-0.71458003	-5.52	-0.756320
H_K	$\times 10^{-9}$			10.74993880	-30.09	14.2433044	-7.37	15.37730
h_J	$\times 10^{-12}$			0.17676172	-3.20	0.17867114	-2.16	0.182610
h_{JK}	$\times 10^{-12}$			-1.06312174	67.95	-0.62031335	-2.00	-0.633000
h_K	$\times 10^{-9}$			0.49070203	-34.73	0.70765161	-5.87	0.751770
L_J	$\times 10^{-18}$					-1.17842396	-26.71	-1.608000
L_{JK}	$\times 10^{-18}$					11.5687883	-59.26	28.40000
L_{JK}	$\times 10^{-15}$					-10.2814603	-37.73	-16.51000
L_{KKJ}	$\times 10^{-15}$					152.766829	-35.94	238.4700
L_K	$\times 10^{-15}$					-2130.06592	-47.07	-4024.000
l_J	$\times 10^{-18}$					-0.58522813	-9.18	-0.64438 [45]
l_{JK}	$\times 10^{-18}$					-1.49654170	-96.73	-45.70000
l_{KJ}	$\times 10^{-15}$					4.11147270	-34.11	6.240000
l_K	$\times 10^{-15}$					-296.096992	-39.04	-485.7000

от четвертого к шестому. Остаточная ошибка расчета носит систематический характер и примерно равна -2%. Похожая картина наблюдается и для секстичных постоянных, например, согласие констант H_{JK} с экспериментом улучшается на порядок. Результат расчета в шестом порядке показывает, что уклонение расчета от эксперимента обычно составляет несколько процентов, причем предсказанные значения по абсолютной величине систематически занижены. Для основного состояния константы H_{JK} и h_{JK} определяются несколько хуже. Октичные постоянные (0,0,0) соответствуют эксперименту с точностью не хуже 20%, за исключением L_{JK} . Для состояния (0,1,0) систематическая ошибка для шести констант из девяти не превышает -40%.

Изотополог S^{18}O_2 . В отличие от основного изотополога диоксида серы, ИК спектры высокого разрешения ^{18}O -замещенного изотополога сравнительно мало изучены. В контексте настоящей работы следует упомянуть публикации [48–50]. Наборы *A*-редуцированных спектроскопических постоянных центробежного искажения основного состояния были найдены в [48–50], для сравнения

(см. табл. 3, 4) предсказанных нами параметров мы заимствовали данные из наиболее поздней и подробной работы [50]. Было получено два набора параметров при одном не определенном (L_{JK}), причем было отдано предпочтение одному из них на основании числа обусловленности решения методом МНК и коэффициентов корреляции в процессе подгонки параметров. Именно он и был взят нами для сравнения с расчетными значениями. Что касается колебательно возбужденного состояния (0,1,0), экспериментальные данные были заимствованы из табл. S3 дополнительных материалов к работе [50]. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для изотополога S^{18}O_2 позволяет сделать выводы, аналогичные основному изотопологу. В особенности убедительно выглядит хорошее согласие между предсказанными в шестом порядке и экспериментальными секстичными параметрами. Ситуация с октичными параметрами несколько отличается от основного изотополога. Для обоих колебательных состояний постоянные L_{JK} и l_K были приравнены нулю вероятно ввиду плохой обусловленности решений. Тем не менее для основного состояния согласие расчета

Таблица 3. Параметры А-редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для состояния (0,0,0) молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, рассчитанные с помощью операторной теории возмущений 2/4/6-порядков с использованием ППЭ на уровне теории CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z

Параметр	Фактор	CVPT(2)	Δ , %	CVPT(4)	Δ , %	CVPT(6)	Δ , %	Эксперимент [50]
Δ_J	$\times 10^{-6}$	0.17182160	-2.65	0.17256129	-2.23	0.17256439	-2.23	0.176501
Δ_{JK}	$\times 10^{-6}$	-3.26015622	-3.48	-3.33389074	-1.30	-3.33523187	-1.26	-3.377654
Δ_K	$\times 10^{-6}$	71.9915739	-6.30	75.4393783	-1.82	75.5515440	-1.67	76.835665
δ_J	$\times 10^{-6}$	0.04239946	-2.80	0.04267884	-2.16	0.04267940	-2.16	0.043623
δ_K	$\times 10^{-6}$	0.61661665	-12.31	0.68330919	-2.82	0.68522110	-2.55	0.703138
H_J	$\times 10^{-12}$			0.25853933	-2.89	0.26045539	-2.17	0.266221
H_{JK}	$\times 10^{-12}$			-0.09191412	-108.99	0.93378302	-8.70	1.022708
H_{KJ}	$\times 10^{-9}$			-0.47006706	-10.63	-0.50659439	-3.69	-0.526001
H_K	$\times 10^{-9}$			9.03519634	-12.72	9.98991486	-3.49	10.351495
h_J	$\times 10^{-12}$			0.12306621	-3.12	0.12421673	-2.22	0.127031
h_{JK}	$\times 10^{-12}$			-0.15805269	248.40	-0.01728637	-61.89	-0.045365
h_K	$\times 10^{-9}$			0.36947608	-16.03	0.42651099	-3.07	0.440018
L_J	$\times 10^{-18}$					-0.73544879	-0.28	-0.737510
L_{JK}	$\times 10^{-18}$					2.17141042	0	0.0
L_{JK}	$\times 10^{-15}$					-6.13090808	-10.69	-6.864749
L_{KKJ}	$\times 10^{-15}$					112.348987	-1.55	114.11228
L_K	$\times 10^{-15}$					-1686.86330	-17.06	-2033.8737
l_J	$\times 10^{-18}$					-0.36467818	5.22	-0.346573
l_{JK}	$\times 10^{-18}$					-1.54860801	-107.32	21.147964
l_{KJ}	$\times 10^{-15}$					2.08373758	-5.06	2.194852
l_K	$\times 10^{-15}$					-191.395582	0	0.0

и эксперимента для обоих состояний является достаточно хорошим кроме l_{JK} , для которого предсказанное значение на порядок меньше по величине. Исключение составляет параметр L_{JK} , расчетное значение которого примерно на порядок больше экспериментального. Вероятными причинами этого аномального расхождения могут быть плохая обусловленность решения в процессе подгонки либо фиксация параметров L_{JK} , l_K к нулю.

ВЫВОДЫ

Интерпретация экспериментальных колебательно-вращательных спектров обычно проводится путем поэтапного отнесения переходов с одновременной подгонкой постоянных выбранного эффективного гамильтониана, содержащего вращательные операторы до шестой, восьмой и более высоких степеней. В известном смысле эти параметры являются феноменологическими, поскольку операторы степеней выше шестой построены по аналогии с хорошо изученными теоретически квартичными и секстичными. Теория октичных постоянных эффективного гамильтониана была

построена Ватсоном (2006) [10], однако анализ ссылок на эту публикацию показывает, что предложенный Ватсоном метод теоретического расчета октичных постоянных не был адаптирован, по крайней мере в литературе отсутствуют другие работы, где теория расчета октичных постоянных была бы достаточно подробно описана с необходимыми деталями, что позволило бы ее использовать для расчетов без повторного вывода всех необходимых теоретических положений. Существующие немногочисленные публикации лишь указывают на возможность или существование такой реализации [19, 21], либо приводят таблицы расчетных примеров без какой-либо расшифровки деталей теории [28]. Обе указанные неопубликованные реализации были созданы с использованием систем компьютерной алгебры, уменьшающих вероятность ошибок, но обладающих низкой производительностью и требующих дополнительной организации импорта-экспорта данных. Компьютерный код программ ANCO, C4DRV и WATSON будет опубликован в публичном депозитории GitHub после планируемого дополнения функционала.

Таблица 4. Параметры A -редуцированного эффективного вращательного гамильтониана для состояния $(0,1,0)$ молекулы $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$, рассчитанные с помощью операторной теории возмущений $2/4/6$ -порядков с использованием ППЭ на уровне теории CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z

Параметр	Фактор	CVPT(2)	Δ , %	CVPT(4)	Δ , %	CVPT(6)	Δ , %	Эксперимент [50]
Δ_J	$\times 10^{-6}$	0.17182160	-2.85	0.17288601	-2.25	0.17292703	-2.22	0.176858
Δ_{JK}	$\times 10^{-6}$	-3.26015622	-7.29	-3.45945476	-1.63	-3.46795325	-1.39	-3.516689
Δ_K	$\times 10^{-6}$	71.99157390	-15.10	82.3853982	-2.85	83.0990446	-2.00	84.798874
δ_J	$\times 10^{-6}$	0.04239946	-3.39	0.04293349	-2.17	0.04294820	-2.14	0.043887
δ_K	$\times 10^{-6}$	0.62792471	-26.39	0.82399248	-3.41	0.83205428	-2.46	0.853065
H_J	$\times 10^{-12}$			0.25853933	-2.69	0.25994395	-2.16	0.265684
H_{JK}	$\times 10^{-12}$			-0.05754420	-101.75	3.02419802	-8.01	3.287608
H_{KJ}	$\times 10^{-9}$			-0.47029373	-22.60	-0.57487391	-5.39	-0.607647
H_K	$\times 10^{-9}$			9.03538864	-28.96	11.8535737	-6.80	12.718532
h_J	$\times 10^{-12}$			0.12306621	-3.90	0.12439130	-2.86	0.128055
h_{JK}	$\times 10^{-12}$			-0.70387383	60.22	-0.34771263	-20.85	-0.439304
h_K	$\times 10^{-9}$			0.38554568	-33.39	0.55318500	-4.43	0.578800
L_J	$\times 10^{-18}$					-0.73544690	-5.78	-0.780540
L_{JK}	$\times 10^{-18}$					6.91211227	0	0.0
L_{KJ}	$\times 10^{-15}$					-7.10813588	-1726	0.436969
L_{KKJ}	$\times 10^{-15}$					115.024774	-20.95	145.500658
L_K	$\times 10^{-15}$					-1688.56653	-40.61	-2842.966783
l_J	$\times 10^{-18}$					-0.36467724	-15.77	-0.432966
l_{JK}	$\times 10^{-18}$					-1.06833963	-105.0	21.167977
l_{KJ}	$\times 10^{-15}$					2.89439853	-7.59	3.132167
l_K	$\times 10^{-15}$					-222.054385	0	0.0

В настоящей работе детально описана теоретическая схема вращательной редукции равновесного или колебательно усредненного вращательного эффективного гамильтониана в третьем порядке теории возмущений, который в свою очередь получается в шестом порядке колебательной теории возмущений на основе неэмпирического секстичного колебательно-вращательного гамильтониана Ватсона. Особенности этой схемы является использование недавно разработанного метода расчета вращательных коммутаторов с помощью универсального нормального упорядочения вращательных операторов в лестничном базисе $J_{abc}^{(z\pm)} = J_z^a J_+^b J_-^c$, новый компьютерный код WATSON для аналитических преобразований вращательных операторов до десятой степени, а также схема обратной расшивки суммарного вращательного гамильтониана десятой степени для выделения квартичного, секстичного, октичного и дектичного вкладов, реализованная впервые.

Реализация описанной теоретической, аналитической и расчетной схем в виде компьютерных кодов ANCO, WATSON и C4DRV позволила провести расчеты параметров A -редуцированного

эффективного гамильтониана Ватсона $\tilde{H}^{(4)}(0.8)$ резонансно невозмущенных колебательных уровней $(0,0,0)$ и $(0,1,0)$ двух изотопологов молекулы диоксида серы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}_2$ на основе секстичной поверхности потенциальной энергии в нормальных координатах, рассчитанная на уровне теории электронного строения молекул CCSD(T)/cc-pV(Q+d)Z с использованием квантово-химической программы CFOUR v2.1.

Сопоставление неэмпирически предсказанных наборов параметров центробежного искажения (квартичных, секстичных и октичных констант центробежного искажения) с экспериментальными величинами позволило сделать ряд важных выводов. Прежде всего, квартичные постоянные центробежного искажения, обычно определяемые во втором порядке теории возмущений, уточняются в четвертом порядке, а секстичные постоянные четвертого порядка уточняются в шестом и при этом существенно лучше согласуются с экспериментальными величинами. Получаемые в шестом порядке октичные постоянные также достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными. Таким образом, проведение расчетов

в четвертом/шестом порядках теории возмущений необходимо для получения более достоверных значений квартичных/секстичных параметров эффективного гамильтониана, в то время как теоретические октичные постоянные могут служить в качестве начальных или фиксированных значений, а также для предохранения от грубых ошибок при подгонке. Более точные величины октичных постоянных могут быть получены при использовании более высоких уровней теории электронного строения, например, методы класса CC-F12 с базами 5Z/6Z. Возможность теоретического предсказания параметров эффективного гамильтониана существенно облегчает анализ экспериментальных спектров, а в будущем позволит предсказывать экспериментальные спектры с высокой степенью достоверности. По сравнению с матричным вариационным методом, предлагаемый метод может быть более предпочтителен в некоторых ситуациях, поскольку определяет максимально сжатую информацию о списках колебательно-вращательных переходов прямым методом. Следует также упомянуть недавнюю важную публикацию Дину с сотр. [51] (2022), где предлагается восстанавливать спектроскопические квартичные и секстичные постоянные по результатам неэмпирического матричного расчета методом конфигурационного взаимодействия (VCI).

Дальнейшая разработка предлагаемого метода подразумевает рассмотрение других типов молекул (симметрические и сферические волчки, линейные молекулы), работу с другими типами редукции (S-редукция), а также рассмотрение резонансных диад и полиад.

Авторы выражают глубокую благодарность доктору физ.-мат. наук В. И. Первалову из Института Оптики Атмосферы СО АН (г. Томск) за ценные консультации и поддержку работы. Авторы также благодарят Сюаньхао Чанга (г. Пекин) за неизменную поддержку, полезные консультации и мотивацию работы.

Работа выполнена при поддержке Программы развития МГУ, проект № 23-Ш05-10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 277. P. 107949(1–82). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949
- Jacquinet-Husson N., Armante R., Scott N.A. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 31. DOI: 10.1016/j.jms.2016.06.007
- Tennyson J., Yurchenko S.N., Al-Refaie A.F. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 255. P. 107228. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107228
- Endres C.P., Schlemmer S., Schilke P. et al. // J. Mol. Spectrosc. 2016. V. 327. P. 95. DOI: 10.1016/j.jms.2016.03.005
- Handbook of High-resolution Spectroscopy. V. 1–3. Ed. by M. Quack and F. Merkt. 2011. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, UK. 2182 P. DOI: 10.1002/9780470749593
- Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1935. DOI: 10.1063/1.1840957
- Aliev M.R., Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 61. № 1. P. 29. DOI: 10.1016/0022-2852(76)90379-9
- Watson J.K.G., Durig J.R. Vibrational Spectra and Structure. A.: Elsevier, 1977. V. 6. P. 1.
- Aliev M.R., Watson J.K.G. Higher-Order Effects in the Vibration-Rotation Spectra of Semi-rigid Molecules. In: K.N. Rao (Ed.), Molecular Spectroscopy: Modern Research. New York: Academic Press, 1985. V. III. P. 1.
- Watson J.K.G. // J. Mol. Struct. 2006. V. 795. № 1–3. P. 263. DOI: 10.1016/j.molstruc.2006.02.038
- Papoušek D., Aliev M.R. Molecular Vibrational/Rotational Spectra. Prague: Academia, 1982. 323 p.
- VanVleck J.H. // Phys. Rev. 1929. V. 33. № 4. P. 467. doi 10.1103/PhysRev.33.467
- Primas H. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 3. P. 710. doi 10.1103/RevModPhys.35.710
- Birss F.W., Choi J.H. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 4. P. 1228. doi 10.1103/PhysRevA.2.1228
- Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 240 с.
- Sibert III E.L. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 7. P. 4378. DOI: 10.1063/1.453797
- Chang X., Millionshchikov D.V., Efremov I.M. et al. // J. Chem. Phys. 2023. V. 158. № 10. P. 104802. DOI: 10.1063/5.0142809
- Watson J.K.G. // Mol. Phys. 1968. V. 15. № 5. P. 479. DOI: 10.1080/00268976800101381
- Tyuterev V.G., Tashkun S.A., Seghir H. // Proc. SPIE2004. V. 5311. P. 165. DOI: 10.1117/12.545641
- Lamouroux J., Tashkun S.A., Tyuterev V.G. // Chem. Phys. Lett. 2008. V. 452. № 1–3. P. 225. DOI: 10.1016/j.cplett.2007.12.061
- Tyuterev V., Tashkun S., Rey M. et al. // Mol. Phys. 2022. V. 120. № 15–16. P. e2096140(1–53). DOI:10.1080/00268976.2022.2096140
- Алиев М.Р., Алексанян В.Т. // Оптика и спектроскопия. 1968. Т. 24. № 4. С. 520.

23. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 14. P. 3691.
DOI: 10.1021/jp211400w
24. *Joyeux M., Sugny D.* // Can. J. Phys. 2002. V. 80. № 12. P. 1459.
DOI: 10.1139/P02-075
25. *Niroomand-Rad A., Parker P.M.* // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 75. № 3. P. 454.
DOI: 10.1016/0022-2852(79)90089-4
26. *Niroomand-Rad A., Parker P.M.* // Ibid. 1981. V. 85. № 1. P. 40.
DOI: 10.1016/0022-2852(81)90308-8
27. *Watson J.K.G.* // Ibid. 1983. V. 101. № 1. P. 83.
DOI: 10.1016/0022-2852(83)90008-5
28. *Чан С.* Систематические неэмпирические прямые методы описания колебательно-вращательных состояний полужестких молекул на основе методов возмущений: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2023. 119 С.
29. *Kivelson D., Wilson Jr E.B.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1575.
DOI: 10.1063/1.1700219
30. *Kivelson D., Wilson Jr E.B.* // Ibid. 1953. V. 21. № 7. P. 1229.
DOI: 10.1063/1.1699170
31. *Ramachandra Rao C.V.S.* // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 102. № 1. P. 79.
DOI: 10.1016/0022-2852(83)90229-1
32. *Matthews D.A., Cheng L., Harding M.E. et al.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 21. P. 214108(1–35)
DOI: 10.1063/5.0004837
33. *Dunning Jr T.H., Peterson K.A., Wilson A.K.* // Ibid. 2001. V. 114. № 21. P. 9244.
DOI: 10.1063/1.1367373
34. *Краснощечков С.В., Степанов Н.Ф.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 690.
35. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. № 14. P. 3691.
doi 10.1021/jp211400w
36. *Krasnoshchekov S.V., Stepanov N.F.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. № 18. P. 184101.
doi 10.1063/1.4829143
37. *Krasnoshchekov S.V., Isayeva E.V., Stepanov N.F.* // Ibid. 2014. V. 141. № 23. P. 234114.
doi 10.1063/1.4903927
38. *Краснощечков С.В.* ANCO – Единый пакет для расчета гармонических и ангармонических колебаний и колебательно-вращательных состояний и свойств полужестких молекул на основе гамильтониана Ватсона и численно-аналитической операторной теории возмущений. Программный код на языке Фортран-95. (С) 1986–2026.
39. *Краснощечков С.В.* C4DRV – Файловый интерфейс для вычисления высших производных электронной энергии и дипольного момента молекул на основе пакета CFOUR (v2.1). Программный код на языке Фортран-95. (С) 2022.
40. *Lafferty W.J., Pine A.S., Flaud J.M. et al.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 157. № 2. P. 499.
DOI: 10.1006/jmsp.1993.1039
41. *Краснощечков С.В.* WATSON – аналитические преобразования операторов углового момента в различных представлениях, решение задачи редукции вращательных эффективных гамильтонианов. Программный код на языке Фортран-95. 2022.
42. *Perevalov V.I., Tyuterev V.G.* // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 96. № 1. P. 56.
43. *Перевалов В.И., Тютерев В.Г.* // Опт. Спектр. 1982. Т. 52. № 4. С. 644.
44. *Ulenikov O.N., Onopenko G.A., Gromova O.V. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. V. 130. P. 220.
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.04.011
45. *Müller H.S.P., Brünken S.* // J. Mol. Spectrosc. 2005. V. 232. № 2. P. 213.
DOI: 10.1016/j.jms.2005.04.010
46. *Flaud J.M., Perrin A., Salah L.M. et al.* // Ibid. 1993. V. 160. № 1. P. 272.
DOI: 10.1006/jmsp.1993.1174
47. *Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Gromova O.V. et al.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 210. P. 141.
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.02.010
48. *Ulenikov O.N., Bekhtereva E.S., Krivchikova Y.V. et al.* // Ibid. 2015. V. 166. P. 13.
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.07.004
49. *Gueye F., Manceron L., Perrin A. et al.* // Mol. Phys. 2016. V. 114. № 19. P. 2769.
DOI: 10.1080/00268976.2016.1154619
50. *Margulès L., Motiyenko R.A., Demaison J.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2020. V. 253. P. 107153.
DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107153
51. *Dinu D.F., Tschöpe M., Schröder B. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 157. № 15. P. 154107(1–14).
DOI: 10.1063/5.0116018

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 544.174.2

ВЛИЯНИЕ ОТТАЛКИВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
НА ПАРАМЕТРЫ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОСНОВНОГО
ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ РАДИКАЛА ОН¹

© 2024 г. С. В. Козлов^{a, *}, Е. А. Пазюк^a, А. В. Столяров^a

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: kozlovsv@my.msu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г.

В рамках аппарата теории возмущений (контактных преобразований Ван Флека) выполнены расчеты вкладов возбужденных электронных состояний в параметры тонкой структуры основного электронного состояния радикала ОН. Необходимые для этого функции потенциальной энергии электронных состояний и матричные элементы спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия найдены из первых принципов. Показано, что отталкивательные (разлетные) возбужденные электронные состояния играют ключевую роль в зависимости параметров тонкой структуры основного состояния от величины колебательного возбуждения.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, спин-орбитальные взаимодействия, электронно-вращательные взаимодействия, возбужденные электронные состояния, отталкивательные электронные состояния, радикал ОН

DOI: 10.31857/S0044453724050114, EDN: PJOSNN

ВВЕДЕНИЕ

Радикал ОН считается самым важным свободным радикалом, присутствующим в атмосфере Земли. Благодаря ему происходит очищение тропосферы от токсичных органических молекул. ОН – одна из первых двухатомных молекул, обнаруженных в межзвездной среде. Его присутствие наблюдается в спектрах звезд, а также в атмосфере Солнца и ряда планет [1–3], он играет центральную роль во многих процессах, происходящих в этих средах. Излучение колебательно-возбужденных радикалов ОН (полосы Мейнеля) впервые наблюдалось в ночном небе еще в 1950 [4, 5], и эти ровибронные переходы в рамках основного электронного состояния $X^2\Pi$ продолжают быть объектом как экспериментальных, так и теоретических исследований: они активно используются при мониторинге атмосферных явлений, в создании моделей химии и кинетики атмосферы, колебательный спектр ОН играет ключевую роль при определении содержания кислорода на Солнце, позволяет исследовать температурную структуру солнечной фотосферы и химический состав красных гигантских звезд [6–10].

Спектральная информация о радикале ОН присутствует и регулярно пополняется во всех базах

данных, например, HITRAN2020 [11], GEISA-2020 [12]. Данные для основного $X^2\Pi$ -состояния базируются на модели эффективного Гамильтониана [13] с молекулярными постоянными, определенными в работе [14]. Такой подход, при всех очевидных преимуществах описания наблюдаемых частот, не дает возможности надежного прогнозирования новых переходов и требует переопределения набора молекулярных постоянных при появлении дополнительной экспериментальной информации [15]. Этим недостатком лишен метод связанных колебательных каналов (СКК), основанный на прямом решении соответствующей системы неадиабатически связанных радиальных уравнений Шрёдингера. Однако, для его практической реализации метода важно построить корректную квантово-химическую модель, в которой максимально полно учтены все внутримолекулярные взаимодействия [16]. Как показало проведенное неадиабатическое моделирование $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ -системы радикала ОН [17], тонкая структура основного электронного состояния определяется, в основном, влиянием $A^2\Sigma^+$ -состояния. Но такая редуцированная модель явно недостаточна для описания более высоких ($v > 9$) колебательных уровней. Для ее расширения необходим учет неадиабатического взаимодействия с другими электронными состояниями, сходящимися к двум первым диссоциационным пределам.

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

Многие из этих состояний (см. рис. 1) являются отталкивательными, что проявляется, прежде всего, в эффектах преддиссоциации ровибронных уровней $A^2\Sigma^+$ -состояния [18, 19]. Однако, они могут оказывать влияние и на возбужденные ровибронные уровни основного электронного состояния. Косвенным доказательством этого служит экспериментально установленная немонотонная зависимость параметров тонкой структуры $X^2\Pi$ -состояния от колебательного квантового числа [20]. В настоящей работе в рамках квантово-химических расчетов рассматривается влияние удаленных электронных состояний на параметры тонкой структуры основного электронного состояния радикала ОН.

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ РАДИКАЛА ОН

Расчет электронных состояний радикала ОН, сходящихся к двум нижним диссоциационным пределам (рис. 1), был выполнен методом многоэлектронного конфигурационного взаимодействия (MultiReference Configuration Interaction, MRCI). Молекулярные орбитали были получены в рамках метода многоконфигурационного самосогласованного поля в полном активном пространстве (Complete Active Space Self-Consistent Field, CASSCF). В активное пространство были включены все валентные орбитали ($1s$ водорода + $2s$ и $2p$ кислорода), остов атома кислорода был заморожен. В процедуре усреднения CASSCF учитывались с равными весами все электронные состояния, сходящиеся к основному $O(^3P) + H(^2S)$ и первому возбужденному $O(^1D) + H(^2S)$ пределам: $(1)^2\Sigma^-$, $(1)^4\Sigma^-$, $X^2\Pi$, $(1)^4\Pi$, $A(1)^2\Sigma^+$, $(2)^2\Pi$ и $(1)^2\Delta$. С использованием волновых функций, полученных в рамках метода MRCI, были рассчитаны электронные матричные элементы неадиабатического (спин-орбитального и электронно-вращательного) взаимодействия между всеми рассмотренными электронными состояниями. Для описания атомов использовали базисные наборы aug-cc-pVQZ, расчет проводили в интервале межъядерных расстояний $R = 0.6\text{--}5.0 \text{ \AA}$ с шагом 0.05 \AA . Все вычисления выполнены в пакете MOLPRO 2010 [21].

На рис. 2 и 3, в качестве примера, представлена часть рассчитанных функций спин-орбитального взаимодействия (S), необходимых для проведения дальнейших оценок. Следует отметить их существенно разную зависимость от межъядерного расстояния (R). Так, например, диагональная спин-орбита для основного $X^2\Pi$ (рис. 2а) имеет ярко выраженный минимум в области 1.5 \AA , а для $(1)^4\Pi$ -состояния аналогичная функция практически остается постоянной во всем диапазоне R . Недиагональные спин-орбитальные функции

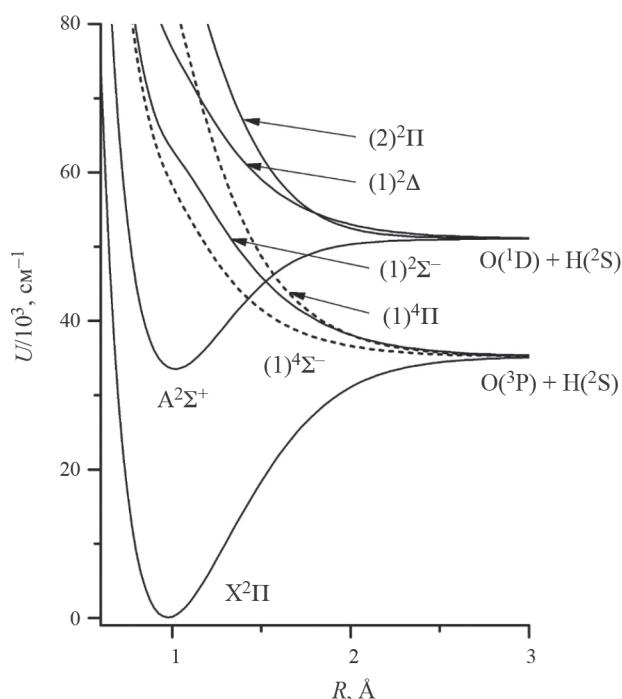


Рис. 1. Функции потенциальной энергии (U) электронных состояний радикала ОН, сходящихся к двум диссоциационным пределам.

(рис. 2б, рис. 3), как правило, имеют гладкий монотонный характер.

Матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия (L), часть из которых приведена на рис. 4, практически на порядок меньше S -функций. Однако, их роль в неадиабатической модели становится сопоставимой по величине даже при небольших значениях вращательного квантового числа ($J = 3\text{--}4$), т. к. в выражениях для соответствующих поправок L -функции всегда входят как, LB , где $B \approx 18.9 \text{ cm}^{-1}$ — вращательная постоянная радикала ОН. Следует отметить, что все рассчитанные неадиабатические матричные элементы хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [19, 22], что подтверждает их надежность и корректность.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ОСНОВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ

При учете спин-орбитального взаимодействия основное $X^2\Pi$ -состояние расщепляется на две Ω -компоненты: $X^2\Pi_{1/2}$ и $X^2\Pi_{3/2}$. Величина этого расщепления определяется, прежде всего, функцией $S_{X^2\Pi-X^2\Pi}$ (рис. 2а), а ее зависимость от колебательного квантового числа (v) в рамках теории возмущений может быть найдена как поправка первого порядка $A(1)$:

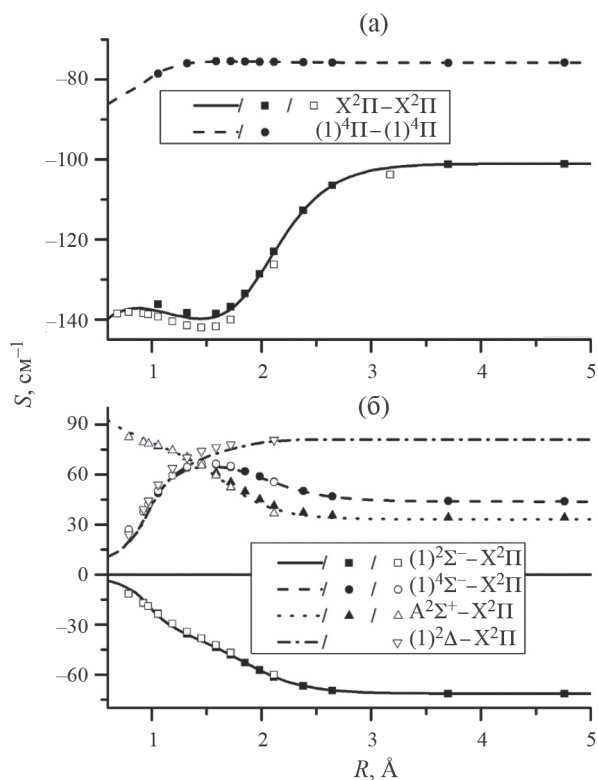


Рис. 2. Матричные элементы (МЭ) спин-орбитального (S) взаимодействия: а – диагональные МЭ; б – МЭ между основным $X^2\Pi$ - состоянием и возбужденными электронными состояниями. Линиями показаны рассчитанные в данной работе величины, закрашенными символами – данные из работы [19], открытыми символами – из работы [22].

$$A^{(1)} = \left\langle \phi_v \left| S_{X^2\Pi-X^2\Pi} \right| \phi_v \right\rangle. \quad (1)$$

Спин-орбитальное взаимодействие с другими возбужденными электронными состояниями, с учетом правила отбора $\Delta L = \pm 1$, приводит к дополнительной величине в расщеплении $X^2\Pi$ -состояния, которая может быть оценена как сумма поправок второго порядка, используя контактные преобразования Ван Флека:

$$A^{(2)} = \sum_i C_i \left\langle \phi_v \left| \frac{S_{i-X^2\Pi}^2}{U_{X^2\Pi} - U_i} \right| \phi_v \right\rangle, \quad (2)$$

где $i = A^2\Sigma^+$, $(1)^2\Sigma^-$, $(1)^4\Sigma^-$, и $(1)^2\Delta$, $S_{i-X^2\Pi}$ – функции спин-орбитально взаимодействия $X^2\Pi$ -состояния с соответствующими возбужденными электронными состояниями (рис. 2б и 3), U_i – потенциальная энергия i -го электронного состояния. Значения коэффициентов C_i зависят от типа взаимодействующего состояния: для

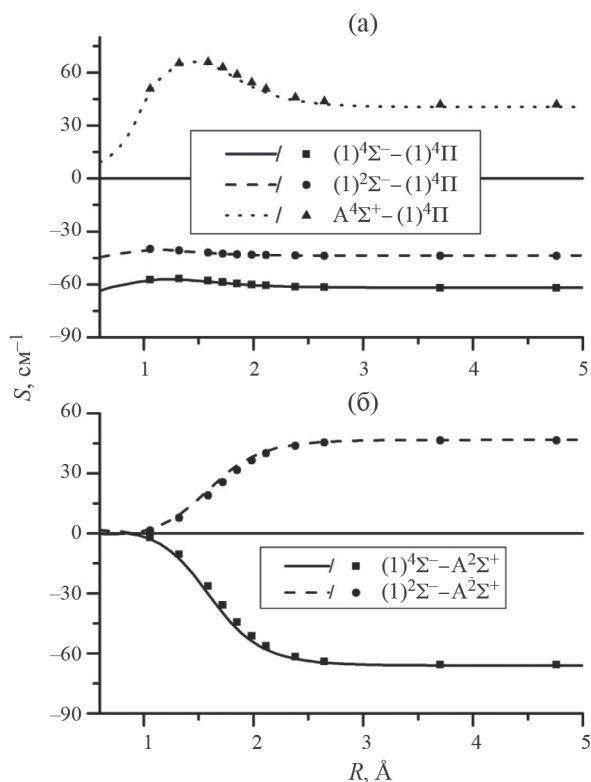


Рис. 3. Матричные элементы спин-орбитального (S) взаимодействия между возбужденными электронными состояниями. Линиями показаны рассчитанные в данной работе величины, символами – данные из работы [19].

дублетов $A^2\Sigma^+$ и $(1)^2\Sigma^-$ $C = 1$, для $(1)^2\Delta$ коэффициент $C = -1$, а для кватертного $(1)^4\Sigma^-$ -состояния $C = -2/3$. Зависимость спин-орбитального расщепления $A(v)$ в рамках теории возмущений может быть оценена как сумма поправок первого и второго порядка:

$$A(v) = A^{(1)} + A^{(2)}. \quad (3)$$

Параметры Λ -удвоения определяются только поправками второго порядка, учитывающими не-адиабатические взаимодействия $X^2\Pi$ -состояния с дублетными ${}^2\Sigma^\pm$ – состояниями:

$$q(v) = \left\langle \phi_v \left| \frac{B^2 L^2_{A^2\Sigma^+-X^2\Pi}}{U_{X^2\Pi} - U_{A^2\Sigma^+}} \right| \phi_v \right\rangle - \left\langle \phi_v \left| \frac{B^2 L^2_{(1)^2\Sigma^--X^2\Pi}}{U_{X^2\Pi} - U_{(1)^2\Sigma^-}} \right| \phi_v \right\rangle, \quad (4)$$

$$p(v) = \left\langle \phi_v \left| \frac{BL_{A^2\Sigma^+ - X^2\Pi} S_{A^2\Sigma^+ - X^2\Pi}}{U_{X^2\Pi} - U_{A^2\Sigma^+}} \right| \phi_v \right\rangle - \left\langle \phi_v \left| \frac{BL_{(1)^2\Sigma^- - X^2\Pi} S_{(1)^2\Sigma^- - X^2\Pi}}{U_{X^2\Pi} - U_{(1)^2\Sigma^-}} \right| \phi_v \right\rangle. \quad (5)$$

Здесь $L_{A^2\Sigma^+ - X^2\Pi}$ и $L_{(1)^2\Sigma^- - X^2\Pi}$ – матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия (рис. 4), $B = \hbar^2/2\mu R^2$ (μ – приведенная масса молекулы).

Волновые функции ϕ_v , соответствующие колебательным уровням $X^2\Pi$ -состояния, были получены при решении одномерного радиального уравнения Шрёдингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + U_{X^2\Pi}(R) \right) \phi_v = E_v \phi_v. \quad (6)$$

На рис. 5а представлены результаты расчетов функции спин-орбитального расщепления основного электронного состояния в зависимости от колебательного квантового числа и аналогичные экспериментальные данные [20]. Как видно, предложенная неадиабатическая модель позволяет воспроизвести зависимость $A(v)$ во всем диапазоне экспериментально доступной информации с точностью 2–3%. Несмотря на то, что абсолютная величина спин-орбитального расщепления, главным образом, определяется поправкой первого порядка (1), интересно оценить роль спин-орбитального взаимодействия с другими состояниями. Вклады в величины $A^{(2)}(v)$ всех рассматриваемых возбужденных состояний (2) приведены на рис. 5б. Для первых колебательных уровней $v = 0-5$ доминирующее влияние оказывает $A^2\Sigma^+$ -состояние оказывается доминирующим, но для более высоких колебательных уровней влияние отталкивательных состояний $(1)^2\Sigma^-$, $(1)^4\Sigma^-$, и $(1)^2\Delta$ становится сопоставимо по величине, а для $v = 12-13$ даже сильнее.

Результаты неэмпирической оценки параметров Λ -удвоения (4) и (5) и их эмпирические аналоги, полученные при обработке экспериментальных данных в рамках модели эффективного Гамильтониана [20], представлены на рис. 6. Обе зависимости $p(v)$ (рис. 6а) и $q(v)$ (рис. 6б) при учете неадиабатических взаимодействий с двумя $A^2\Sigma^+$ - и $(1)^2\Sigma^-$ -состояниями показывают очень хорошее согласие с экспериментом. При этом интересно отметить, что величины $q(v)$ для всего диапазона колебательных квантовых чисел определяются взаимодействием практически с одним $A^2\Sigma^+$ -состоянием. (рис. 6б). Характер изменения параметра $p(v)$ (рис. 6а) с ростом колебательного числа, напротив, удалось описать только при учете взаимодействия с обоими $A^2\Sigma^+$ - и $(1)^2\Sigma^-$ -состояниями. Именно

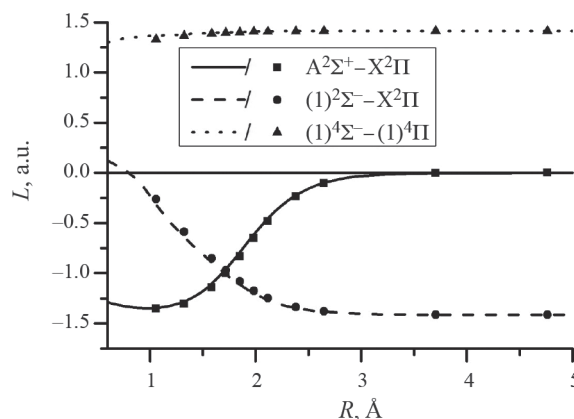


Рис. 4. Матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия (L) взаимодействия. Линиями показаны функции, рассчитанные в данной работе, символами – данные из работы [19].

отталкивательное $(1)^2\Sigma^-$ -состояние отвечает за

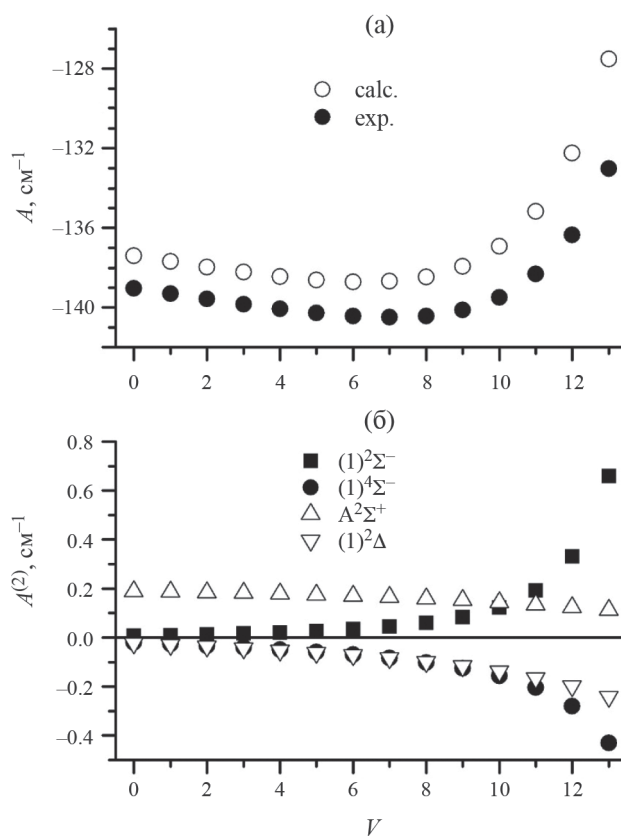


Рис. 5. Спин-орбитальное расщепление (A) основного $X^2\Pi$ -состояния для экспериментально исследованного диапазона колебательных уровней энергии (v): (а) – рассчитанные в данной работе (3) и экспериментальные [20] величины; (б) – поправки теории возмущений второго порядка ($A^{(2)}$), учитывающие взаимодействия основного состояния с возбужденными электронными состояниями (2).

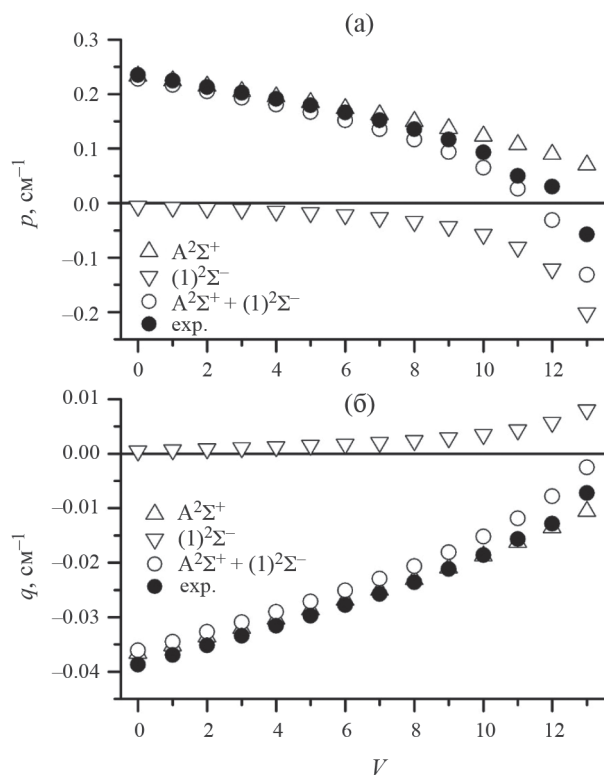


Рис. 6. Экспериментальные [20] и рассчитанные значения параметров Λ -удвоения: $p(v)$ (а) и $q(v)$ (б) для экспериментально исследованного диапазона колебательных уровней энергии (v) с учетом взаимодействия с двумя возбужденными $2\Sigma^\pm$ -состояниями.

изменение знака параметра $p(v)$ при $v=12$. Такое поведение становится понятным и предсказуемым, если посмотреть на матричный элемент электронно-вращательного взаимодействия $L_{(1)2\Sigma^- - X^2\Pi}$, который возрастает с увеличением межъядерного расстояния, а не обращается в нуль как $L_{A^2\Sigma^+ - X^2\Pi}$ (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные неэмпирические расчеты неадиабатических матричных элементов между всеми электронными состояниями радикала ОН, сходящимися к первым двум диссоциационным пределам, позволяют существенно расширить квантово-химическую модель, необходимую для успешной реализации обратной спектроскопической задачи в рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов. Полученные зависимости параметров спин-орбитального расщепления и Λ -удвоения для основного $X^2\Pi$ -состояния показали не только надежность неэмпирических данных о функциях неадиабатических взаимодействий, но и позволили описать и интерпретировать

наблюдаемую экспериментальную зависимость параметров тонкой структуры от величины колебательного возбуждения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00272, <https://rscf.ru/project/22-23-00272/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meléndez J., Barbuy B. // *Astrophys. J.* 2002. V. 575. № 1. P. 474.
2. Asplund M., Grevesse N., Sauval A.J. et al. // *Astron. Astrophys.* 2004. V. 417. № 2. P. 751.
3. Goicoechea J.R., Cernicharo J. // *Astrophys. J.* 2002 V. 576. № 1. P. L77.
4. Meinel A.B. // *Ibid.* 1950 V. 111. P. 555
5. Meinel A.B. // *Ibid.* 1950 V. 112. P. 120
6. Grevesse N., Sauval A.J., van Dishoeck E.F. // *Astron. Astrophys.* 1984. V. 141. P. 10
7. Smith Y. Lambert D.L. // *Astrophys. J.* 1986. V. 311. P. 843.
8. Piccioni G., Drossart P., Zasova L. et al. // *Astron. Astrophys.* 2008. V. 483. N. 3. P. L29.
9. Clancy T., Sandor B.J., Garcia-Munoz A. et al. // *Icarus.* 2013. V. 226. N. 1. P. 272.
10. Schoerghofer N., Benna M., Berezhnoy A.A. et al. // *Space Sci. Rev.* 2021. V. 217. N. 6. P. 74
11. Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al. // *JQSRT.* 2022. V. 277. P. 107949.
12. Delahaye T., Armante R., Scott N.A. et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 2021. V. 380. P. 111510.
13. Brown J.M., Colbourne E.A., Watson J.K.G., Wayne F.D. // *J. Mol. Spectrosc.* 1979. V. 74. № 2. P. 294.
14. Bernath P.F., Colin R. // *J. Mol. Spectrosc.* 2009. V. 257. N. 1. P. 20.
15. Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В. и др. // *Успехи химии* 2015. Т. 84. № 10. С. 1001.
16. Козлов С.В., Пазюк Е.А., Столяров А.В. // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125. № 4. С. 445.
17. Козлов С.В., Столяров А.В., Пазюк Е.А. // *Там же.* 2023. Т. 131. № 8. С. 1039.
18. Yarkony D.R. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 3. P. 1838.
19. Parlant G., Yarkony D.R. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. № 1. P. 363.
20. Brooke J.S.A., Bernath P.F., Western C.M. et al. // *JQSRT.* 2016. V. 168. P. 142.
21. Werner, H., Knowles, P., Knizia, G. et al. // *MOLPRO.* version 2010.1. a package of *ab initio* programs. 2010; <http://www.molpro.net>.
22. Langhoff S.R., Sink M.L., Pritchard R.H., Kern C.W. // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 96. № 1. P. 200.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 539.534.539.194

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ
И RKR-ПОТЕНЦИАЛОВ МОЛЕКУЛЫ HBr¹

© 2024 г. Т. И. Величко^{a, *}, С. Н. Михайленко^{b, **}

^aТюменский индустриальный университет, 625000, Тюмень, Россия

^bИнститут оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, 634055, Томск, Россия

*e-mail: tivel@list.ru

**e-mail: semen@iao.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

На основе анализа экспериментальных частот переходов шести изотопических модификаций определены изотопически независимые параметры U_{mj} , Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Br} молекулы HBr. Полученные значения параметров использованы для расчета как колебательно-вращательных энергий и частот переходов вплоть до колебательного состояния $v = 8$, так и RKR-потенциалов шести изотопологов. Проведено сравнение рассчитанных частот переходов с данными базы HITRAN.

Ключевые слова: молекула бромоводорода, колебательно-вращательные уровни энергии, частоты переходов, изотопологи

DOI: 10.31857/S0044453724050128, EDN: PJHWDR

ВВЕДЕНИЕ

Бромоводород (HBr) используется в химической и фармацевтической промышленности, а также при производстве полупроводниковых материалов. Наряду с другими гидридами галогенов (HF, HCl и HI), молекула HBr играет важную роль в атмосферной химии Земли [1, 2] и других планет солнечной системы [3]. Присутствие этой молекулы обнаружено в межзвездной среде [4]. Как и другие гидриды галогенов, бромоводород используется в качестве активной среды для мощных лазеров [5–7]. Спектральные параметры молекулы бромоводорода включены в базы данных HITRAN [8] и GEISA [9]. Поскольку требования к точности спектроскопической информации, используемой в различных приложениях, постоянно растут, то остается актуальной задача уточнения расчетных значений как положений колебательно-вращательных (КВ) линий и их интенсивностей, так и других параметров контура линии.

В настоящее время известны экспериментальные значения частот КВ-переходов четырех изотопических модификаций HBr: H⁷⁹Br и H⁸¹Br (в диапазоне 2024–17942 см⁻¹), D⁷⁹Br и D⁸¹Br (в диапазоне 1595–8780 см⁻¹). Для изотопологов T⁷⁹Br и T⁸¹Br зарегистрированы частоты только одной чисто вращательной линии R(0).

Сохон и Hajigeorgiou [10] использовали центры линий изотопологов HBr для определения, методом «прямой подгонки потенциала», параметров смоделированной потенциальной функции и неадиабатической поправки к вращательной части гамильтониана. Этот метод дает возможность получить вид потенциальной функции, близкий к реалистичному, вне области экспериментальных данных. Колебательно-вращательные частоты, рассчитанные Сохон и Hajigeorgiou [10] с применением полученных параметров, для четырех изотопологов HBr, приведены в последней версии базы HITRAN [8]. Максимальные колебательные состояния КВ-частот в базе [8] $v_{\max} = 7$ для H⁷⁹Br и H⁸¹Br и $v_{\max} = 5$ для D⁷⁹Br и D⁸¹Br.

Другой метод расчета КВ-частот основан на получении параметров Данхэма. В 2006 году Odashima [11] выполнил работу, в которой из обработки 692 экспериментальных частот КВ переходов четырех изотопологов были определены изотопически инвариантные параметры U_{mj} и Δ_{mj} молекулы HBr. Однако в его работе не были учтены связи между U_{mj} параметрами: U_{mj} с $j \geq 1$ выражаются через U_{m0} , U_{m1} уравнениями [12,13], которые делают процедуру определения параметров более последовательной.

Целью настоящей работы является определение, из анализа всех опубликованных к настоящему времени экспериментальных частот КВ-переходов,

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

изотопически инвариантных параметров U_{mj} и Δ_{mj} с учетом соотношений связи между U_{mj} и последующий расчет, на основе полученных параметров, КВ-энергий, частот переходов и RKR потенциалов шести изотопологов молекулы HBr . Заметим, что учет соотношений между параметрами U_{mj} приводит к усложнению задачи их определения из-за нелинейности соотношений между U_{mj} [12,13].

ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для определения изотопически независимых спектроскопических параметров необходимы частоты КВ переходов хотя бы трех изотопических модификаций молекулы.

Центры спектральных линий двух самых распространенных изотопологов H^{79}Br и H^{81}Br (по данным HITRAN [8], распространенность составляет 0,507 и 0,497 для H^{79}Br и H^{81}Br соответственно), как правило, были зарегистрированы одновременно и приведены в одних и тех же публикациях. Центры линий КВ переходов фундаментальной полосы 1–0, а также полос 2–1 и 3–2 H^{79}Br и H^{81}Br опубликованы в работах James & Thibault [14], Rank et al. [15] и Braun & Bernath [16]. Нужно отметить, что частоты переходов в работе [14], зарегистрированные в эмиссионном спектре при электрическом разряде, имеет низкую экспериментальную точность ($\sim 0.01 \text{ см}^{-1}$). Вследствие этого, к сожалению, значительная часть из них была в дальнейшем исключена из обработки. Центры линий поглощения 1-го обертона 2–0 и горячей полосы 3–1 взяты из работы Rank et al. [15]. Частоты переходов обертонов более высокого порядка, вплоть до 7–0, приведены в работах Nishimiya et al. [17] (полосы 3–0, 5–0 и 6–0) и Bernage et al. [18–20] (полосы 3–0, 4–0, 5–0, 6–0, 7–0). В работе Carlisle et al. [21] для H^{79}Br и H^{81}Br были опубликованы центры линий полос 6–0, 7–0 и 8–0 в диапазоне от $13\,789 \text{ см}^{-1}$ до $17\,940 \text{ см}^{-1}$. Однако, точность своих данных авторы работы [21] оценивают в 0.5 см^{-1} . Из-за низкой экспериментальной точности в файл данных для финальной обработки из этой работы были включены только несколько линий полосы 7–0. Центры линий чисто вращательных переходов полосы 0–0 были зарегистрированы в работах [16, 22–24]. Частоты переходов вращательной полосы 1–1 взяты из работы [25].

Основной массив экспериментальных данных по центрам линий дейтерированных изотопологов D^{79}Br и D^{81}Br (полосы 1–0, 2–0, 3–0 и 4–0) представлен в работе Fayt et al. [26]. Измерения полосы 1–0 также выполнены в работах [27] и [28], где достигнута высокая точность $\Delta v_{\text{эксп}} = 5 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Центры линий полосы 5–0 взяты из [29]. Центры линий чисто вращательных переходов полосы 0–0 представлены в работах [30–32].

Частоты только одного перехода $R(0)$ в полосе 0–0 тритиевых изотопологов T^{79}Br и T^{81}Br опубликованы в [33] и [34] соответственно.

Таким образом, для колебательных уровней с $v > 5$ экспериментальные центры линий есть только для двух самых распространенных изотопологов H^{79}Br и H^{81}Br . Поэтому расчет частот переходов, выполненный на основе полученных нами параметров, представляется надежным вплоть до колебательного состояния $v = 5$.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ

Частоты ν колебательно-вращательных переходов двухатомных молекул в $^1\Sigma$ электронном состоянии связаны с коэффициентами Данхэма Y_{mj} хорошо известным соотношением [35]:

$$\nu = \sum Y_{mj} \{ (v' + 1/2)^m [J'(J'+1)]^j - (v'' + 1/2)^m [J''(J''+1)]^j \}. \quad (1)$$

Коэффициенты Данхэма Y_{mj} в (1) выражаются через изотопически независимые параметры U_{mj} и Δ_{mj}^A и Δ_{mj}^B и массы атомов А (M_A) и В (M_B) следующим образом [12]:

$$Y_{mj} = \mu^{-(m+2j)/2} U_{mj} \left(1 + \frac{m_e}{M_A} \Delta_{mj}^A + \frac{m_e}{M_B} \Delta_{mj}^B \right),$$

где m_e – масса электрона и $\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ – приведенная масса молекулы АВ.

Нелинейным методом наименьших квадратов, из сравнения экспериментальных ($\nu_{\text{эксп}}$) и подогнанных (ν_{fit}) частот переходов, были установлены значения U_{m0} , U_{m1} , Δ_{mj}^H и Δ_{mj}^{Br} . Вычисления зависимых параметров U_{mj} с $j > 1$, на основе соотношений из [12,13], были включены в процедуру подгонки. В качестве начальных значений определяемых параметров взяты параметры из [11].

Первоначально, файл собранных экспериментальных данных включал 1393 частоты КВ переходов (все измеренные частоты в работах [14–34]). На первом этапе, после анализа результатов предварительной подгонки, 376 значений частот были исключены из файла экспериментальных данных из-за низкой экспериментальной точности, либо явных ошибок их представления в публикациях. Таким образом, окончательный набор экспериментальных данных для подгонки включал 1017 частот, из них 306 частот для H^{79}Br ($\nu_{\text{max}} = 7$, $J_{\text{max}} = 26$), 342 частоты для H^{81}Br ($\nu_{\text{max}} = 7$, $J_{\text{max}} = 26$), 187 частот для D^{79}Br ($\nu_{\text{max}} = 5$, $J_{\text{max}} = 36$), 178 частот для D^{81}Br ($\nu_{\text{max}} = 5$, $J_{\text{max}} = 36$), две частоты для T^{79}Br ($\nu_{\text{max}} = 0$, $J_{\text{max}} = 1$) и две частоты для T^{81}Br ($\nu_{\text{max}} = 0$, $J_{\text{max}} = 1$). Также, с целью уменьшения дисперсии определяемых параметров, некоторые экспериментальные

Таблица 1. Вращательные частоты молекулы HBr, включенные в обработку

Полоса, диапазон, см ⁻¹	Источник	$\Delta v_{\text{эксп}} \times 10^{-3}$, см ⁻¹	N	N _{excl}	rms × 10 ⁻³ , см ⁻¹	H ⁷⁹ Br		H ⁸¹ Br	
0–0 16.7–490.8	[22]	0.33–0.83	7	0	0.0043	6	0	0.0014	
	[16]	0.5	7	0	0.42	7	0	0.21	
	[23]	0.0087–0.017	1	1		1	0	0.0093	
	[24]	0.0005	1	0	0.00038	1	0	0.00044	
1–1 48.6–161.0	[25]	0.0015–0.33	8	0	0.0069	7	0	0.0062	
0–0 8.4–25.4	[30]	0.0017	1	0	0.00058	1	0	0.00057	
	[32]	0.001	1	0	0.00002	1	0	0.0000057	
	[31]	0.33	2	0	0.14	2	0	0.12	
0–0 5.75	[33]	0.013	1	0	0.0022	1	0	0.0015	
	[34]	0.013	1	0	0.0039	1	0	0.0069	

данные, в результате анализа результатов подгонки, были скорректированы на величину Δv_{corr} , где Δv_{corr} была определена для каждой полосы изотополога как среднее значение $\Sigma(v_{\text{exp}} - v_{\text{fit}})/n$, n – число обрабатываемых частот в полосе. Величины корректирующих поправок Δv_{corr} , как правило, не превышают экспериментальную погрешность Δv_{exp} , однако влияют на доверительные интервалы варьируемых параметров. Таким образом, финальная подгонка была проведена по файлу данных, в которых часть частот была скорректирована и содержала частоты $v_{\text{corr}} = v_{\text{exp}} - \Delta v_{\text{corr}}$.

Сводка использованных экспериментальных данных приведена в табл. 1 и 2. В них для каждого изотополога указаны источники данных, диапазон частот, экспериментальная погрешность Δv_{exp} , количество линий N , число исключенных из подгонки линий N_{excl} , корректирующий сдвиг Δv_{corr} и среднее квадратичное отклонение $rms = (\Sigma(v_{\text{exp } i} - v_{\text{fit } i})^2 / (N - N_{\text{excl}}))^{1/2}$ (в единицах 10^{-3} см⁻¹).

Полученные в результате подгонки изотопически независимые параметры представлены в табл. 3, значения всех параметров статистически значимы. Взвешенное стандартное отклонение подгонки ($St. Dev. = [\Sigma((v_{\text{exp } i} - v_{\text{fit } i}) / \Delta v_{\text{exp } i})^2 / (N - N_{\text{excl}})]^{1/2}$) составило $St. Dev. = 0.66$. Для повышения точности расчета частот переходов для каждого параметра приведены 12 значащих цифр. По установленным значениям параметров были рассчитаны коэффициенты Y_{mj} Данхэма и КВ энергии шести изотопологов HBr вплоть до колебательного состояния $v = 8$ и вращательного числа $J = 35$. Рассчитанные частоты переходов, ввиду большого объема, размещены на FTP сервере Института оптики

атмосферы СО РАН (г. Томск) <ftp://ftp.iao.ru/pub/HBr/>. Здесь в табл. 4 мы приводим рассчитанные нами частоты D⁷⁹Br и D⁸¹Br для полос 6–0 и 7–0.

Полученные коэффициенты Данхэма позволяют по известному методу Ритца–Клейна–Ридберга (RKR) [36–38] вычислить поворотные точки (минимальное (r_{min}) и максимальное (r_{max}) межъядерные расстояния) и колебательные термы $G(v)$ в данном колебательном состоянии v шести изотопологов. Наборы значений $G(v)$, r_{min} , r_{max} и представляют собой RKR-потенциалы изотопических модификаций молекулы. Они также представлены на сайте <ftp://ftp.iao.ru/pub/HBr/>, наряду с полученными коэффициентами Данхэма Y_{mj} . На рис. 1 показаны рассчитанные поточечные потенциалы изотопологов H⁷⁹Br, D⁷⁹Br и T⁷⁹Br до колебательного состояния $v = 12$. Для наглядности, потенциалы D⁷⁹Br и T⁷⁹Br сдвинуты относительно потенциала H⁷⁹Br на величины 0.03 Å и 0.06 Å соответственно.

Сравнение рассчитанных нами частот переходов (v_{calc}) со значениями, приведенными в базе HITRAN2020 [8] (v_{HIT}), показывает, что, в большинстве случаев, в области экспериментальных данных расхождение не превышает экспериментальных погрешностей. В качестве примера, на рис. 2, панели 1–4, представлены разности частот $\delta v = v_{\text{HIT}} - v_{\text{calc}}$ для полос 1–0, 2–0, 3–0 и 4–0 изотопической модификации H⁷⁹Br. На правой нижней панели видно, что центры полосы 4–0 в нашем расчете и в базе HITRAN различаются на величину 0,0035 см⁻¹. Однако сделать вывод о предпочтительности того или иного расчета не представляется возможным, потому что точность экспериментальных данных по полосе 4–0 составляет

Таблица 2. Колебательно-вращательные частоты молекулы HBr, включенные в обработку

Полоса, диапазон, см ⁻¹	Источник	$\Delta v_{\text{эксп}},$ 10 ⁻³ , см ⁻¹	N	N _{excl}	$\Delta v_{\text{corr}} \times$ $\times 10^{-3},$ см ⁻¹	rms × $\times 10^{-3},$ см ⁻¹	H ⁷⁹ Br		H ⁸¹ Br	
							N	N _{excl}	$\Delta v_{\text{corr}} \times$ $\times 10^{-3},$ см ⁻¹	rms × $\times 10^{-3},$ см ⁻¹
1–0	[16]	0.5–3.5	38	0		0.49	38	0		0.94
2024–2810	[15]	3					39	8	–0.58	2.02
2–1	[16]	0.5–4.0	25	2	0.34	0.74	26	1	0.31	1.31
2066–2706	[14]	10	37	19	4.24	2.23	36	21	2.89	1.69
3–2	[14]	10					16	12	2.41	1.60
2075–2562										
2–0	[15]	5	37	3	1.1	2.76	43	4		3.02
4425–5162										
3–1	[15]	5	25	9		3.17	27	10		3.17
4450–4973										
3–0	[17]	1	14	0	–1.64	1.21	13	0	–0.79	1.31
7146–7496	[18]	4	23	0		0.79	23	0		0.55
4–0	[18]	5	19	1	–1.99	2.20	19	1	–2.01	3.65
9475–9759										
5–0	[18]	20	19	5	2.81	5.16	19	6	1.54	5.45
11492–11939	[17]	1	27	0		0.68	26	0	0.43	0.62
	[17]	1	12	0		1.00	10	0		0.51
6–0	[19]	50–100	14	4	34.21	10.7	14	3	10.49	14.7
13697–14032	[20]	50–100	16	3	24.68	8.96	16	0	16.2	14.0
	[21]	500	19	6	416.1	227.8	19	8	527.5	214.7
7–0	[20]	50–100	10	0	–22.8	27.3	10	0	–24.1	20.1
15730–16034										
			D ⁷⁹ Br				D ⁸¹ Br			
1–0	[27]	0.20–1.17	7	0		0.75	6	0		0.18
1595–2020	[28]	0.5	16	0	0.25	0.23	16	0	0.18	0.26
	[26]	5	61	6	1.48	2.21	58	13	0.53	1.95
2–0	[26]	5	48	10	–3.66	3.51	44	7	–1.22	3.15
3342–3733										
3–0	[26]	2	28	1	–1.88	0.81	29	0	–2.03	0.94
5232–5449										
4–0	[26]	2	22	0	0.86	1.67	22	0	1.01	1.61
6968–7134										
5–0	[29]	10	20	2	2.97	4.63	21	2	2.43	4.38
8633–8780										

0,005 см⁻¹ (см. табл. 2). Аналогично, измерения частот обертоновых полос 2–0, 3–0 и 4–0 D⁷⁹Br и D⁸¹Br, выполненные Faot et al. [26] с погрешностью 0.002–0.005 см⁻¹, остаются единственным источником экспериментальных центров линий для этих редких изотопологов в диапазоне 3340–7140 см⁻¹. Новые более точные измерения в области полосы 2–0 могли бы прояснить несоответствие рассчитанных нами частот их значениям из базы HITRAN.

За исключением полосы 7–0, в области экспериментальных данных максимальная разность $v_{\text{HIT}} - v_{\text{calc}}$ составила 0.0058 см⁻¹ (полоса 5–0 изотополога D⁸¹Br). Для полосы 7–0, экспериментальные центры линий которой известны только для двух изотопологов, H⁷⁹Br и H⁸¹Br, максимальное отклонение $\delta v = v_{\text{HIT}} - v_{\text{calc}}$ достигает значения 0.018 см⁻¹, но, тем не менее, не превышает погрешности эксперимента [20]. Вне экспериментальных данных разности δv для всех полос

Таблица 3. Значения изотопически независимых параметров и их погрешностей молекулы HBr, определенные из подгонки экспериментальных частот переходов. Значения U_{m0} и U_{m1} в $(\text{см}^{-1} \times (\text{a.m.u.})^{m/2+j})$, Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Br} безразмерны

Параметр	Значение	Погрешность
U_{10}	2643.24472316	1.10×10^{-3}
U_{01}	8.42558775240	2.25×10^{-6}
U_{20}	-45.2454585675	7.44×10^{-4}
U_{11}	-0.231354487228	1.68×10^{-6}
U_{30}	$6.92263399121 \times 10^{-2}$	3.24×10^{-4}
U_{21}	$7.16258017029 \times 10^{-4}$	1.15×10^{-6}
U_{40}	$-5.82221086020 \times 10^{-3}$	5.49×10^{-5}
U_{31}	$-9.02614736232 \times 10^{-5}$	2.43×10^{-7}
U_{50}	$-5.66757006259 \times 10^{-4}$	3.29×10^{-6}
U_{51}	$-3.89889510417 \times 10^{-7}$	2.66×10^{-9}
Δ_{10}^H	$-7.46668181972 \times 10^{-2}$	2.97×10^{-4}
Δ_{10}^{Br}	0.329831034270	5.19×10^{-2}
Δ_{01}^H	0.106592224281	2.14×10^{-4}
Δ_{01}^{Br}	-0.125596305520	3.53×10^{-2}
Δ_{20}^H	-0.711452910138	5.10×10^{-3}
Δ_{11}^H	0.402984086157	1.00×10^{-2}
Δ_{02}^H	0.953765638279	3.81×10^{-3}

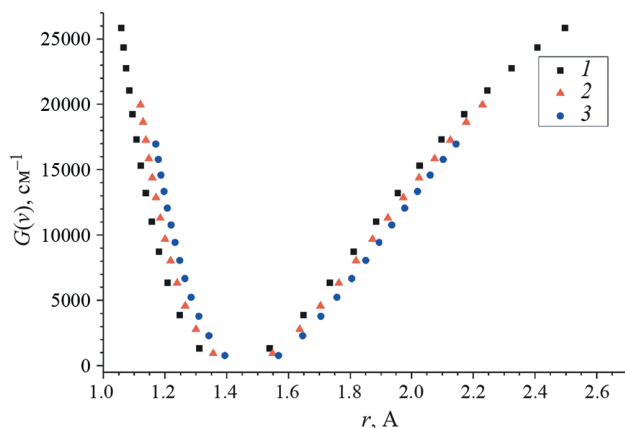


Рис. 1. RKR-потенциалы изотопологов H⁷⁹Br (1), D⁷⁹Br (2) и T⁷⁹Br (3).

достаточно быстро возрастают с ростом вращательного числа m . Например, как видно из рис. 2, для полос 2–0, 3–0 и 4–0 абсолютное значение $\delta\nu$ возрастает в три и более раз при изменении $|m|$ от 30 до 40. Аналогичная картина наблюдается и для остальных высоковозбужденных полос и других

Таблица 4. Рассчитанные центры линий полос 6–0 и 7–0 изотопологов D⁷⁹Br и D⁸¹Br

Полоса 6–0				
J''	D ⁷⁹ Br		D ⁸¹ Br	
	R-ветвь	P-ветвь	R-ветвь	P-ветвь
0	10359.5600		10356.7109	
1	10366.0875	10343.6111	10363.1951	10340.7315
2	10371.5678	10334.1140	10368.6730	10331.2405
3	10376.0388	10323.6180	10373.1425	10320.7515
4	10379.4986	10312.1253	10376.6018	10309.2668
5	10381.9454	10299.6382	10379.0490	10296.7886
6	10383.3774	10286.1590	10380.4823	10283.3192
7	10383.7928	10271.6901	10380.9000	10268.8610
8	10383.1899	10256.2339	10380.3003	10253.4164
9	10381.5670	10239.7929	10378.6816	10236.9879
10	10378.9226	10222.3695	10376.0424	10219.5779
11	10375.2552	10203.9664	10372.3810	10201.1890
12	10370.5631	10184.5860	10367.6960	10181.8239
13	10364.8450	10164.2310	10361.9858	10161.4850
14	10358.0994	10142.9040	10355.2492	10140.1750
15	10350.3250	10120.6077	10347.4847	10117.8965
Полоса 7–0				
0	11923.4017		11920.1324	
1	11929.5518	11907.5816	11926.2795	11904.3216
2	11934.5258	11897.9158	11931.2515	11894.6620
3	11938.3219	11887.0823	11935.0467	11883.8359
4	11940.9380	11875.0833	11937.6631	11871.8454
5	11942.3723	11861.9213	11939.0987	11858.6928
6	11942.6230	11847.5983	11939.3519	11844.3805
7	11941.6884	11832.1170	11938.4208	11828.9107
8	11939.5666	11815.4795	11936.3037	11812.2860
9	11936.2562	11797.6885	11932.9990	11794.5087
9	11936.2562	11797.6885	11932.9990	11794.5087
10	11931.7553	11778.7463	11928.5051	11775.5813
11	11926.0626	11758.6555	11922.8203	11755.5064
12	11919.1763	11737.4187	11915.9431	11734.2865
13	11911.0951	11715.0384	11907.8721	11711.9242
14	11901.8175	11691.5172	11898.6058	11688.4221
15	11891.3420	11666.8578	11888.1428	11663.7828

изотопических модификаций. Причем для полос, включающих уровни $\nu < 7$, рассчитанные нами частоты превышают значения из базы HITRAN, а для полос, включающих переходы с уровня $\nu = 7$, наши значения лежат ниже значений из базы HITRAN.

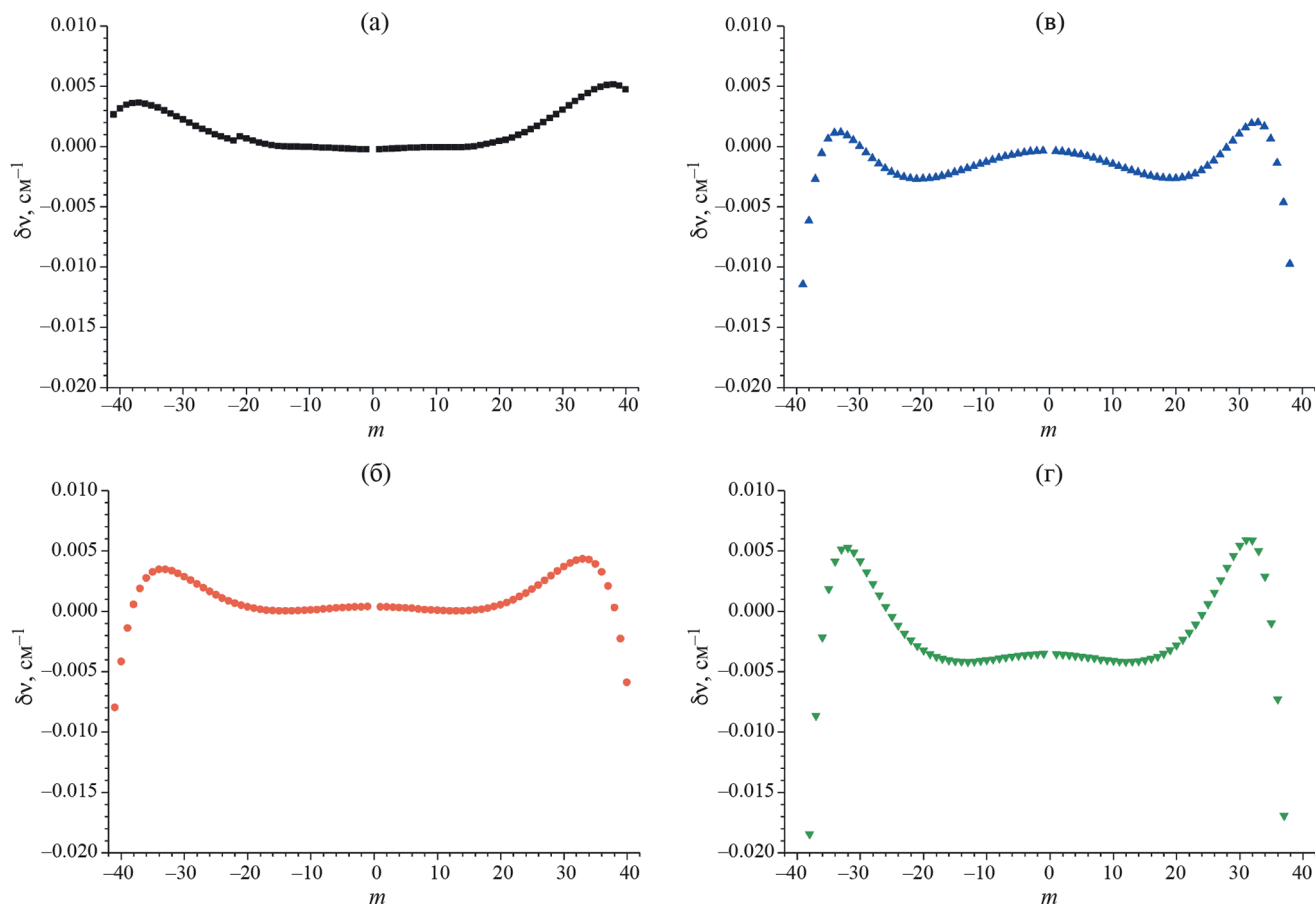


Рис. 2. Разности частот $\delta\nu = \nu_{\text{НГТ}} - \nu_{\text{calc}}$ для полос 1–0 (а), 2–0 (б), 3–0 (в) и 4–0 (г) изотопической модификации H^{79}Br в зависимости от числа m .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа экспериментальных центров линий шести изотопологов определены изотопически независимые параметры U_{mj} , Δ_{mj}^H , Δ_{mj}^{Br} молекулы HBr . По полученным значениям параметров рассчитаны колебательно–вращательные энергии и частоты переходов вплоть до колебательного состояния $v = 8$. Также рассчитаны RKR -потенциалы шести изотопологов.

В области вращательных и колебательных чисел, для которых имеются экспериментальные данные, значения рассчитанных частот находятся в удовлетворительном согласии с данными базы HITRAN2020, однако вне этой области расхождения значительно увеличиваются с ростом вращательного числа J . В целом, объем экспериментальных данных по частотам HBr не является таким обширным, как для молекул CO или HCl , с неоднократными измерениями одних и тех же полос в разных лабораториях. Как правило, значения частот приведены в единственном источнике, что затрудняет проведение их качественного анализа.

Также отметим, что частоты переходов, включающих уровни с $v = 6$ и $v = 7$, экспериментально определены только для двух наиболее распространенных изотопологов H^{79}Br и H^{81}Br . Измерения полос, включающих эти уровни для D^{79}Br и D^{81}Br , позволили бы получить более надежные значения параметров для описания высоковозбужденных колебательных состояний. Ранее, на необходимость более точного определения экспериментальных частот КВ переходов в области первого обертона H^{79}Br и D^{79}Br указывали Асфин с соавторами [39].

Активность С. Н. Михайленко поддержана финансированием в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Traub W.A., Johnson D.G., Jucks K.W., Chance K.V. // Geophys. Res. Lett. 1992. V. 19. № 16. P. 1651. <https://doi.org/10.1029/92GL01800>.
2. Carlotti M., Ade P.A.R., Carli B. et al. // Geophys. Res. Lett. 1996. V. 22. № 23. P. 3207. <https://doi.org/10.1029/95GL03264>.

3. *Noll K.S.* // *Icarus*. 1996. V. 124. № 2. P. 608.
<https://doi.org/10.1006/icar.1996.0234>.
4. *Ligterink N.F.W., Kama M.* // *Astron. Astrophys.* 2018. V. 614. Article A112.
<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201732325>.
5. *Arnolf S.J., Foster K.D.* // *Appl. Phys. Lett.* 1978. V. 33. № 8. P. 716.
<https://doi.org/10.1063/1.90512>.
6. *Botha L.R., Bollig C., Esser M.J.D. et al.* // *Opt. Express*. 2009. V. 17. № 22. P. 20615.
<https://doi.org/10.1364/OE.17.020615>.
7. *Zhou Z., Huang W., Cui Y. et al.* // *Opt. Lett.* 2022. V. 47. № 22. P. 5785.
<https://doi.org/10.1364/OL.475690>.
8. *Gordon I.E., Rothman L.S., Hargreaves R.J. et al.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2022. V. 277. Article 107949.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107949>.
9. *Delahaye T., Armante R., Scott N.A.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2021. V. 380. Article 111510.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111510>.
10. *Coxon J.A., Hajigeorgiou P.G.* // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2015. V. 151. N. 1. P. 133.
<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.08.028>.
11. *Odashima H.* // *J. Mol. Spectrosc.* 2006. V. 240. № 1. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.jms.2006.08.010/>.
12. *Watson J.K.G.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80. № 2. P. 411.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90152-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90152-6).
13. *Tyuterev V.I., Velichko T.I.* // *Chem. Phys. Lett.* 1984. V. 104. № 6. P. 596.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(84\)80035-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(84)80035-4).
14. *James T.C., Thibault R.J.* // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 42. № 4. P. 1450.
<https://doi.org/10.1063/1.1696135>.
15. *Rank D.H., Fink U., Wiggins T.A.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1965. V. 18. № 2. P. 170.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(65\)90073-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(65)90073-1).
16. *Braun V., Bernath P.F.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1994. V. 167. № 2. P. 282.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1235>.
17. *Nishimiya N., Yukiya T., Ohtsuka T., Suzuki M.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1997. V. 182. № 2. P. 309.
<https://doi.org/10.1006/jmsp.1996.7206>.
18. *Bernage P., Niay P., Bocquet H., Houdart R.* // *Rev. Phys. Appl.* 1973. V. 8. № 4. P. 333.
<https://doi.org/10.1051/rphysap:0197300804033300>.
19. *Bernage P., Niay P., Houdart R.* // *C.R. Acad. Sci. Paris. Serie B*. 1974. V. 278. P. 235.
20. *Bernage P., Niay P.* // *C.R. Acad. Sci. Paris. Serie B*. 1976. V. 282. P. 243.
21. *Carlisle C.B., Riris H., Wang L.G. et al.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 130. № 2. P. 395.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(88\)90086-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(88)90086-0).
22. *DiLonardo G., Fusina L., DeNatale P. et al.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1991. V. 148. № 1. P. 86.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90037-B](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90037-B).
23. *Jones G., Gordy W.* // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. № 5A. P. A1229.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.A1229>.
24. *Van Dijk F.A., Dymanus A.* // *Chem. Phys. Lett.* 1969. V. 4. № 4. P. 170.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(69\)80089-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(69)80089-8).
25. *De Natale P., Lorini L., Inguscio M. et al.* // *Appl. Opt.* 1997. V. 36. № 24. P. 5822.
<https://doi.org/10.1364/AO.36.005822>.
26. *Fayt A., Van Lerberghe D., Guelachvili G.* // *Mol. Phys.* 1976. V. 32. № 4. P. 955.
<https://doi.org/10.1080/00268977600102371>.
27. *Wells J.S., Jennings D.A., Maki A.G.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1984. V. 107. № 1. P. 48.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(84\)90264-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(84)90264-9).
28. *Herman M., Johns J.W.C., McKellar A.R.W.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1982. V. 95. N. 2. P. 405.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(82\)90139-4](https://doi.org/10.1016/0022-2852(82)90139-4).
29. *Bernage P., Niay P.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1976. V. 63. № 2. P. 317.
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(76\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0022-2852(76)90015-1).
30. *Cowan M., Gordy W.* // *Phys. Rev.* 1958. V. 111. № 1. P. 209.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.209>.
31. *DeLucia F.C., Helminger P., Gordy W.* // *Phys. Rev. A*. 1971. V. 3. № 6. P. 1849.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.3.1849>.
32. *van Duk F.A., Dymanus A.* // *Chem. Phys.* 1974. V. 6. № 3. P. 474.
[https://doi.org/10.1016/0301-0104\(74\)85032-9](https://doi.org/10.1016/0301-0104(74)85032-9).
33. *Rosenblum B., Nethercot A.H., Jr.* // *Phys. Rev.* 1955. V. 97. № 1. P. 84.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.84>.
34. *Burrus C.A., Gordy W., Benjamin B., Livingston R.* // *Phys. Rev.* 1955. V. 97. № 6. P. 1661.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1661>.
35. *Dunham J.L.* // *Phys. Rev.* 1932. V. 41. № 6. P. 721.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.41.721>.
36. *Rydberg R.* // *Zeit. für Physik*. 1932. V. 73. № 5–6. P. 376.
<https://doi.org/10.1007/BF01341147>.
37. *Klein O.* // *Zeit. für Physik*. 1932. V. 76. № 3–4. P. 226.
<https://doi.org/10.1007/BF01341814>.
38. *Rees A.L.G.* // *Proc. Phys. Soc.* 1947. V. 59. № 6. P. 998.
DOI: 10.1088/0959-5309/59/6/310.
39. *Асфин Р.Е., Доманская А., Мауль К.* // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129. № 12. С. 1463.
DOI: 10.21883/OS.2021.12.51731.2383-21.
40. *Asfin R.E., Domanskaya A., Maul C.* // *Opt. Spectrosc.* 2022. V. 130. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1134/S0030400X22010027>.]

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 544.174.2

ДВУХТЕМПЕРАТУРНЫЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В РОВИБРОННЫХ СПЕКТРАХ РАДИКАЛА CN¹

© 2024 г. В. А. Терашкевич^{a, *}, Е. А. Пазюк^a

^aМосковский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: terversik@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 01.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

На примере моделирования ровибронных переходов в $V^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ - и $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ -системах радикала CN показано влияние нарушения локального термодинамического равновесия (ЛТР) как на абсолютные величины интенсивностей, так и на распределение интенсивностей в колебательно-вращательной структуре. Обсуждается возможность применения двухтемпературного приближения для оптической диагностики высокотемпературных газоплазменных сред на основании эмиссионных спектров CN в отсутствие локального термодинамического равновесия.

Ключевые слова: радикал CN, мультитемпературное распределение интенсивностей, ровибронные спектры, нарушение локального термодинамического равновесия

DOI: 10.31857/S0044453724050138, EDN: PJDZON

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная спектроскопия – безальтернативный инструмент оптической диагностики высокоскоростных газоплазменных сред, экспериментальное обнаружение и изучение которых является приоритетным направлением как в фундаментальных задачах астрофизики и астрохимии, так и в различных промышленных приложениях. Так, например, все большую актуальность и практическую значимость приобретают вопросы конвективного и радиационного переноса энергии в неравновесно нагретых газовых средах. Особенно остро эта проблема встает при попытке количественного аэротермодинамического анализа образующихся сверхзвуковых потоков [1], которые окружают космические объекты во время их проникновения в плотные слои атмосферы планет Солнечной системы [2]. Поиск оптимальной тепловой защиты управляемых космических аппаратов, многократно входящих в верхние слои планетарной атмосферы, очевидно, требует создания специализированных баз данных, содержащих радиационные и теплофизические характеристики молекул при высоких температурах.

Очевидная уникальность (как по диапазону измеренных длин волн, так и по температуре и давлению) имеющихся экспериментальных данных, полученных из спектральных наблюдений реальных

объектов, вызывает неизбежные трудности в их однозначной интерпретации, тем самым ограничивая их практическое использование в диагностических целях. Только систематический расчет частот и абсолютных интенсивностей молекулярных линий испускания и поглощения в широком диапазоне длин волн, температур и давлений способен обеспечить потребности современной оптической диагностики. В подавляющем большинстве случаев моделирование молекулярных спектров основывается на адиабатическом приближении при расчете энергетических (энергий уровней и частот ровибронных переходов) и радиационных (сил линий, сечений поглощения и т.д.) характеристик изолированных молекул, а также монотемпературной модели (приближение локального термодинамического равновесия, ЛТР) для определения концентрационных параметров анализируемой среды. Однако, именно сейчас появились веские экспериментальные доказательства необходимости выхода за рамки этих, традиционных для прикладной молекулярной спектроскопии, приближений при количественном решении задач радиационного переноса в высокотемпературных газоплазменных средах. В частности, отсутствие ЛТР наблюдается в плотных молекулярных облаках межзвездной среды [3], а также в верхних слоях звездных и планетарных атмосфер. Фотохимические процессы, индуцированные мощным УФ-излучением, приводят к образованию «горячих» молекул в атмосферах планет, поэтому корректное моделирование и анализ состава таких

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

атмосфер требует температурно-зависимого расчета соответствующих сечений поглощения [4]. При нарушении ЛТР предположение о том, что заселенности дискретных энергетических уровней могут быть описаны распределением Больцмана с одной температурой, становится некорректным. Необходимость перехода к мультитемпературному подходу, т.е. использование различных температур для оценки вкладов разных видов движения (поступательного, электронного, колебательного и вращательного) при расчете термодинамических свойств высоконагретых ($T > 25000$ К) двухатомных газов N_2 , O_2 и NO была показана еще в работе [5], представленной на конференции AIAA 22nd Thermophysics Conference. Фундаментальная трудность, возникающая при таком подходе, состоит в необходимости разделения полной энергии молекулы на независимые составляющие. Например, из-за очевидной невозможности строгого разделения колебательного и вращательного видов внутреннего движения молекулы формальное введение двух различных температур (T_{vib} и T_{rot}) в расчеты статистических сумм не является однозначной математической процедурой несмотря на то, что физически это разделение часто хорошо обосновано, благодаря существенно различным скоростям соответствующих столкновительных процессов колебательной и вращательной релаксации. Очевидно, что появление двух различных температур в колебательной и вращательной сумме по состояниям существенным образом меняет оценки термодинамических функций при высоких температурах. Как показал расчет сечений поглощения молекул (H_2O , CH_4 , TiO и CO) [6], в условиях нарушения ЛТР использование двухтемпературной модели является ключевым звеном при анализе атмосфер экзопланет.

Радикал CN является очень распространенной в высокотемпературных объектах двухатомной молекулой, присутствие которой обнаружено, например, в лазерной плазме [7–9]; космических объектах [10, 11]. Надежная спектроскопическая информация об этом радикале необходима для изучения процессов формирования звезд, количественного определения содержания азота и изотопов ^{12}C и ^{13}C [11, 12], для определения температуры реликтового излучения [13].

Для оптической диагностики радикала CN обычно используются ровибронные переходы, принадлежащие к красной ($A^2\Pi-X^2\Sigma^+$) и фиолетовой ($B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$) системам. Прецизионные энергетические и радиационные характеристики обеих систем были получены при анализе внутримолекулярных взаимодействий между тремя ($B^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim X^2\Sigma^+$) низколежащими электронными состояниями путем итерационного решения обратной спектроскопической задачи в рамках строгой неадиабатической модели связанных колебательных каналов [14,15]. Однако, для использования этих данных

в количественном анализе реальных объектов необходима оценка влияния нарушения условий ЛТР на перераспределение интенсивностей ровибронных переходов как в колебательной, так и во вращательной структуре спектра. В данной работе, в рамках простейшего двухтемпературного приближения, исследовано влияние нарушения ЛТР на вариации осцилляционной структуры распределения относительных интенсивностей вращательных линий, наблюдаемых в колебательных полосах $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ -переходов радикала CN.

ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В РОВИБРОННОЙ СТРУКТУРЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ДВУХТЕМПЕРАТУРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Интенсивность линии поглощения $I(f \leftarrow i)$ (см/молекула) из начального состояния (i) в конечное (f) определяется как [16]:

$$I(f \leftarrow i) = \frac{A_{if}}{8\pi c \tilde{\nu}_{if}^2} F_{v,J}(T) \left(1 - e^{-\frac{c_2 \tilde{\nu}_{if}}{T}} \right),$$

где A_{ij} – коэффициент Эйнштейна (s^{-1}), $\tilde{\nu}_{if}$ – волновое число $i \rightarrow f$ -перехода (cm^{-1}), $F_{v,J}(T)$ – заселенность начального ровибронного состояния при температуре $T(K)$, $c_2 = hc/k_B$ – вторая радиационная постоянная ($cm K^{-1}$). Множитель $\left(1 - e^{-\frac{c_2 \tilde{\nu}_{if}}{T}} \right)$

представляет собой поправку, связанную с процессами вынужденного испускания при заселении возбужденного (f) состояния.

Интенсивность линии испускания $I(i \rightarrow f)$ (В/(молекула·ср)) выражается как:

$$I(i \rightarrow f) = \frac{A_{if} \cdot \tilde{\nu}_{if}}{4\pi} F_{v,J}(T).$$

Наиболее часто в спектроскопии, в частности, атмосферной, используются внесистемные единицы измерения интенсивностей – эрг/(с·молек·ср) [16, 17].

Заселенность ровибронного уровня энергии в случае ЛТР определяется распределением Больцмана и при заданной температуре (T) имеет вид:

$$F_{v,J}(T) = \frac{g_{v,J}^{tot} \cdot e^{-\frac{c_2 \tilde{E}_{v,J}}{T}}}{Q(T)},$$

где $g_{v,J}^{tot} = g_v^{ns} (2J + 1)$ – общая вырожденность начального ровибронного уровня энергии (основного

уровня в случае поглощения и возбужденного – в случае испускания) с колебательным квантовым числом ν и вращательным квантовым числом J , g_v^{ns} – вырожденность данного уровня по ядерному спину, $\tilde{E}_{\nu,J} = \frac{E_{\nu,J}}{hc}$ – энергия ровибронного уровня (см^{-1}), $Q(T)$ – статистическая сумма по всем (n) связанным состояниям, определяемая согласно следующему выражению:

$$Q(T) = \sum_n g_{\nu,J}^{\text{tot}} e^{-\frac{c_2 \tilde{E}_{\nu,J}}{T}}$$

При переходе к двухтемпературному приближению (введении двух независимых температур T_{vib} и T_{rot}), заселенность уровня будет иметь вид:

$$F_{\nu,J}(T_{\text{vib}}, T_{\text{rot}}) = \frac{g_{\nu,J}^{\text{tot}} e^{-\frac{c_2 \tilde{E}_{\nu}^{\text{vib}}}{T_{\text{vib}}}} e^{-\frac{c_2 \tilde{E}_J^{\text{v,rot}}}{T_{\text{rot}}}}}{Q(T_{\text{vib}}, T_{\text{rot}})}$$

Полная энергия ровибронного уровня ($\tilde{E}_{\nu,J}$) факторизована суммой: $\tilde{E}_{\nu,J} = \tilde{E}_{\nu}^{\text{vib}} + \tilde{E}_J^{\text{v,rot}}$. Энергия колебательного (вибронного) уровня ν , отвечает минимальному вращательному возбуждению (минимальному значению J данного колебательно-го уровня), вращательный вклад может быть получен как разность: $\tilde{E}_J^{\text{v,rot}} = \tilde{E}_{\nu,J} - \tilde{E}_{\nu}^{\text{vib}}$. Эффективный учет неравновесных условий в статистической сумме по состояниям проводится введением двух множителей:

$$Q(T) = \sum_n g_{\nu,J}^{\text{tot}} e^{-\frac{c_2 \tilde{E}_{\nu}^{\text{vib}}}{T_{\text{vib}}}} e^{-\frac{c_2 \tilde{E}_J^{\text{v,rot}}}{T_{\text{rot}}}}$$

Такой подход для учета нарушения ЛТР реализован в программном комплексе ECHOCross [17]. Использование различных вариантов для расчета заселенностей ровибронных уровней энергии (3) и (5) позволяет получить величины интенсивностей молекулярных линий (1) и (2) как в рамках одно-температурного, так и двухтемпературного приближений.

При моделировании спектров испускания реальных объектов от интенсивностей отдельных молекулярных линий, как правило, переходят к значениям сечений испускания – σ (в системе СИ: $\text{В}/(\text{молекула}\cdot\text{ср}\cdot\text{м}^{-1})$), когда суммируются все возможные переходы m , попадающие в исследуемый спектральный интервал с учетом контура спектральных линий [18]: $\sigma = \sum_m \sigma_m$, где сечение индивидуальной линии может быть определено в виде [17]:

$$\sigma = \alpha f(\tilde{\nu}).$$

В данных обозначениях $f(\tilde{\nu})$ – профиль спектральной линии, являющийся функцией от волнового числа $\tilde{\nu}$, соответствующего центру линии; α – величина полуширины пика на половине высоты (см^{-1}). В данной работе расчет сечений σ ($\text{эрг}/(\text{с}\cdot\text{молекула}\cdot\text{ср}\cdot\text{см}^{-1})$) [17] проводился на сетке волновых чисел, с шагом $\Delta\tilde{\nu}$, определяемым числом точек N , а также выбранным интервалом волновых чисел от ν_{min} до ν_{max} :

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{\nu_{\text{max}} - \nu_{\text{min}}}{N - 1}$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для моделирования ровибронных спектров радикала CN были использованы данные о электронно-колебательно-вращательных уровнях энергии и вероятностях переходов в диапазоне от 0 до 60000 см^{-1} для трех электронных состояний $\text{В}^2\Sigma^+$, $\text{А}^2\Pi$ и $\text{Х}^2\Sigma^+$, полученные в ходе итерационного решения обратной спектроскопической задачи в рамках редуцированного метода связанных колебательных каналов [14, 15] и воспроизводящие известные ровибронные уровни энергии [19] на экспериментальном уровне точности. Вся информация представлена в формате базы данных ECHOmol [20] в файлах, являющихся исходными данными для программы ECHOCross [17]. При расчете сечений испускания для описания уширения спектральных линий ($f(\tilde{\nu})$) был использован профиль Лоренца с величиной $\alpha = 0.01 \text{ см}^{-1}$. Абсолютные интенсивности ровибронных переходов (2) были рассчитаны как в условиях ЛТР (3), так и в рамках двухтемпературного подхода (5).

На рис. 1 представлены результаты моделирования распределения интенсивностей в $\text{В}^2\Sigma^+ - \text{Х}^2\Sigma^+$ -системе в области прогрессии с $\Delta\nu = 0$ в интервале волновых чисел $\tilde{\nu}_{\text{min}} = 25730.0 \text{ см}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 26030.0 \text{ см}^{-1}$, с числом точек $N = 1500$ (8) при $T = 6500 \text{ К}$ (приближение ЛТР, рис. 1а) и в рамках двухтемпературного подхода: $T_{\text{vib}} = 1000 \text{ К}$, $T_{\text{rot}} = 6500 \text{ К}$ (рис. 1б) и $T_{\text{vib}} = 6500 \text{ К}$, $T_{\text{rot}} = 1000 \text{ К}$ (рис. 1в). Учитывая диагональный характер $\text{В}^2\Sigma^+ - \text{Х}^2\Sigma^+$ -системы в данном спектральном диапазоне наиболее интенсивными будут только ровибронные переходы колебательных полос с $\Delta\nu = 0$. При $T = 6500 \text{ К}$ (рис. 1а) в колебательной структуре четко видны только (0,0), (1,1) и (2,2) полосы, при больших значениях ($\tilde{\nu}_{\text{min}} > 25880 \text{ см}^{-1}$), соответствующих переходам с уровней с более высокими значениями ν , колебательная структура практически пропадает.

При снижении T_{vib} (рис. 1б) колебательная структура в спектре исчезает, т. к. уменьшается

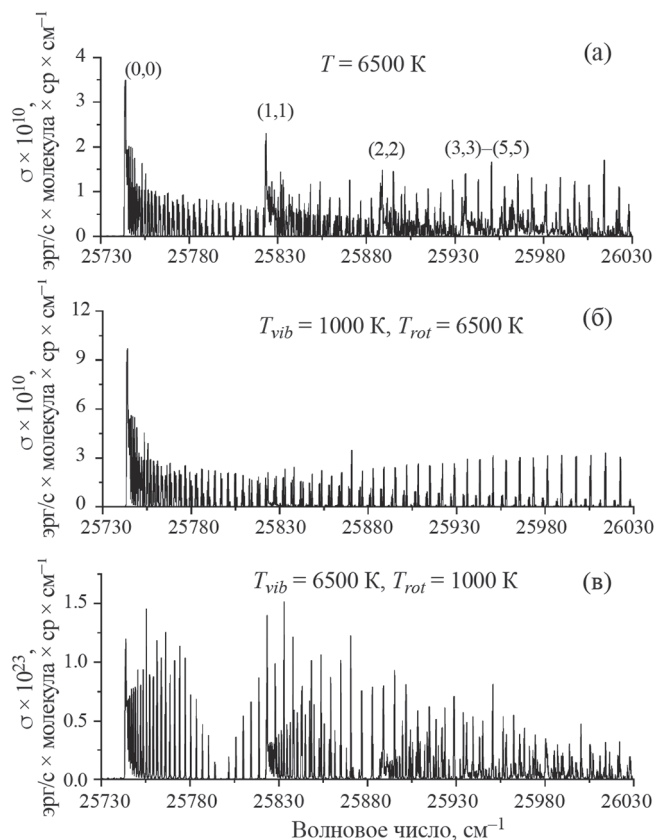


Рис. 1. Теоретические спектры испускания системы $V^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ (прогрессия $\Delta v = 0$), рассчитанные в однотемпературном (а) и двухтемпературном (б и в) приближении. На рис. 1а отмечены начала колебательных полос прогрессии. Для описания уширения спектральных линий использован профиль Лоренца с величиной $\alpha = 0.01 \text{ см}^{-1}$.

заселенность уровней с $v > 0$. В спектре наблюдается хорошо разрешенная вращательная структура (0,0) полосы вплоть до $J = 70$, а величины сечений испускания увеличиваются в 2–3 раза.

Уменьшение вращательной температуры (рис. 1в) даже при высокой колебательной температуре приводит к существенному (~13 порядков) снижению величин сечений испускания.

При анализе спектров высокого разрешения важным является распределение интенсивности во вращательной структуре и величины абсолютных интенсивностей ровибронных переходов. Для $V^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ -системы с учетом спин-вращательного расщепления в каждой колебательной полосе возможно образование шести вращательных ветвей: основных – $R_{11}, R_{22}, P_{11}, P_{22}$ и спутных Q_{12}, Q_{21} , причем наиболее интенсивными будут переходы, соответствующие Р и R ветвям.

На рис. 2, в качестве примера, представлено распределение интенсивности испускания во

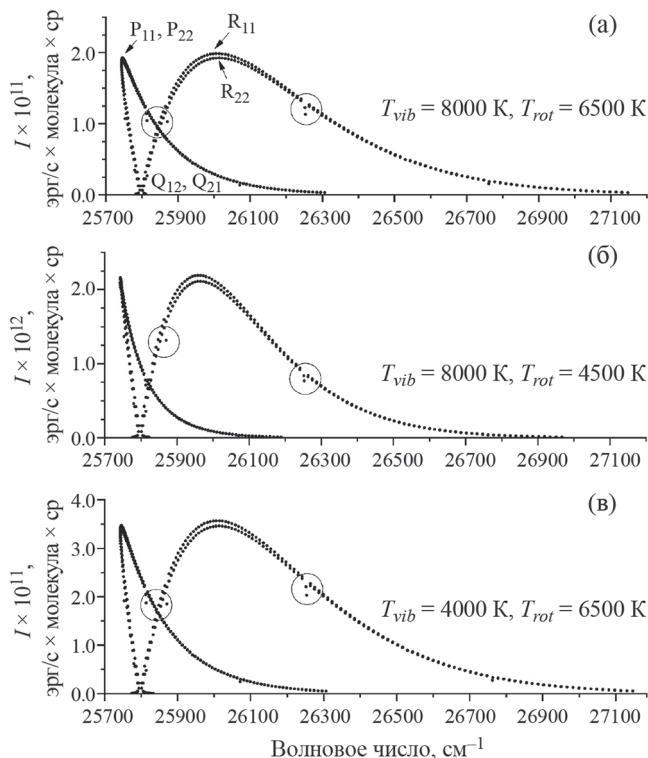


Рис. 2. Абсолютные интенсивности ровибронных переходов (2), (5) системы $V^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ полосы (0,0). Кругами выделены ровибронные переходы, для которых наблюдается отклонение величин абсолютных интенсивностей от гладкого поведения.

вращательной структуре (0,0) полосы системы $V^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, полученное в двухтемпературном приближении: $T_{vib} = 8000 \text{ K}, T_{rot} = 6500 \text{ K}$ (рис. 2а), $T_{vib} = 8000 \text{ K}, T_{rot} = 4500 \text{ K}$ (рис. 2б) и $T_{vib} = 4000 \text{ K}, T_{rot} = 6500 \text{ K}$ (рис. 2в). Абсолютные интенсивности ровибронных переходов рассчитывались по (2). Как видно, колебательная полоса состоит из двух интенсивных пиков, соответствующих Р- и R-ветвям, причем образующие кант полосы Р-ветви дают узкий интенсивный пик, а для R-ветвей наблюдается более широкая форма. Переходы, относящиеся к Q-ветвям, имеют очень слабую интенсивность и их вкладом при моделировании реальных спектров можно пренебречь. При уменьшении T_{rot} абсолютные интенсивности ровибронных переходов уменьшаются практически на порядок, а положения максимумов сдвигаются в сторону меньших волновых чисел, т.к., очевидно, меняется заселенность вращательных уровней энергии. При более низких T_{rot} становится заметной разница в интенсивностях линий R_{11} - и R_{22} -ветвей. При уменьшении T_{vib} (рис. 2в) абсолютные интенсивности немного увеличиваются (~ в 1.5 раза) за счет уменьшения статистических сумм (6), а положения максимумов пиков интенсивностей не меняются.

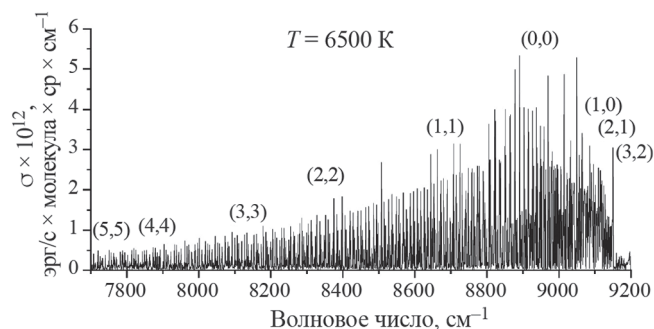


Рис. 3. Теоретический спектр испускания системы $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ (прогрессия $\Delta v = 0$), рассчитанный в однотемпературном приближении. Для описания уширения спектральных линий использован профиль Лоренца с величиной $\alpha = 0.01 \text{ cm}^{-1}$.

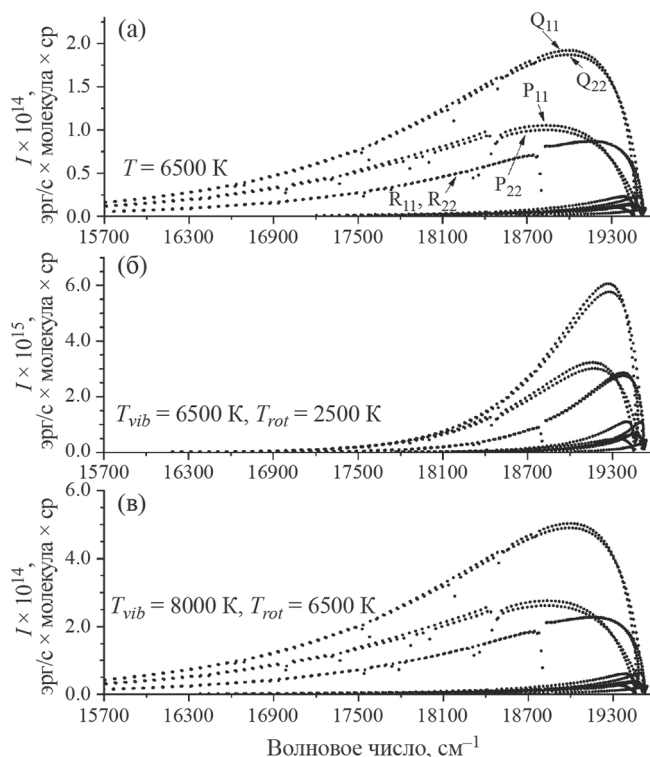


Рис. 4. Абсолютные интенсивности ровибронных переходов красной системы $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ полоса (15,7): а) однотемпературное приближение (2), (3); б, в) двухтемпературное приближение (2), (5).

Для некоторых ровибронных переходов наблюдается отклонение величин абсолютных интенсивностей от гладкого поведения (выделенные области на рис. 2а–в). Эти нарушения связаны с проявлением эффектов неадиабатического поведения в ровибронной структуре [14], абсолютная величина которых растет с ростом вращательного квантового

числа, а значит наиболее заметна при достаточно высоких вращательных температурах (рис. 2а, в).

Спектры $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ -системы радикала CN имеют более сложную структуру: спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению электронного состояния $A^2\Pi$ на компоненты $A^2\Pi_{1/2}$ и $A^2\Pi_{3/2}$ и, следовательно, к удвоению числа вращательных ветвей, по сравнению с $V^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ -системой. Согласно правилам отбора для $\Pi-\Sigma$ переходов наиболее интенсивными являются Q-ветви. Кроме того, $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ -система не является диагональной, поэтому полосы различных прогрессий (например, $\Delta v = 0$ и $\Delta v = 1$) могут иметь сопоставимую интенсивность.

На рис. 3 представлен результат моделирования сечений испускания $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ -системы в однотемпературном режиме при $T = 6500 \text{ K}$ в области волновых чисел 7700–9200 cm^{-1} , что соответствует прогрессии $\Delta v = 0$. Однако, как видно, в этой же области спектра проявляются и интенсивные переходы прогрессии с $\Delta v = 1$. В отличие от спектра $V^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ -системы (рис. 1а), в данном случае даже в однотемпературном приближении контуры отдельных колебательных полос не визуализируются, что связано как с усложнением их вращательной структуры, так и с перекрыванием отдельных ровибронных линий.

Для красной системы радикала CN зарегистрированы и идентифицированы многочисленные ровибронные переходы, соответствующие широкому диапазону колебательных и вращательных квантовых чисел. Так, в работе [21] были зарегистрированы спектры 27 полос с $v' = 8-21$, $v'' = 1-11$. На рис. 4 представлены результаты моделирования абсолютных интенсивностей испускания вращательных переходов в колебательной полосе (15,7), полученные в однотемпературном (рис. 4а) и двухтемпературном (рис. 4б, в) приближениях. В случае $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ -системы во вращательной структуре присутствует один широкий пик, соответствующий наложению всех интенсивных вращательных ветвей. В область 19500 cm^{-1} (начало колебательной полосы, соответствующее ровибронным переходам с малыми значениями вращательных квантовых чисел) попадает и кант полосы, образованный в данном случае R-ветвями. В целом, изменение колебательных и вращательных температур при использовании двухтемпературного приближения приводит, как и в случае $V^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ -системы, к уменьшению абсолютных интенсивностей, смещению максимума интенсивности в сторону больших значений волновых чисел и сужению пика при уменьшении T_{rot} (рис. 4б). Увеличение T_{vib} несущественно изменяет распределение абсолютных интенсивностей ровибронных переходов. Для данной полосы наблюдается много областей с нарушением адиабатического характера интенсивностей отдельных вращательных линий, которые, скорее всего, сложно

зарегистрировать экспериментально из-за наложения частот различных ровибронных переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено моделирование спектров красной и фиолетовой систем радикала CN в одно- и двухтемпературном приближениях. На примере расчета абсолютных интенсивностей линий вращательных ветвей в полосе $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ (0,0) и $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ (15,7) показано, что переход от однотемпературного режима к разделению температур на T_{vib} и T_{rot} приводит как к изменению величин абсолютных интенсивностей ровибронных переходов, так и к изменению контура полос. Благодаря этому, использование двухтемпературного подхода может быть действенным инструментом для оптической диагностики высокотемпературных газоплазменных сред на основании эмиссионных спектров CN в отсутствие локального термодинамического равновесия.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00272.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grinstead J.H., Wright M.J., Bogdanoff D.W., Allen G.A.* // J. Thermophys. Heat Trans. 2009. V. 23(2). P. 249.
2. *Panesi M., Magin T., Bourdon A., Bultel A., Chazot O.* // Ibid. 2009. V. 23(2). P. 236.
3. *Lique F., van der Tak F.F.S., Klos J. et al.* // Astron. Astrophys. 2009. V. 493. P. 557.
4. *Pezzella M., Yurchenko S., Tennyson J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 16390.
5. *Jaffe R.L.* AIAA 22nd Thermophysics Conference. June 8–10, 1987. Honolulu, Hawaii.
6. *Wright S.O.M., Waldmann I., Yurchenko S.N.* // Mon. Notices Royal Astron. Soc. 2022. V. 512(2). P. 2911.
7. *Harilal S.S., Issac R.C., Bindhu C.V. et al.* // Pramana – J. Phys. 1996. V. 46. P. 145.
8. *Abdelli-Messaci S., Kerdja T., Bendib A., Malek S.* // Spectrochim. Acta Part B. 2005. V. 60. P. 955.
9. *Hornkohl J.O., Parigger C., Lewis J.W.L.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 1991. V. 46(5). P. 405.
10. *Uitenbroek H., Tritschler A.* // Astron. Astrophys. 2007. V. 462. P. 1157.
11. *Ritchey A.M., Federman S.R., Lambert D.L.* // Astrophys. J. 2011. V. 728. P. 36.
12. *Smith V.V., Hinkle K.H., Cunha K. et al.* // Astrophys. J. 2002. V. 124. P. 3241.
13. *Leach S.* // Mon. Notices Royal Astron. Soc. 2012. V. 421(2). P. 1325.
14. *Terashkevich V., Pazyuk E., Stolyarov A., Yurchenko S.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2022. V. 292. P. 108366.
15. *Kozlov S.V., Terashkevich V.A., Pazyuk E.A. et al.* [To be published] // Mon. Notices Royal Astron. Soc.
16. *Bernath P.F.* Spectra of Atoms and Molecules. Second edition. Oxford University Press, 2005. 439.
17. *Yurchenko S.N., Al-Refaie A.F., Tennyson J.* // Astron. Astrophys. V. 2018. V. 614. A131.
18. *Hill C., Yurchenko S.N., Tennyson J.* // Icarus. 2013. V. 226(2). P. 1673–1677.
19. *Syme A.-M., McKemmish L.K.* // Mon. Notices Royal Astron. Soc. 2020. V. 499(1). P. 25.
20. *Tennyson J., Yurchenko S.N., Al-Refaie A.F.* // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2020. V. 255. P. 107228.
21. *Prasad C.V., Bernath P.F.* // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 156. P. 327.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 544.163

**RQN-Code – ПРОГРАММА НА ОСНОВЕ ПОЛИНОМОВ КВАНТОВЫХ
ЧИСЕЛ ДЛЯ РАСЧЕТА ЦЕНТРОВ ЛИНИЙ ИНФРАКРАСНОГО СПЕКТРА
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА¹**

© 2024 г. М. Ю. Юрьев^a, В. М. Вахромов^a, А. О. Волощенко^a, Л. Б. Клинок^a

*Институт квантовой физики, Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Иркутск, Россия*

e-mail: mixailyu2012@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2023 г.

После доработки 01.11.2023 г.

Принята к публикации 20.11.2023 г.

Представлена компьютерная программа, основанная на формализме полиномов квантовых чисел [Konstantin V. Kazakov. Quantum theory of anharmonic effects in molecules. Elsevier, Amsterdam, 2012]. В статье представлено подробное описание алгоритма работы программы. В качестве примеров приведены результаты расчетов основных и резонансных уровней энергии и матричных элементов функции дипольного момента для изотопологов озона 16O₃, 18O₃, а также для соединений серы SO₂, H₂S.

Ключевые слова. Теория возмущений, дипольный момент, многоатомные молекулы, ангармонические колебания

DOI: 10.31857/S0044453724050147, EDN: PIXAWF

ВВЕДЕНИЕ

Современные исследования, посвященные изучению скоплений межзвездного газа и атмосфер экзопланет, в значительной мере опираются на применение инфракрасной спектроскопии. После получения инфракрасного спектра исследуемого объекта возникает необходимость его интерпретации с целью определения химического состава газа. В случае, если исследователь обладает базой данных, включающей спектры различных многоатомных систем (молекул и связанных комплексов молекул), процесс интерпретации не представляет особых трудностей. Однако, с учетом постоянного совершенствования инфракрасных спектрометров и увеличения их разрешающей способности, возникают сложности при интерпретации спектров для ранее не исследованных многоатомных систем. Экспериментальные спектры приобретают более сложный характер, и правильная идентификация спектральных полос становится чрезвычайно трудоемкой задачей.

Для решения этой проблемы, как правило, используют теорию возмущений Рэлея–Шрёдингера и метод контактных преобразований. Теория

возмущений Рэлея–Шрёдингера основывается на представлении гамильтониана системы как суммы гамильтониана невозмущенной системы и оператора возмущения. Путем решения уравнения для возмущенного гамильтониана можно получить энергии возбужденных состояний системы.

Метод контактных преобразований (contact transformation method), основанный на канонической теории возмущений Ван Флека [1], является одним из подходов, применяемых для решения указанной проблемы. Он основан на использовании унитарных операторов T , выбранных таким образом, чтобы преобразованный гамильтониан THT^{-1} коммутировал с гармоническим гамильтонианом H^0 . В свою очередь, собственные значения преобразованного оператора энергии остаются без изменений, при этом волновые функции испытывают изменения.

Для чисто колебательной задачи удалось развить альтернативный подход в теории возмущений [2, 3] – формализм полиномов квантовых чисел. Новый формализм опирается на дифференциальную по константе связи формулировку квантовой теории [4] и приводит к удивительно простым и наглядным уравнениям на искомые матричные элементы [2, 3, 5]. По существу, это рекуррентная схема, представленная в форме решения

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

задачи для нахождения полиномов квантовых чисел. В новом формализме сформулированы единые правила расчета наблюдаемых матричных элементов, определяющих частоты и интенсивности колебательных переходов. Иными словами, физические величины выражаются на языке полиномов, полиномы в свою очередь, могут быть вычислены с любой степенью точности и занесены в таблицу до востребования. С таблицей полиномов квантовых чисел для двухатомных молекул можно ознакомиться в монографии [6]. В работах [3, 5] с помощью формализма полиномов квантовых чисел были рассмотрены собственные колебания и электрооптика двухатомных молекул. Приведенные автором результаты вычислений для молекулы HI хорошо согласуются с экспериментальными данными.

На основе рекуррентных уравнений формализма полиномов квантовых чисел, мы разработали компьютерную программу PQN-Code, позволяющую производить расчет наблюдаемых матричных элементов, определяющих частоты и интенсивности колебательных переходов, для нелинейных многоатомных молекул с произвольной степенью точности.

Эта статья организована следующим образом. В разделе два мы приводим основные положения формализма полиномов квантовых чисел. В разделе три мы приводим алгоритм работы программы. В четвертом разделе демонстрируются примеры численных расчетов для изотопов озона ($^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$), диоксида серы (SO_2) и сероводорода (H_2S)

ТЕОРИЯ

С подробным выводом уравнений формализма полиномов квантовых чисел вы можете ознакомиться в работах [2, 6, 9].

В формализме полиномов квантовых чисел, гамильтониан системы так же, как и в классической теории возмущений, выражается как сумма невозмущенного гамильтониана и возмущения, разложенного в ряд по малому параметру λ :

$$H = H_0 + \sum_{p>0} G_p \lambda^p, \quad (1)$$

где H_0 – гармонический гамильтониан, которому соответствует энергия $E_n^0 = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$ и вектор состояния $|n\rangle$, где n – колебательное квантовое число ω – гармоническая частота. Отметим, что в дальнейшем энергии и частоты будут измеряться в обратных сантиметрах.

Для краткости записи мы будем использовать следующее обозначение $|n\rangle = |n_1, n_2, \dots, n_r\rangle =$

$= |n_1\rangle * |n_2\rangle * \dots * |n_r\rangle$, каждый из векторов $|n_i\rangle$ описывает колебание системы с гармонической частотой ω_i , r – число колебательных степеней свободы.

Возмущение G_p в новом формализме представляется в виде ряда:

$$G_p = \sum_{(j_1, j_2, \dots, j_r)_{p+2}} a_{j_1, j_2, \dots, j_r} \xi_1^{j_1} \xi_2^{j_2} \dots \xi_r^{j_r},$$

где a_{j_1, j_2, \dots, j_r} – ангармонические силовые постоянные выраженные в нормальных координатах. Они

включают в себя множитель $\frac{2^{-\frac{p+2}{2}}}{j_1! j_2! \dots j_r!}$ и производные потенциальной энергии по нормальным координатам q , $\frac{\partial^{p+2} U}{\partial q_1^{j_1} \partial q_2^{j_2} \dots \partial q_r^{j_r}}$.

Выражение $(j_1, j_2, \dots, j_r)_{p+2}$ под знаком суммы означает, что суммирование идет по индексам (j_1, j_2, \dots, j_r) при условии, что $(j_1 + j_2 + \dots + j_r) = p + 2$, ξ_s более удобная переменная, равная

$$\xi_s = \eta_s + \eta_s^+ = q_s \sqrt{2},$$

где η_s и η_s^+ – операторы рождения и уничтожения для s -й компоненты соответственно, q_s – нормальные координаты, $s = 1, 2, 3, \dots, r$. Искомая энергия $E_n(\lambda)$ и точное состояние $|n, \lambda\rangle$ представляются, так же, как и в классической теории возмущений, в виде разложения по малому параметру λ :

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \sum_{\alpha>0} \lambda^\alpha E_n^\alpha, \quad (3)$$

$$|n, \lambda\rangle = |n^0\rangle + \sum_{\alpha>0} \lambda^\alpha |n, \alpha\rangle, \quad (4)$$

где E_n^α – поправка к энергии гармонического осциллятора порядка α ; $|n, \alpha\rangle$ – поправка к волновой функции описывающей состояние n порядка α . Обозначая вектор $|n, \lambda\rangle$ круглой скобкой, мы подчеркиваем, что он характеризует точное значение.

С учетом разложений (3, 4) искомые приближения теории возмущений E_n^α и $|n, \alpha\rangle$ в рамках формализма полиномов квантовых чисел примут вид:

$$E_n^\alpha = \frac{1}{\alpha} \sum_{(p\beta\gamma)\alpha} p \langle n, \beta | G_p | n, \gamma \rangle, \quad (5)$$

$$|n, \alpha\rangle = \frac{1}{\alpha} \sum_{(pq\beta\gamma)\alpha} \sum_{m \neq n} p \Delta_q(n, m) \langle m, \beta | G_p | n, \gamma \rangle |m, \nu\rangle, \quad (6)$$

где

$$\Delta_q(n, m) = \frac{1}{q} \frac{\partial^q}{\partial \lambda^q} \left[\frac{1}{E_n - E_m} \right]_{\lambda=0},$$

$$\Delta_0(n, m) = \frac{1}{E_n^0 - E_m^0},$$

$$E_n^0 = \hbar \sum_i \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right).$$

Отметим, что запись $m \neq n$ под знаком суммирования в уравнении (6) говорит о том, что суммирование идет по всем возможным значениям, удовлетворяющим этому неравенству. Запись $(pq\beta\gamma)\alpha$ как и прежде подразумевает суммирование по индексам p, q, β, γ, ν при выполнении условия $p + q + \beta + \gamma + \nu = \alpha$. Аналогично для $(p\beta\gamma)\alpha$.

Формализм полиномов квантовых чисел заменяет классическую расчетную схему на новую. Согласно классической схеме, для вычисления матричных элементов требуется многократно обращаться к уравнению Шрёдингера с целью улучшения точности собственных значений путем увеличения порядка рассматриваемого Гамильтониана. Только после всех этих операций производится расчет матричных элементов. В новой схеме промежуточные вычисления осуществляются в один этап. Например, процедуры расчета собственных значений и произвольных матричных элементов выполняются одновременно. Это позволяет улучшить эффективность расчетов и сократить время выполнения алгоритма.

Согласно формализму полиномов квантовых чисел [3, 2], поправки E_n^α (5) и $|n, \alpha\rangle$ (6) могут быть выражены следующим образом

$$E_n^\alpha = \frac{1}{\alpha} \sum_{(p\beta\gamma)\alpha} p \sum_{(j)p+2} \alpha_j \Pi_{\beta\gamma}^j(n, n), \quad (7)$$

$$|n, \alpha\rangle = \sum_{k=0}^{3\alpha} \sqrt{g_{n-k, n}} \Pi_{0\alpha}(n-k, n) |n-k\rangle + \sum_{k=1}^{3\alpha} \sqrt{g_{n, n+k}} \Pi_{\alpha 0}(n, n+k) |n+k\rangle, \quad (8)$$

где полиномы $\Pi_{\beta\gamma}^j(n, n)$ имеют вид

$$\sqrt{g_{n, n+k}} \Pi_{\beta\gamma}^j(n, n+k) = \langle n, \beta | \xi^{j_1} \xi^{j_2} \dots \xi^{j_r} | n+k, \gamma \rangle \quad (9)$$

при этом $g_{n, n+k} = (n+1)(n+2)\dots(n+k)$; $g_{n, n} = 1$.

Формализм позволяет определять ненулевые вклады возмущения (см. правило отбора ниже) и учитывает все промежуточные вычисления. Это преимущество достигается посредством разложения производных от энергии и волновых функций, в отличие от разложения собственных значений

и собственных функций, как это делается традиционно.

Как отмечалось выше, формализм позволяет определять, какие матричные элементы равны нулю, посредством правила отбора [2, 5, 10]. Согласно ему, полином $\Pi_{(\beta, \gamma)}^j(n, n+k)$ отличен от нуля только в том случае, когда $\sum_i k_i$ имеет ту же четность, что и $\gamma + \beta + \sum_i j_i$. Например, первая поправка к энергии E_n^1 ($\alpha = 1, p = 1, \beta = 0, \gamma = 0$) может быть записана с помощью (7) как

$$E_n^1 = \sum_{(j)3} a_j \Pi_{0,0}^j(n, n).$$

Можно заключить, что это выражение равно нулю без выполнения вычислений, поскольку $\beta = 0, \gamma = 0$, и $\sum_i j_i = 3$, и как следствие $\gamma + \beta + \sum_i j_i$ имеют четность отличную от $\sum_i k_i = 0$.

$$E_n^1 = \sum_{(j)3} a_j \Pi_{0,0}^j(n, n) = \langle n | G_1 | n \rangle$$

Аналогичным образом получим полиномы для второй поправки ($\alpha = 2$). Индексы p, β, γ имеют следующие значения для соответствующих им матричных элементов в полиномиальном виде

$$p = 2, \beta = 0, \gamma = 0: a_j \Pi_{0,0}^{(j)4}(n, n) = \langle n | G_2 | n \rangle,$$

$$p = 1, \beta = 1, \gamma = 0: a_j \Pi_{10}^{(j)3}(n, n) = \langle n, 1 | G_1 | n \rangle,$$

$$p = 1, \beta = 0, \gamma = 1: a_j \Pi_{01}^{(j)3}(n, n) \langle n | G_1 | n, 1 \rangle.$$

Полиномы вида $a_j \Pi_{10}^{(j)3}$ и $a_j \Pi_{01}^{(j)3}$ могут быть объединены в свертки $a_j \Pi_{(\beta\gamma)1}^j(n, n)$. Таким образом, конечная запись второй поправки к энергии E_n^2 через полиномы может быть выражена как

$$E_n^2 = \frac{1}{2} \sum_{(p\beta\gamma)2} p \sum_{(j)p+2} a_j \Pi_{(\beta\gamma)}^j(n, n) = \frac{1}{2} \left(2 \sum_{(j)4} a_j + \Pi_{0,0}^j(n, n) \sum_{(1\beta\gamma)2} \sum_{(j)3} a_j \Pi_{(\beta\gamma)1}^j(n, n) \right).$$

Согласно правилу отбора, ненулевыми будут полиномы $\Pi_{0,0}^4(n, n)$, $\Pi_{0,0}^{2,2}(n, n)$, $\Pi_{(\beta\gamma)1}^3(n, n)$, $\Pi_{(\beta\gamma)1}^{2,1}(n, n)$, и $\Pi_{(\beta\gamma)1}^{1,1,1}(n, n)$. Они ранее были вычислены и представлены в работе [11].

Стоит отметить, что аналогичный результат можно получить и в рамках канонической теории возмущений Ван Флека. Однако в отличие от полиномиального формализма, каноническая теория для каждой новой задачи требует поиска соответствующих генераторов [1], тем самым, повторяя

всю расчетную схему с самого начала. Основные решения для трехатомных молекул уже табулированы, однако, если возникнет необходимость произвести расчет более сложной молекулы или увеличить точность решения, все вычисления придется производить заново. Эта особенность канонической теории не позволяет масштабировать расчеты. При этом в рамках формализма, табулируются не отдельные частные решения, а элементы общего решения, из которых можно сконструировать решение для молекулы произвольного размера и произвольной точности.

Электрооптика молекул

Рассмотрим проблему электрооптического ангармонизма в контексте полиномиального формализма. В соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера, интенсивность электромагнитного излучения до прохождения через вещество (I_0) и после (I) связаны следующим образом:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\omega)bc}, \tag{11}$$

где b – толщина слоя вещества, C – концентрация молекул, $\alpha(\omega)$ – коэффициент, характеризующий способность вещества поглощать излучение с частотой ω . Эту величину можно представить в виде

$$\alpha(\omega) = S_{nm} f(\omega - \omega_0), \tag{12}$$

где S_{nm} – сила линии, $f(\omega - \omega_0)$ – функция, определяющая форму контура спектральной линии с центром ω_0 . Сила линии S_{nm} пропорциональна энергии перехода между уровнями n и m ($\hbar\omega_{nm}$), определяется вероятностями Эйнштейна, то есть квадратами матричных элементов электрооптического и магнитного дипольного момента d и μ [6]. Наибольший интерес представляют электрические дипольные переходы. Запишем уравнение силы линии для свободных молекул:

$$S_{nm} = \hbar\omega_{nm} \frac{4\pi}{3\hbar c} |n|d|m|^2 (1 - e^{-\hbar\omega_{nm}/k_B T}) (Ng_m / Q) e^{-E_m/k_B T}. \tag{13}$$

Энергия перехода $\hbar\omega_{nm} = E_n - E_m$, где E_m и E_n есть энергия молекулы в состоянии $|m\rangle$ и $|n\rangle$ соответственно. Множитель $\frac{4\pi}{3\hbar c} |n|d|m|^2$ получен из выражения для вероятности перехода молекулы из состояния m в состояние n в единицу времени. Величина $(Ng_m/Q)e^{-E_m/k_B T}$ определяет число молекул в начальном состоянии с энергией E_m при температуре T , согласно закону Больцмана, где N – число молекул в единице объема, k_B – постоянная Больцмана, g_m – степень вырождения E_m , Q – статистическая сумма

$$Q = \sum_s g_s e^{-E_s/k_B T}. \tag{14}$$

Фактор

$$(1 - e^{-\hbar\omega_{nm}/k_B T}) = (1 - N_n g_m / N_m g_n), \tag{15}$$

где N_m и N_n число молекул в начальном и конечном состоянии с кратностью вырождения g_m и g_n соответственно, учитывает эффекты вынужденного излучения. Этот множитель часто опускают, т. к. его значение близко к единице.

Как видно из уравнения (13), большая часть задачи расчета интенсивности сводится к определению матричного элемента функции дипольного момента, находящейся в обкладках точных значений собственных функций гамильтониана молекулы ($n|q_i|m$). В общем случае это весьма трудоемкая процедура. С учетом нелинейности функции дипольного момента d , ангармонический эффект приобретает важное значение и требует более сложных расчетов для адекватного объяснения экспериментальных спектров. В случае многоатомных молекул с r колебательными степенями свободы, функцию дипольного момента можно представить как

$$d = \sum_l \sum_{(j)l} \frac{1}{j_1!^* j_2!^* \dots j_r!} d_{j_1, j_2, \dots, j_r}^{(l)} q_1^{j_1} q_2^{j_2} \dots q_r^{j_r}, \tag{16}$$

где $d_{j_1, j_2, \dots, j_r}^{(l)}$ – есть производные функции дипольного момента по нормальным координатам ($q_1^{j_1}, q_2^{j_2} \dots q_r^{j_r}$). Как видно из (16), чем выше обертоны, тем большее влияние будет оказывать нелинейная по нормальным координатам составляющая функции d . Разложим в ряд матричный элемент ($n|q_i|m$)

$$\begin{aligned} (n|d|m) &= d_0 \delta_{nm} + \sum_i^r d_i' (n|q_i|m) + \\ &+ \sum_{i,j}^r \frac{d_{ij}''}{2} (n|q_i q_j|m) + \dots \end{aligned} \tag{17}$$

Традиционный формализм, как правило, исходит из волновых функций определенного порядка, что может приводить к потере некоторых значительных вкладов. В полиномиальном же формализме каждый член разложения в функции дипольного момента рассматривается отдельно. Такой подход позволяет рассчитать весь матричный элемент в одном порядке по малому параметру [2, 3, 5, 6, 9].

Перепишем функцию (16) с помощью вибрационной переменной ξ , в результате

$$d = \sum_l \sum_{(j)l} D_{j_1, j_2, \dots, j_r}^l \xi^{j_1} \xi^{j_2} \dots \xi^{j_r}; \tag{18}$$

здесь мы переобозначили производные дипольного момента, внося в них фактор $2^{-l/2}$ и произведение факториалов

$$D_{j_1, j_2, \dots, j_r}^l = \frac{2^{-l/2}}{j_1! * j_2! * \dots * j_r!} d_{j_1, j_2, \dots, j_r}^{(l)} \quad (19)$$

Теперь выражение (17) для расчета матричного элемента функции дипольного момента для многоатомной молекулы можно выразить в полиномиальном виде

$$(n|d|n+k) = \sqrt{g_{n,n+k}} \sum_{s\alpha} D_j \Pi_{(\beta\gamma)\alpha}^j(k), \quad (20)$$

где индексы j и α ($\alpha = \beta + \gamma$) определяют степени электрооптического и механического приближений соответственно.

В работе [12] мы успешно продемонстрировали возможность использования полиномиального формализма квантовых чисел для получения уравнения, позволяющего рассчитывать матричные элементы функции дипольного момента $\langle n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_r | d | n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots, n_r \rangle$ при переходе из одного произвольного состояния в другое, в котором отличается только одно колебательное квантовое число на единицу. Наша программа позволяет выполнять расчеты более сложных переходов, однако записать аналитические уравнения не представляется возможным в силу их громоздкости.

ПРОГРАММА PQN-CODE

Название программы PQN-Code – это аббревиатура от английского Polynomial of quantum numbers. Программа была разработана на языке программирования Python с использованием различных библиотек, таких как collections, itertools, numpy и sympy. Цель программы состояла в расчете уравнений, энергии перехода $n \rightarrow m$ и матричных элементов функции дипольного момента $(n|d|m)$, в аналитическом виде, а затем подстановке числовых значений гармонических частот, ангармонических постоянных и производных функции дипольного момента с помощью инструментов библиотеки sympy.

Уравнения (5) и (6) являются рекуррентными это означает, что для определения поправки порядка α необходимо знать поправки более низких порядков. Для уменьшения глубины рекурсии и времени расчетов было решено создать базу данных, в которую записываются результаты расчета поправок в аналитическом виде.

Общий алгоритм расчета поправок к энергии и поправок к вектору состояния можно описать следующим образом.

1. Задание начальных условий и параметров для расчета. Количество колебательных степеней свободы и порядок поправки.

2. Инициализация переменных базы данных, которая используется для хранения аналитических решений поправок к энергии и векторам состояний.

3. Инициализация переменных: ангармонических постоянных, гармонических частот и производных функции дипольного момента.

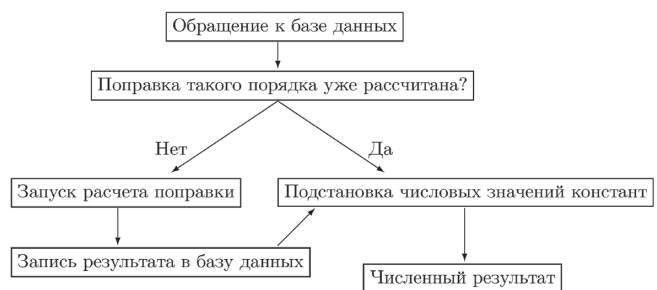
4. Запуск цикла для расчета поправок порядка a исходя из известных поправок меньших порядков. Для каждого состояния разыгрываются все возможные процессы и для каждого процесса вычисляется поправка к энергии и поправка к вектору состояния.

5. Запись аналитического решения в базу данных для использования в более высоких порядках поправок.

6. Повторение шагов 4–5 до достижения требуемой точности или уровня порядка поправок.

7. Окончательный расчет энергии и вектора состояния путем подстановки численных значений в аналитические решения из базы данных.

Схема алгоритма расчета поправок к энергии и поправок к вектору состояния имеет следующий вид:



Такой подход позволяет существенно ускорить процесс расчета поправок к энергии и вектору состояния. Важно отметить, что программа может быть доработана и расширена для учета более сложных моделей и методов, а также для улучшения точности расчетов.

ПРИМЕРЫ ЧИСЛЕННЫХ РАСЧЕТОВ

Для апробации программы необходимы значения гармонических частот и ангармонических колебательных постоянных, а также производных функции дипольного момента. Если отсутствуют значения производных функции дипольного момента, программа будет присваивать матричному элементу функции дипольного момента значение, равное единице. Значения гармонических частот и ангармонических колебательных постоянных для изотопов озона $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$ были взяты из статьи [13], для сероводорода – из статьи [14], а для

оксида серы – из статьи [15]. Значения колебательных постоянных приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что гармонические частоты ω_1 и ω_3 для всех соединений имеют близкие значения. Из этого следует, что между определенными парами колебательных квантовых чисел $(n_1 + 2, n_2, n_3)$ и $(n_1, n_2, n_3 + 2)$ может возникать резонанс, известный как резонанс Дарлинг–Деннисона [16].

Согласно резонансу Дарлинг–Деннисона, происходит переход между двумя уровнями энергии, при котором одно из колебательных квантовых чисел увеличивается на два, а второе уменьшается на два $(n_1 + 2, n_2, n_3)$ и $(n_1, n_2, n_3 + 2)$. Некоторые примеры таких пар колебательных квантовых чисел включают (102), (300); (112), (311); (301), (103) и так далее. Эти пары включают уровни, которые могут взаимодействовать резонансным образом.

Решая секулярное уравнение, можно получить значения энергии для двух резонансных уровней $(n_1 + 2, n_2, n_3)$ и $(n_1, n_2, n_3 + 2)$. Диагональные элементы секулярного уравнения могут быть определены как сумма гармонической энергии E_n^0 и второй поправки к энергии E_n^2 , рассчитанных с использованием уравнения (5).

Значения производных функции дипольного момента для молекул озона были получены из статьи [17], для сероводорода – из статьи [18], а для оксида серы – из статьи [19]. Значения производных функции дипольного момента приведены в табл. 2.

Так как дипольный момент является векторной величиной, мы имеем дело с проекциями производных функции дипольного момента на оси декартовой системы координат. В табл. 2 второй столбец обозначает одну из трех осей XYZ. В свою очередь, расчет матричного элемента функции дипольного момента осуществляется для каждой оси отдельно, согласно уравнению (20). Конечный результат рассчитывается по формуле:

$$(n|d|m) = \sqrt{(n|d^x|m)^2 + (n|d^y|m)^2 + (n|d^z|m)^2}. \quad (21)$$

Для расчета значений энергетических уровней и матричных элементов функции дипольного момента была использована разработанная программная платформа. В табл. 3 приведены результаты расчета энергий, представлены в обратных сантиметрах, а также матричных элементов функции дипольного момента для молекул $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$, SO_2 и H_2S . В табл. 4 приведены результаты расчета основных состояний для изотопов озона $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$ в сравнении с экспериментальными данными, полученными из статей Барба [20], Хеннига [21] и Ротмана [22] (база данных HITRAN), а также результаты расчета основных состояний для соединений SO_2 и H_2S в сравнении с экспериментальными данными из статей [23, 24, 25]. Переходы,

Таблица 1. Колебательные постоянные в нормальных координатах для молекул озона $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$ соединений серы H_2S , SO_2 : гармонические частоты – ω , кубические – k_{ijk} и квадратичные – k_{ijkl} ангармонические постоянные, см^{-1} .

Кон-станта	$^{16}\text{O}_3$ [13]	$^{18}\text{O}_3$ [13]	H_2S [14]	SO_2 [15]
ω_1	1134.9	1069.85	2721.9	1171
ω_2	716	674.96	1214.5	525
ω_3	1089.2	1026.77	2733.4	1378
k_{111}	–49.5	–45.31	–200	44
k_{122}	–29.64	–27.13	85.5	–12
k_{133}	–223.74	–204.78	–589.5	159
k_{112}	–27.72	–25.37	–26	–19
k_{222}	–19.06	–17.44	–1.67	–7
k_{233}	–53.59	–49.04	9	4.7
k_{1111}	2.47	2.19	20.67	1.8
k_{1122}	–0.98	–0.87	–50.75	–3.1
k_{2222}	0.64	0.57	–0.71	–1.4
k_{1133}	27.81	24.71	120.75	15
k_{2233}	–5.56	–5.29	–53	–6.5
k_{3333}	6.16	5.47	19.67	3
k_{1112}	–1.36	–1.2		
k_{1222}	3.27	2.9		
k_{1233}	5.42	4.81		

рассчитанные с учетом резонансного взаимодействия, отмечены символом «*».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты вычислений энергии для молекул озона $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$, представленные в табл. 4, демонстрируют почти идеальное соответствие экспериментальным данным. В то же время для соединений серы наблюдается ограниченная сходимость с экспериментально измеренными значениями. Мы полагаем, что теоретические результаты прямо зависят от выбранных значений ангармонических постоянных.

Основная причина этой разницы заключается в том, что в литературе встречается большее количество исследований посвященных молекулам озона. Молекулы $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$ были подвергнуты более детальному исследованию, что привело к более полным теоретическим и экспериментальным данным. В отличие от этого, для соединений серы SO_2 и H_2S имеется меньшее количество доступных экспериментальных и теоретических данных.

В литературных данных для соединений серы отсутствует информация о состояниях (2,0,1),

Таблица 2. Производные функции дипольного момента в нормальных координатах для молекул озона $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$ и соединений серы H_2S , SO_2 , Д

Производная	ось	$^{16}\text{O}_3$ [17]	$^{18}\text{O}_3$ [17]	H_2S [18]	SO_2 [19]
d_0	x	0.5337	0.5337	0.92	1.62673
d_1	x	-0.021305	-0.02087	0.0016	0.13
d_2	x	-0.06529	-0.06796	-0.0211	-0.194
d_{11}	x	-0.00366	-0.00336	0.0032	-0.0060334
d_{12}	x	0.00894	0.00907	0.0139	-0.0017
d_{22}	x	-0.00122	-0.0013	-0.0048	0.001441
d_{33}	x	0.00769	0.00601	0.0014	0.000634
d_{111}	x	-0.001049		0.0001	
d_{112}	x	0.000177	0.000262	0.0024	
d_{122}	x	-0.000537	-0.000368	0.0016	
d_{133}	x	-0.000299	-0.00162	0.0011	
d_{222}	x			0.0024	
d_{233}	x	-4.94e-05	-8.43e-05	0.0008	
d_3	z	-0.2616	-0.2585	0.003	0.3304
d_{13}	z	0.0481	0.0389	-0.0058	
d_{23}	z	0.00154	0.00199	0.0157	
d_{113}	z	0.00898	0.00496	-0.0003	
d_{123}	z	-0.00721	-0.00566	0.0073	
d_{223}	z	0.000248	0.000376	0.001	
d_{333}	z	-0.00758	-0.00682	-0.0006	

Таблица 3. Результаты расчетов уровней энергии (ст^{-1}) и матричных элементов функции дипольного момента для молекул озона $^{16}\text{O}_3$ и $^{18}\text{O}_3$ и соединений серы SO_2 и H_2S

Переход $n \rightarrow m$	$^{16}\text{O}_3$		$^{18}\text{O}_3$		SO_2		H_2S	
	E_{nm}	$(n d m) \times 10^3$	E_{nm}	$(n d m) \times 10^3$	E_{nm}	$(n d m) \times 10^3$	E_{nm}	$(n d m) \times 10^3$
0,0,0 \rightarrow 1,0,0	1103.0190	14.5819	1041.4895	14.5253	1155.3046	92.5538	2616.2083	1.9031
0,0,0 \rightarrow 0,0,1	1041.8963	174.2961	984.5415	174.7313	1358.4289	234.0	2621.7282	0.5804
0,0,0 \rightarrow 0,1,0	700.8647	45.0075	661.3366	46.7862	516.2643	136.7943	1175.6617	13.2537
0,0,0 \rightarrow 1,1,0	1794.7863	4.7860	1694.7440	5.7832	1669.4620	2.4540	3771.4971	6.8305
0,0,0 \rightarrow 0,1,1	1725.5999	8.3690	1630.2788	8.0759	1870.0024	1.2445	3762.9289	8.0086
0,0,0 \rightarrow 1,1,1	2784.4379	1.5574	2632.5073	1.2176	3009.2536	0.1315	6265.2420	0.7098
0,0,0 \rightarrow 2,0,1	3185.5091	4.1619	3011.3779	3.2	3632.9129	1.3794	7576.2815	0.6452
0,0,0 \rightarrow 0,0,3	3044.6126	3.0687	2882.1606	2.3619	4045.0929	0.5593	7764.2191	0.3763
0,0,0 \rightarrow 3,0,0	3290.7604	0.1215	3107.8475	0.1107	3442.3159	0.1919	7751.0554	0.2681
0,0,0 \rightarrow 1,0,2	3084.3885	0.4078	2919.8057	0.2789	3834.6090	0.0901	7576.2773	0.2847
0,0,0 \rightarrow 2,1,0	2883.5859	0.1696	2723.4019	0.2212	2814.7972	0.0541	6264.6143	0.4944
0,0,0 \rightarrow 0,1,2	2724.4853	0.5100	2576.4012	0.5118	3213.6821	0.0296	6356.4900	0.4434
0,0,0 \rightarrow 0,2,0	1399.7233	1.1791	1320.8905	1.1756	1027.1918	7.3448	2339.9019	1.5479
0,0,0 \rightarrow 2,0,0	2201.4407	0.5632	2078.6812	0.5795	2302.7492	1.5978	5144.0918	1.3576
0,0,0 \rightarrow 0,0,2	2057.4182	4.3471	1945.8111	3.6133	2706.7968	2.7058	5235.3570	0.6299
0,0,0 \rightarrow 1,0,1	2109.8318	40.9558	1994.8519	35.2847	2499.7870	15.7674	5144.4143	3.2045
1,0,0 \rightarrow 1,0,1	61.1227	29.8379	56.9480	32.7068	203.1243	39.0653	5.5199	2.39
1,1,0 \rightarrow 0,1,1	69.1865	29.8379	64.4652	32.7068	200.5404	39.0653	8.5682	2.39

Таблица 4. Сравнение наблюдаемых и рассчитанных центров полос (см^{-1}) молекул $^{16}\text{O}_3$, $^{18}\text{O}_3$, SO_2 и H_2S наблюдаемых значений перехода. Δ представляет разницу между наблюдаемыми и расчетными данными

Состояние	$^{16}\text{O}_3$		$^{18}\text{O}_3$		SO_2		H_2S	
	E_{nm}	Δ	E_{nm}	Δ	E_{nm}	Δ	E_{nm}	Δ
1,0,0*	1103.0190	0.1183	1041.4895	0.0665	1155.3046	-3.9246	2616.2083	-1.8003
0,0,1*	1041.8963	0.1877	984.5415	0.2775	1358.4289	3.3311	2621.7282	6.7269
0,1,0	700.8647	0.0663	661.3366	0.1554	516.2643	1.4257	1175.6617	6.9125
1,1,0*	1794.7863	1.4756	1694.7440	1.426	1669.4620	-4.392	3771.4971	7.6694
0,1,1*	1725.5999	0.9226	1630.2788	-0.3606	1870.0024	5.5476	3762.9289	26.3399
1,1,1	2784.4379	0.8011	2632.5073	1.7287	3009.2536	1.9964	6265.2420	23.9315
2,0,1*	3185.5091	0.9019	3011.3779	1.1641	3632.9129		7576.2815	
0,0,3*	3044.6126	1.4754	2882.1606	2.3619	4045.0929	9.1671	7764.2191	15.1004
3,0,0*	3290.7604	-0.8304	3107.8475	-0.7695	3442.3159	-11.1295	7751.0554	1.2090
1,0,2*	3084.3885	-0.6865	2919.8057	0.1573	3834.6090		7576.2773	
2,1,0*	2883.5859	2.5921	2723.4019	2.4741	2814.7972	-6.4772	6264.6143	23.5319
0,1,2*	2724.4853	1.6217	2576.4012	2.5878	3213.6821		6356.4900	
0,2,0	1399.7233	-0.4503	1320.8905	-0.1955	1027.1918	-0.1918	2339.9019	14.0625
2,0,0*	2201.4407	-0.2855	2078.6812	-0.3072	2302.7492	2.2508	5144.0918	0.9844
0,0,2*	2057.4182	0.4726	1945.8111	0.6439	2706.7968	4.2032	5235.3570	7.7444
1,0,1	2109.8318	0.9525	1994.8519	-0.7509	2499.7870	-0.237	5144.4143	2.8062

(0,1,2) и (1,0,2). Мы рассчитали данные состояния с учетом резонанса Дарлинг–Деннисона. В расчете брались следующие резонансные пары (2,0,1), (0,0,3); (3,0,0), (1,0,2) и (2,1,0), (0,1,2). Мы предполагаем, что для диоксида серы (SO_2) должны наблюдаться пики в окрестностях значений 3213 см^{-1} , 3632 см^{-1} и 3834 см^{-1} , соответствующие состояниям (0,1,2), (2,0,1) и (1,0,2) соответственно. Особенно хорошо различим должен быть пик (2,0,1), т. к. значение матричного элемента функции дипольного момента при переходе из основного состояния (0,0,0) в возбужденное (2,0,1) имеет величину 1.3794, превышающую значение 1,2445 рассчитанное для перехода из основного состояния (0,0,0) в возбужденное (0,1,1), см. табл. 3.

Нам удалось разработать программу Qde, в которой реализованы все основные преимущества формализма полиномов квантовых чисел применительно к общей проблеме ангармоничности. Мы можем правильно отслеживать конкуренцию различных порядков и учесть вклад каждого возмущения G_p в искомый результат. Например, первый порядок определяется величиной G_1 , тогда как второй порядок уже состоит из G_1^2 и G_2 . Используя рекуррентный характер теории возмущений и низшие приближения, мы получаем аналитические выражения для поправок высокого порядка. Это позволяет избавиться от повторений в вычислениях, т. к. информация о возмущении уже содержится

в предшествующих приближениях и нет необходимости возвращаться к ней. Нам не требуется перенормировка волновой функции при переходе от текущего порядка теории возмущений к следующему.

Несмотря на это, текущая версия программы уже может быть использована в качестве экспресс-метода для моделирования спектров многоатомных молекул. Она также может использоваться для определения достоверности рассчитанных значений ангармонических постоянных и производных функции дипольного момента.

В будущем разработанную программу можно использовать вместе с искусственной нейронной сетью, чтобы проводить расчет ангармонических постоянных и производных функции дипольного момента. Такое сочетание позволит полностью решить прямую задачу спектроскопии.

Также важно отметить, что разрабатываемая программа имеет потенциал для дальнейшего развития. Планируется улучшение эффективности работы программы с помощью оптимизации алгоритмов и использования параллельных вычислений, чтобы сократить время расчетов и ускорить процесс моделирования спектров.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что разработанная программа является полезным и перспективным инструментом для моделирования спектров молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Vleck J.H.* // *Physical Review*. 1929. V. 33(4). P. 467.
2. *Kazakov K.V.* *Quantum theory of anharmonic effects in molecules*. Elsevier, Amsterdam, 2012.
3. *Kazakov K.V.* // *Optics and Spectroscopy* (English translation of *Optika i Spektroskopiya*). 2004. V. 97(5). P. 725–734.
4. *Киржниц Д.А.* В кн.: *Проблемы теоретической физики*. Памяти И.Е. Тамма. 1972.
5. *Kazakov K.V.* // *Optics and Spectroscopy* (English translation of *Optika i Spektroskopiya*). 2008. V. 104(4). P. 477–490.
6. *Казakov К.В.* *Фрагменты квантовой физики*. 2010.
7. *Kazakov K.V.* // *Optics and Spectroscopy*. 2004. V. 97(5). P. 725–734.
8. *Kazakov K.V.* // *Ibid.* 2008. V. 104(4). P. 477–490.
9. *Kazakov K.V.* *Uncommon Paths in Quantum Physics*. Elsevier, Amsterdam, 2014.
10. *Kazakov K.V.* // *Russian Physics Journal*, 2005. V. 48(9). P. 954–965.
11. *Yur'ev M.Yu., Vakhromov V.M., Voloshchenko A.O., Klink L.B.* // *Optics and Spectroscopy*. 2021. V. 129(9). P. 1045–1054.
12. *Юрьев М.Ю., Вахромов В.М., Волощенко А.О., Клинк Л.Б.* // *Оптика и спектроскопия*. 2021. V. 129(7). P. 832–840.
13. *Иванов, Панченко.* // *Успехи физических наук*. 1994. V. 164(7). P. 725–742.
14. *Halonen L., Carrington T. Jr.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88(7). P. 4171–4185.
15. *Isaacson A.D., Truhlar D.G., Scanlon K., Overend J.* // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75(6). P. 3017–3024.
16. *Darling B.T., Dennison D.M.* // *Phys. Rev.* 1940. V. 57(2). P. 128.
17. *Сулакшина О.Н., Борков Ю.Г.* // *Оптика атмосферы и океана*. 1998. Т. 11. № 01. С. 22–26.
18. *Сулакшина О.Н., Тютерева Вл.Г., Борков Ю.Г.* // *Оптика атмосферы и океана*. 2001. Т. 14. № 9. С. 824–832.
19. *Patel D., Margolese D., Dyke T.R.* // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70(6). P. 2740–2747.
20. *Barbe A., Chichery A., Cours T., Tyuterev V.I., Plateaux J.J.* // *J. Mol. Struct.* 2002. V. 616(1–3). P. 55–65.
21. *Hennig P., Strey G.* // *Zeitschrift fur Naturforschung A*. 1976. V. 31(3–4). P. 244–250.
22. *Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A.* *The hitran database: 1986 edition*. // *App. Opt.* 1987. V. 26(19). P. 4058–4097.
23. *Yamanouchi K., Takeuchi S., Tsuchiya S.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92(7). P. 4044–4054.
24. *Carney G.D., Kern C.W.* // *Int. J. Quant. Chem.* 1975. V. 9(S9). P. 317–323.
25. *Bykov A.D., Naumenko O.V., Smirnov M.A. et al.* // *Can. J. Phys.* 1994. V. 72(11–12). P. 989–1000.

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК 535.338.41+541.634

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОЙ
ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ ФТОРАНГИДРИДА И ХЛОРАНГИДРИДА
ЦИКЛОПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ
СОСТОЯНИИ¹

© 2024 г. Г. А. Акимов^a, В. А. Батаев^{a, *}, С. С. Степин^a

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: bataevva@ty.msu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2023 г.

После доработки 26.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

В работе представлены результаты теоретического исследования строения и конформационной динамики молекул фторангидрида (C_3H_5CFO) и хлорангидрида (C_3H_5CClO) циклопропановой кислоты. Рассчитаны геометрическое строение конформеров, их относительные энергии, барьеры внутреннего вращения и энергии переходов в низкочастотной области колебательного спектра. Рассмотрено влияние особенностей формы поверхности потенциальной энергии и поведения кинематических факторов на величины торсионных частот. Изучена возможность кинематической взаимосвязи между внутренним вращением и неплоским деформационным колебанием формильной группы.

Ключевые слова: внутреннее вращение, конформационный анализ, ангармоничность молекулярных колебаний, кинематическая взаимосвязь колебаний

DOI: 10.31857/S0044453724050153, EDN: PIRXBR

ВВЕДЕНИЕ

Выводы о конформационном поведении в газовой фазе органических молекул с внутренним вращением часто основываются на результатах исследований методами колебательной спектроскопии. Из набора экспериментально измеренных энергий торсионных переходов и оценок разности энергий конформеров исследователи получают математические выражения для потенциалов внутреннего вращения [1, 2]. При этом следует учитывать, что получение потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) молекулы из энергий ее торсионных переходов является математически некорректно поставленной задачей [3]. Точность решения такой задачи может существенно зависеть от степени отделения внутреннего вращения от остальных колебаний молекулы. Для качественной оценки этого фактора традиционно используют анализ формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ), например, оценку кривизны соответствующего пути минимальной энергии. Поведение оператора кинетической энергии рассматривают редко.

Как было показано ранее на примере сравнения внутреннего вращения в молекулах бензальдегида (C_6H_5-CHO) и бензоилфторида (C_6H_5-CFO), кинематическая взаимосвязь колебаний, обусловленная поведением оператора кинетической энергии, может сильно различаться [4]. Например, в молекуле бензальдегида внутреннее вращение имеет сложную форму, а в молекуле бензоилфторида с большой точностью описывается только как поворот группы CFO относительно бензольного кольца. Кинематическая взаимосвязь внутреннего вращения с другими колебаниями может зависеть как от масс ядер, так и от пространственной ориентации оси внутреннего вращения [5]. Знание характера внутреннего вращения во многом определяет выбор корректной модели для описания конформационной динамики подавляющего числа органических молекул.

В представленной статье авторы делают попытку установить степень взаимосвязи внутреннего вращения с другими низкочастотными модами в молекулах фторангидрида C_3H_5CFO (CPFA) и хлорангидрида C_3H_5CClO (CPClA) циклопропанкарбоневой кислоты в основном электронном состоянии с использованием методов квантовой химии. Для этого рассмотрено геометрическое строение молекул,

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

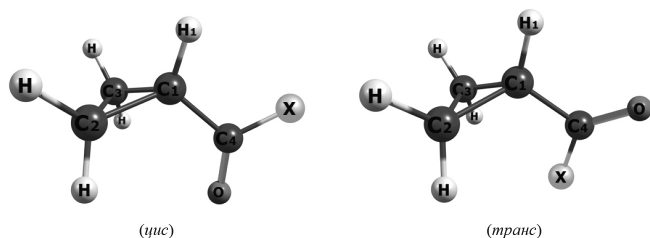


Рис. 1. Цис- и транс-изомеры молекул CPFA и CPCIA (X = F, Cl).

построены теоретические ПФВВ, рассчитаны величины барьеров внутреннего вращения и энергий конформационных переходов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основным методом квантово-химического расчета мы выбрали теорию возмущения Меллера–Плессета второго порядка (MP2) в приближении замороженного остова и базисном наборе АО *cc-pVTZ*. Такое сочетание метод-базис для небольших органических молекул обеспечивает хорошее качество предсказания их геометрического строения и данных о ППЭ. Для контроля получаемых результатов был использован метод связанных кластеров в том же базисном наборе *CCSD(T)/cc-pVTZ*. Все квантово-химические расчеты выполнены с помощью программного комплекса MOLPRO [6].

Расчет колебаний проводили как в гармоническом приближении, так и с помощью ангармонической квантово-механической модели. Для внутреннего вращения как движения большой амплитуды и предположительно связанного с ним неплоского антисимметричного деформационного колебания СХО-группы (X = F, Cl) колебательную задачу решали вариационным методом в одномерном (1D) и двумерном (2D) приближениях. В рамках выбранного подхода (более подробно он описан в работах [7–10]) решали колебательное уравнение Шрёдингера с гамильтонианом

$$\hat{H}(\tau, \chi) = -\frac{\partial}{\partial \tau} B_{\tau\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial \chi} B_{\chi\chi} \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{\partial}{\partial \tau} B_{\tau\chi} \frac{\partial}{\partial \chi} - \frac{\partial}{\partial \chi} B_{\chi\tau} \frac{\partial}{\partial \tau} + V(\tau, \chi),$$

где τ – торсионная координата (внутреннего вращения), χ – координата неплоского деформационного колебания СХО-группы, B_{ij} – элементы симметричной матрицы кинематических параметров, выбираемой так, чтобы обеспечить разделение колебательных и вращательных движений в соответствии с условиями Экарта; V – потенциальная функция.

1D-задачи решали с помощью стандартного подхода моделирования внутреннего вращения с гамильтонианом

$$\hat{H}(\varphi) = -\frac{d}{d\varphi} F(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V(\varphi).$$

Здесь координата φ принимает значения τ и χ , $F(\varphi)$ – функция кинематических параметров (соответствует $B(\tau, \chi)$ в 2D случае), $V(\varphi)$ – одномерное сечение ППЭ по координате φ (в случае $\varphi = \tau$ это ПФВВ).

Параметры F , B_{ij} и V аппроксимировали рядом из тригонометрических функций. При этом переменные τ и χ изменялись в диапазонах $0^\circ \leq \tau \leq 360^\circ$ и $-30^\circ \leq \chi \leq 30^\circ$ с шагом 10 и 5° соответственно; остальные геометрические параметры оптимизировались в ходе неэмпирического расчета.

Координаты τ и χ определяли следующим образом: τ – двугранный угол $Q_2C_1C_4O$, а χ – двугранный угол $Q_1C_1Q_2C_4$, где Q_1 и Q_2 – фиктивные атомы. Q_1 лежит на середине отрезка, соединяющего ядра C_2 и C_3 , а Q_2 – на нормали к плоскости $C_1C_2C_3$, проходящей через ядро C_1 (рис. 1).

Уравнения Шрёдингера с приведенными гамильтонианами решали вариационным методом в мультипликативных базисах тригонометрических функций с помощью программ Torsio [10], Vib2D [11] и Vib3D, разработанных А. В. Абраменковым.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОНФОРМЕРОВ

Выбранный метод расчета в подавляющем большинстве случаев позволяет получать вполне удовлетворительные данные о геометрическом строении молекул, подобных исследуемым. Для решения ангармонических колебательных задач данные о геометрическом строении молекул вдоль 1D- и 2D-сечений ППЭ нужны как источник информации об операторе кинетической энергии. Точность этой информации в первую очередь определяется способом вычисления кинематических факторов, а не методом квантово-химического расчета.

Для обеих молекул, в согласии с литературными экспериментальными и теоретическими данными, наши квантово-химические расчеты методом MP2/*cc-pVTZ* предсказывают существование двух конформеров: *цис* и *транс*, имеющих плоскость симметрии (рис. 1). В табл. 1 приведены значения основных равновесных геометрических параметров этих конформеров, их относительные энергии и величины вращательных постоянных.

Из табл. 1 видно, что результаты методов MP2 и CCSD(T) близки между собой. Поскольку для обеих молекул нет надежных наборов экспериментально установленных геометрических параметров,

Таблица 1. Некоторые основные равновесные межъядерные расстояния (Å), относительные электронные энергии E (см⁻¹) и вращательные постоянные (МГц) для молекул CPFA и CPСIA

Параметр	CPFA				CPСIA			
	<i>цис</i>		<i>транс</i>		<i>цис</i>		<i>транс</i>	
	MP2	CC	MP2	CC	MP2	CC	MP2	CC
$r(C_1C_2)$	1.517	1.521	1.516	1.521	1.519	1.523	1.516	1.520
$r(C_2C_3)$	1.486	1.493	1.489	1.495	1.485	1.492	1.487	1.495
$r(C_1C_4)$	1.467	1.475	1.465	1.473	1.469	1.478	1.469	1.478
$r(C_4O)$	1.193	1.192	1.190	1.189	1.195	1.194	1.192	1.191
$r(C_4X)$	1.354	1.351	1.364	1.360	1.794	1.798	1.811	1.814
E	0		111 65		0		82 113	
	(0)		(196±75) ^{a)}		(0)		(171±35) ^{b)}	
A	7551 7539	7417 7399		6545 6518	4338 4331		(7539.83) ^{b)}	
	(7539.83) ^{b)}		(7380) ^{b)}		(6542.01009) ^{f)}		(–)	
B	2702 2679	2840 2818		1808 1778	2490 2455		(2677.07) ^{b)}	
	(2677.07) ^{b)}		(2819.77) ^{b)}		(1796.68887) ^{f)}		(–)	
C	2352 2338	2443 2429		1591 1568	1803 1786		(2336.59) ^{b)}	
	(2336.59) ^{b)}		(2428.58) ^{b)}		(1583.89270) ^{f)}		(–)	

Примечания: MP2 – MP2/сс-pVTZ и CC–CCSD(T)/сс-pVTZ. Расчеты выполнены с полной оптимизацией всех геометрических параметров. В скобках приведены экспериментальные литературные данные: а) [12], б) [13], в) [14], г) [15].

то общее качество расчета можно оценивать по воспроизведению вращательных постоянных: их рассчитанные значения близки к экспериментальным величинам. Оба метода расчета, в согласии с экспериментальными данными, предсказывают близкие относительные энергии конформеров очень близки, а также большую устойчивость *цис*, чем *транс*. В дальнейшем для всех оценок ППЭ молекул мы будем использовать метод MP2, если не будет оговорено иначе.

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ОБЛАСТЬ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА

Для обоих конформеров исследуемых молекул в гармоническом приближении были рассчитаны колебательные частоты. Подробные исследования колебательного спектра CPFA и CPСIA, в том числе и с использованием квантово-химических расчетов, представлены в литературе: для молекулы CPFA – в работах [12, 16, 17], а для молекулы CPСIA – в работах [14, 18–20]. Нас интересовала только низкочастотная область спектра, поэтому в табл. 2 мы приводим всего четыре наименьших колебательных частоты.

Из табл. 2 следует, что расчет методом MP2/сс-pVTZ хорошо воспроизводит фундаментальные частоты в нижней части спектра. Для всех

рассматриваемых конформеров видно, что при переходе к более точным моделям торсионное колебание может смешиваться с цикл-СХО неплоским деформационным колебанием, поскольку последнее имеет ту же симметрию (A'') и наиболее близко по частоте.

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Учет колебательной взаимосвязи мы выполнили с помощью ангармонической модели. Для этого для исследуемых молекул были построены 1D- и 2D-сечения ППЭ в координатах τ и χ , описанных выше.

На рис. 2 представлены 1D-сечения ППЭ по координате τ [16, 20] и полученные из экспериментальных данных ПФВВ. Из рисунка видно, что метод MP2 правильно предсказывает относительный порядок расположения конформеров, малое различие их относительных энергий ΔE и величины барьеров внутреннего вращения V_r .

На картах 2D-сечений (рис. 3) 1D-пути минимальной энергии, отвечающие торсионному и цикл-СХО неплоскому деформационному колебаниям, представлены жирными линиями. Видно, что для обеих молекул кривизна этих путей вблизи минимумов мала и движения можно считать

Таблица 2. Волновые числа колебаний низкочастотной области спектра молекул CPFA и CPCIA (см^{-1})

Отнесение	CPFA		CPCIA	
	<i>цис</i>	<i>транс</i>	<i>цис</i>	<i>транс</i>
СХО плоское деф. (A')	438 (432)	478 (473)	332 (337)	415 (414)
Цикл-СХО неплоск. деф. (A'')	262 (254)	268 (257)	258 (260)	269 (287)
Цикл-СХО плоск. деф. (A')	239 (240)	242 (240)	223 (233)	218 (224)
Торсионное (A'')	74 (84)	99 (94)	58 (54.7)	94 (87.4)

Примечание: Отнесение приблизительно описывает характер колебаний. В скобках приведены экспериментальные величины, полученные для CPFA в работе [16], а для CPCIA – в работе [19].

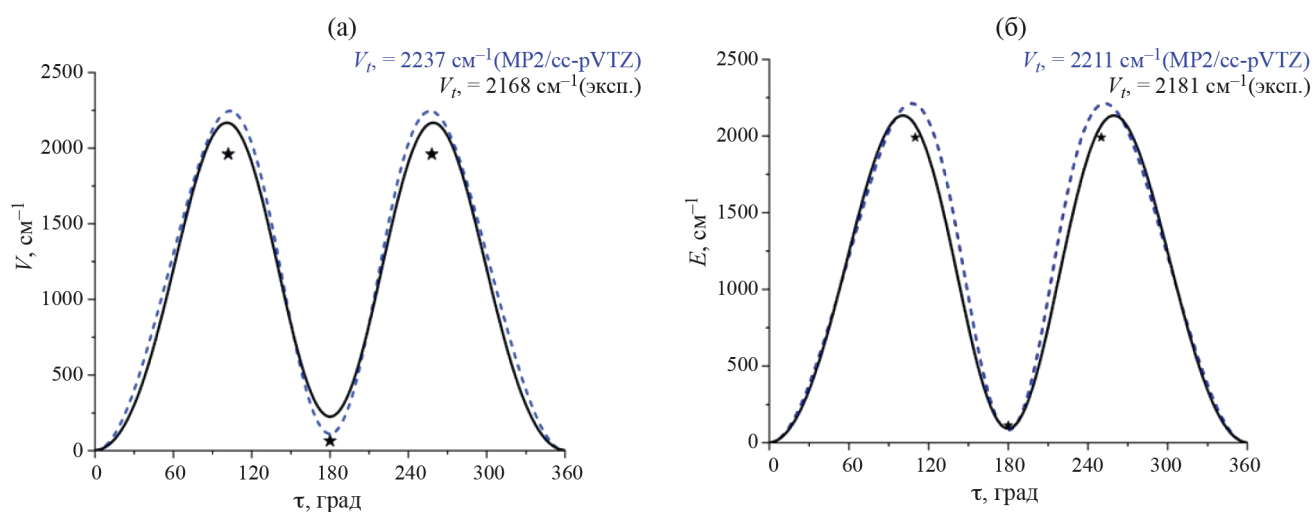


Рис. 2. Рассчитанные (MP2/cc-pVTZ) и экспериментальные ПФВВ молекул CPFA (а) и CPCIA (б). Звездочками отмечены энергии, полученные методом CCSD(T)/cc-pVTZ.

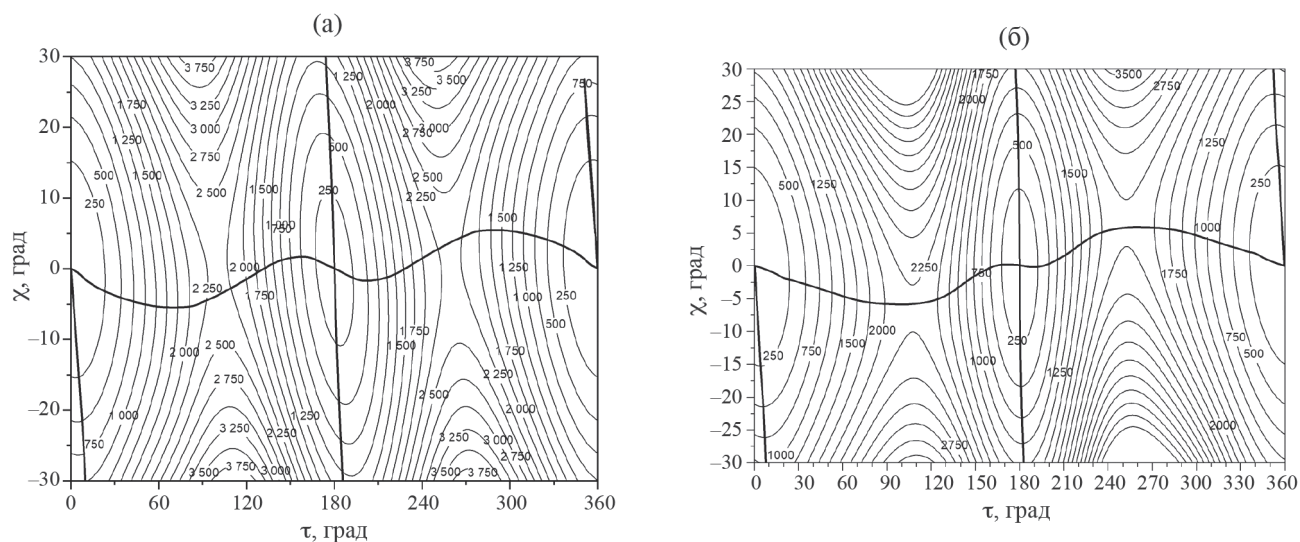


Рис. 3. Карты 2D-сечений ППЭ молекул CPFA (а) и CPCIA (б).

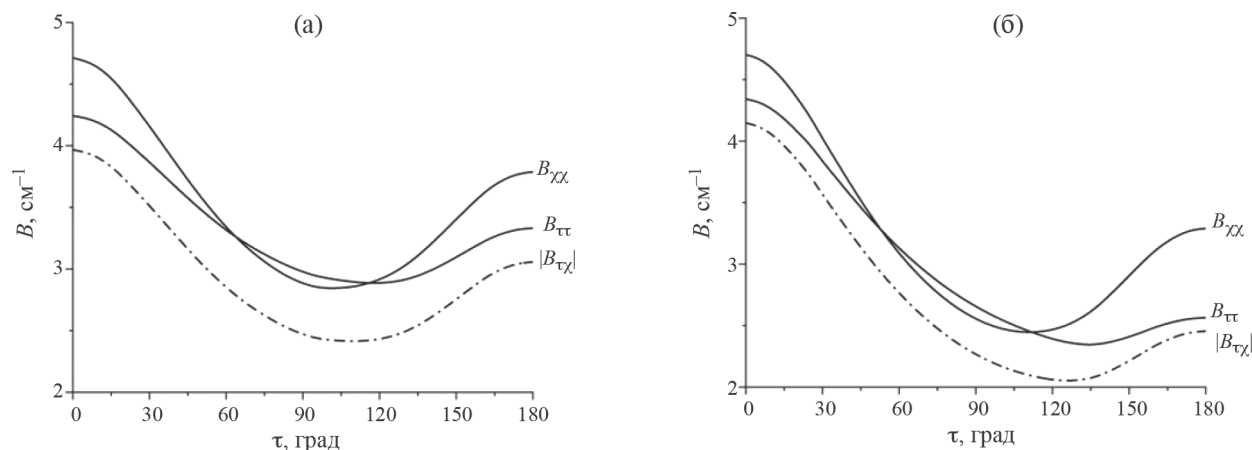


Рис. 4. Зависимости кинематических факторов от угла внутреннего вращения τ ; CPFA (а) и CPCIA (б).

малозависимыми друг от друга. Второй причиной сложного характера колебательных движений может быть поведение оператора кинетической энергии, описываемого с помощью матрицы кинематических параметров B . Для рассматриваемой 2D-колебательной задачи полное разделение движений вдоль двух координат возможно лишь в случае, если матрица кинематических параметров $B(\tau, \chi)$ диагональна хотя бы в окрестностях минимумов ППЭ. Наоборот, большие относительные величины перекрестных членов $|B_{\tau\chi}|$ и их сильная зависимость от колебательных координат могут быть причиной сложного многомодового характера внутреннего

вращения. На рис. 4 приведены графики зависимости кинематических факторов от угла внутреннего вращения. Видно, что кинематические факторы B слабо меняются в зависимости от τ . Также во всей области изменения τ $|B_{\tau\chi}|$ всегда несколько меньше диагональных элементов $B_{\tau\tau}$ и $B_{\chi\chi}$, но все же велик. Последнее указывает на возможную кинематическую взаимосвязь внутреннего вращения и неплоского деформационного колебания СХО-группы.

В табл. 3 и 4 приведены волновые числа переходов рассматриваемых колебаний. Отметим, что для цикл-СХО неплоского деформационного колебания 1D-подход дает совершенно нереалистичные

Таблица 3. Волновые числа (см^{-1}) колебательных переходов молекулы CPFA

Переход	Эксп. [12]	Гарм	1D	2D	
Торсионное (A'')					
Цис	0→1	83.51	74	75	73
	1→2	82.04	(74)	74	73
	2→3	80.62	(74)	73	72
	3→4	79.31	(74)	73	72
	4→5	77.94	(74)	73	71
Транс	0→1	93.55	99	100	87
	1→2	92.25	(99)	100	87
	2→3	90.98	(99)	99	87
Цикл-СФО неплоское деформационное (A'')					
Цис	0→1	254	262	123	279
Транс	0→1	257	268	126	286

Примечание: Приведено одно из возможных отнесений. Другие см. в работах [16, 17]. Полученные при разных отнесениях торсионных частот величины барьеров внутреннего вращения и разности энергий конформеров отличаются мало.

Таблица 4. Волновые числа (см^{-1}) колебательных переходов молекулы CPCIA

Переход	Эксп. [20]	Гарм	1D	2D	
Торсионное (A'')					
Цис	0→1	54.7	58	64	59
	1→2	53.3	(58)	63	60
	2→3	52.3	(58)	62	59
	3→4	51.0	(58)	61	58
	0→1	87.4	94	102	83
Транс	1→2	85.6	(94)	101	82
	2→3	83.8	(94)	100	82
	3→4	81.4	(94)	99	81
	4→5	80.0	(94)	98	81
	5→6	78.6	(94)	96	—
	Цикл-ССЮ неплоское деформационное (A'')				
Цис	0→1	260	258	98	277
Транс	0→1	287	269	106	284

оценки, которые кардинально улучшаются при переходе к 2D-модели. Подобную картину мы наблюдали и для других молекул [4]. В то же время гармоническое приближение вполне адекватно воспроизводит энергии всех фундаментальных переходов. Далее будем рассматривать только торсионные переходы.

Сравнение гармонического и 1D-приближения показывает, что для молекулы CPFA их результаты практически одинаковы, а для молекулы CPCIA несколько различаются. Расчет в 2D-приближении дает результаты, близкие к гармоническому и 1D-приближению, которые заметно отличаются от эксперимента для *цис*-CPFA. Для *транс*-CPFA переход к 2D-расчету несколько улучшает согласие с экспериментальными данными. Последнее относится к обоим конформерам CPCIA. Таким образом, во всех случаях результаты 2D-модели или близки к 1D, или лучше последней согласуются с экспериментом.

На необходимость учета колебательной взаимосвязи для получения более корректных оценок также указывают формы колебательных волновых функций, полученные в 2D-приближении. Из-за большого объема графического материала мы эти данные в настоящей статье не приводим.

ВЫВОДЫ

Ранее, анализируя форму торсионного колебания в молекулах бензальдегида и бензоилфторида, мы показали [4], что форма колебания существенно меняется при замещении карбонильного атома водорода на атом фтора. Многомодовый характер внутреннего вращения в бензальдегиде меняется на почти одномодовый в бензоилфториде. Торсионные частоты, полученные в 1D- и 2D-задачах, заметно различались для бензальдегида и практически совпадали для бензоилфторида, что позволяло в последнем случае ограничиваться только 1D-моделью.

В случае молекул CPFA и CPCIA для точного моделирования конформационной динамики 1D-модели явно недостаточно. Причиной этому может служить большая величина диагонального члена в матрице кинематических коэффициентов.

Работа выполнена на средства гранта РНФ RSF 22-23-00463 (<https://rscf.ru/project/22-23-00463/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Внутреннее вращение молекул / Под. ред. В.Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1977. 509 с.
2. Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Тенденции развития / Под ред. А. Барнса, У. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1981. 480 с.
3. Кочиков И.В., Кураמיшина Г.М., Пентин Ю.А., Ягола А.Г. Обратные задачи колебательной спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1993. 239 с.
4. Godunov I.A., Bataev V.A., Abramenzov A.V., Pupyshv V.I. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 44. P. 10159
DOI 10.1021/jp509602s.
5. Bataev V.A., Styopin S.S. // Mendeleev Commun. V 33. № 3. P. 416
DOI 10.1016/j.mencom.2023.04.037
6. Werner H.J., Knowles P.J., Knizia G. et al. MOLPRO, version 2010.1. A package of ab initio programs. See <http://www.molpro.net>.
7. Harthcock M.A., Laane J. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91. № 2. P. 300
DOI 10.1016/0022-2852(82)90147-3.
8. Harthcock M.A., Laane J. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 20. P. 4231
DOI 10.1021/j100266a017
9. Lewis J.D., Malloy T.B., Chao T.H., Laane J. // J. Mol. Struct. 1972. V. 12. № 3. P. 427
DOI 10.1016/0022-2860(72)87050-9
10. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 6. С. 1048 (Abramenkov A.V. // Rus. J. Phys. Chem. 1995. V. 69. № 6. P. 948).
11. Bataev V.A., Pupyshv V.I., Abramenzov A.V., Godunov I.A. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. S279.
12. Durig J.R., Wang A.Y., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1991. V. 244. P. 117.
13. Volltrauer H.N., Schwendeman R.H. // J. Chem. Phys. 1971. V.54. № 1. P. 268.
14. Durig J.R., Wang A., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1992. V. 269. № 3–4. P. 285.
15. Heldmann C., Dreizler H., Schwarz R. // Zeitschrift für Naturforsch. A. 1990. V. 45. № 9–10. P. 1169.
16. Durig J.R., Bist H.D., Little T.S. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 10. P. 4884.
17. Durig J.R., Shen S., Zhao W., Zhou L. // Chem. Phys. 1996. V. 213. № 1–3. P. 165.
18. Katon J.E., Fairheller Jr. W.R., Miller Jr. J.T. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 2. P. 823
DOI: 10.1063/1.1670146.
19. Durig J.R., Bist H.D., Saari S.V., Smith J.A.S., Little T.S. // J. Mol. Struct. 1983. V. 99. № 3–4. P. 217.
20. Durig J.R., Shen S., Zhao W., Zhou L. // J. Mol. Struct. 1997. V. 407. № 1. P. 11.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации
ПИ №ФС77-66703 от 28 июля 2016 г., выдано Федеральной службой по надзору в
сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Подписано к печати 10.12.2024. Дата выхода в свет 24.12.2024. Формат 60 x 88 ¹/₈.
Усл. печ. л. 15,3. Уч.-изд. л. 15,3. Тираж 72 экз. Заказ 1631. Цена свободная.

Учредители: Российская академия наук,
Отделение химии и наук о материалах РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-037-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

16+

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

Автоматика и телемеханика
 Агрохимия
 Азия и Африка сегодня
 Акустический журнал
 Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы
 Астрономический журнал
 Биологические мембраны
 Биология внутренних вод
 Биология моря
 Биоорганическая химия
 Биофизика
 Биохимия
 Ботанический журнал
 Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук
 Вестник древней истории
 Вестник Российской академии наук
 Вестник российской сельскохозяйственной науки
 Водные ресурсы
 Вопросы истории естествознания и техники
 Вопросы ихтиологии
 Вопросы языкознания
 Вулканология и сейсмология
 Высокомолекулярные соединения. Серия А
 Высокомолекулярные соединения. Серия Б
 Высокомолекулярные соединения. Серия С
 Генетика
 Геология рудных месторождений
 Геомагнетизм и аэрономия
 Геоморфология и палеогеография
 Геотектоника
 Геохимия
 Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология
 Государство и право
 Дефектоскопия
 Дифференциальные уравнения
 Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления
 Доклады Российской академии наук. Науки о жизни
 Доклады Российской академии наук. Науки о Земле
 Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки
 Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах
 Журнал аналитической химии
 Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова
 Журнал вычислительной математики и математической физики
 Журнал неорганической химии
 Журнал общей биологии
 Журнал общей химии
 Журнал органической химии
 Журнал прикладной химии
 Журнал физической химии
 Журнал эволюционной биохимии и физиологии
 Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Записки Российского минералогического общества
 Зоологический журнал
 Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа
 Известия Российской академии наук. Механика твердого тела
 Известия Российской академии наук. Серия биологическая
 Известия Российской академии наук. Серия географическая
 Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка
 Известия Российской академии наук. Серия физическая
 Известия Российской академии наук. Теория и системы управления
 Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана
 Известия Российской академии наук. Энергетика
 Известия Русского географического общества
 Исследование Земли из Космоса
 Кинетика и катализ
 Коллоидный журнал
 Координационная химия
 Космические исследования
 Кристаллография
 Латинская Америка
 Лёд и Снег
 Лесоведение
 Литология и полезные ископаемые
 Мембраны и мембранные технологии
 Металлы
 Микология и фитопатология
 Микробиология
 Микроэлектроника
 Молекулярная биология
 Нейрохимия
 Неорганические материалы
 Нефтехимия
 Новая и новейшая история
 Общественные науки и современность
 Общество и экономика
 Океанология
 Онтогенез
 Палеонтологический журнал
 Паразитология
 Петрология
 Письма в Астрономический журнал
 Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики
 Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования
 Почвоведение
 Приборы и техника эксперимента
 Прикладная биохимия и микробиология
 Прикладная математика и механика
 Проблемы Дальнего Востока
 Проблемы машиностроения и надежности машин
 Проблемы передачи информации
 Программирование
 Психологический журнал
 Радиационная биология. Радиоэкология
 Радиотехника и электроника
 Радиохимия
 Расплавы
 Растительные ресурсы
 Российская археология
 Российская история
 Российская сельскохозяйственная наука
 Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова
 Русская литература
 Русская речь
 Сенсорные системы
 Славяноведение
 Современная Европа
 Социологические исследования
 Стратиграфия. Геологическая корреляция
 США & Канада: экономика, политика, культура
 Теоретические основы химической технологии
 Теплофизика высоких температур
 Успехи современной биологии
 Успехи физиологических наук
 Физика Земли
 Физика и химия стекла
 Физика металлов и металловедение
 Физика плазмы
 Физикохимия поверхности и защита материалов
 Физиология растений
 Физиология человека
 Химическая физика
 Химия высоких энергий
 Химия твердого топлива
 Цитология
 Человек
 Экология
 Экономика и математические методы
 Электрохимия
 Энтомологическое обозрение
 Этнографическое обозрение
 Ядерная физика