

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА
СОСТОЯНИЯ (001) НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛ $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ И $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$

Сюй Тунгэ

Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор Улеников О.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: abel.tongge@gmail.com

CALCULATION OF PARAMETERS OF AN EFFECTIVE VIBRATIONAL DIPOLE MOMENT
OF STATE (001) ON THE TYPE OF $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ AND $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ MOLECULES

Xu Tongge

Scientific Supervisor: Prof. O.N. Ulenikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: abel.tongge@gmail.com

***Abstract.** The purpose of this article is to present a general theoretical treatment that can be used to set up the dipole moment operator into a form that is convenient to evaluate transition moment (000) to (001) on the type of $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ and $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$ molecules. Symmetry considerations and method of effective Hamiltonians are used to give the most general form for the expansion of the transformed dipole moment for an SO_2 -type molecule. As a result of this calculation, the first three constants involved in the expansion of the transformed transition moment operators have been obtained.*

Введение. В последние годы молекулярная спектроскопия с высоким разрешением все больше занимается изучением интенсивностей колебательно-вращательных линий. Это связано с необходимостью иметь наилучшие значения интенсивностей линий, чтобы извлечь максимум информации из экспериментов по дистанционному зондированию в области физики атмосферы и для интерпретации астрофизических данных и данных горения. Для получения надежных интенсивностей существуют два подхода, которые в некотором смысле дополняют друг друга. Первый подход заключается в экспериментальном измерении интенсивности, в котором используются все более и более сложные методы, такие как спектрометры с Фурье-преобразованием и диодными лазерами. Второй подход заключается в теоретическом расчете интенсивностей. В этом случае единственным способом решения проблемы станет использование различных приближений (приближение Борна-Оппенгеймера, метод эффективных гамильтонианов, учет свойств симметрии). Взятые отдельно, каждый подход редко может дать обширные и надежные результаты. Точное экспериментальное определение интенсивностей линий — это долгая и довольно трудная задача, которая дает точные результаты при правильном выполнении, хотя обычно ограничивается конечным числом линий. Напротив, из-за наличия компьютеров с большой мощностью, относительно легко генерировать расширенные наборы интенсивностей линий при наличии хорошей теоретической модели. Тем не менее, некоторые параметры модели, как правило, должны быть скорректированы, и в большинстве случаев это возможно только при наличии нескольких хороших и надёжно-подобранных экспериментальных данных. Интенсивности

линий требуют расчета колебательно-вращательных матричных элементов оператора дипольного момента [1]. Перечисленные выше моменты позволяют говорить о важности и актуальности анализа спектров высокого разрешения молекулы $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$, и извлечения из них высокоточной количественной информации.

Исходя из вышесказанного, была сформулирована следующая цель: Определение параметров эффективного колебательного дипольного момента состояния (001) на примере молекул $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$.

Методы исследования. Для анализировать интенсивность линий, необходимо анализировать эффективный дипольный момент μ'_z . Известно, что оператор эффективного дипольного момента определяется из соотношения:

$$\mu'_z = G^+ \mu_z G = G^+ \left[\sum_{\alpha} k_{z\alpha} \left(\mu_{\alpha}^e + \sum_{\lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda} q_{\lambda} + \sum_{\lambda, \nu \geq \lambda} \mu_{\alpha}^{\lambda\nu} q_{\lambda} q_{\nu} + \dots \right) \right] G, \quad (1)$$

В уравнении (1) μ_z — это z- компонента реального дипольного момента в пространственно-фиксированной системе координат. G – унитарный оператор; $k_{z\alpha}$ - элемент матрицы направляющих косинусов; $\mu_{\alpha}^e, \mu_{\alpha}^{\lambda}, \mu_{\alpha}^{\lambda\nu}$ - параметры дипольного момента, q_{λ}, q_{ν} - нормальные координаты. Уравнение (1) может быть выражено как [2]:

$$\mu'_z = A_1 k_{zz} + A_2 \{k_{zz}, J^2\} + \dots + A_8 \{k_{zz}, J_{xz}^2\}, \quad (2)$$

поэтому оператор эффективного дипольного момента может быть представлен 8 параметрами. Поскольку другие операции с параметрами являются сложными и требуют приближения более высокого порядка, в этой статье вычисляются первый, четвертый и шестой параметры.

Уравнение (1) показывает, что для получения эффективного колебательного дипольного момента молекулы типа XY_2 требуется матрица G (унитарный оператор). Как известно [4], оператор G является функцией оператора h , который описывает поправки на ангармоничность. Гамильтониан системы при этом обычно выбирается в следующем виде [3]: $H = H_0 + h$, где H_0 – оператор, решение уравнения Шредингера с которым известно; h – малая добавка к оператору (возмущение) H_0 . Для решения уравнения Шредингера с таким гамильтонианом также используют унитарное преобразование при операторе G , после которого собственные колебательно-вращательные волновые функции гамильтониана меняют на волновые функции эффективного гамильтониана [4]. После анализа малой добавки гамильтониана h имеет следующий вид [5]:

$$h = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) \quad (3)$$

$$\sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} = \left(\mu_{\alpha\beta}^e + \sum_{\alpha\beta\lambda} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda} q_{\lambda} + \sum_{\alpha\beta\lambda\mu} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda\mu} q_{\lambda} q_{\mu} + \dots \right) \quad (4)$$

Результаты. Ненулевой гамильтониан h для молекул типа XY_2 был получен с помощью теории симметрии для описания переходов между колебательными состояниями (000) и (001). Результаты разделены по порядку для последующих вычислений (таблица 1).

Таблица 1

Ненулевой гамильтониан h для молекул типа XY_2 для уровней энергии переходит от (000) к (001)

Порядок	h
κ^2	$\frac{1}{2} \left[\sum_{\alpha=x,y,z} \mu^e_{\alpha\alpha} J_\alpha^2 - 2\mu^e_{yy} J_y G_y + \mu^e_{yy} G_y^2 \right]$
κ^3	$\frac{1}{2} \left[\sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\lambda=1,2} \mu^\lambda_{\alpha\alpha} q_\lambda J_\alpha^2 - \sum_{\lambda=1,2} \mu^\lambda_{yy} q_\lambda (2J_y G_y + G_y^2) + \mu^3_{xz} q_3 (J_x J_z + J_z J_x) \right]$
κ^4	$\frac{1}{2} \left[\sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{\lambda\mu} \mu^{\lambda\mu}_{\alpha\alpha} q_\lambda q_\mu J_\alpha^2 - \sum_{\lambda\mu} \mu^{\lambda\mu}_{yy} q_\lambda q_\mu (2J_y G_y + G_y^2) + \sum_{\lambda\mu} \mu^{\lambda\mu}_{xz} q_\lambda q_\mu (J_x J_z + J_z J_x) \right]$

Подставляя эти ненулевые результаты в оператор G , а также учитывая уравнения (1) и (2) можно получить аналитические выражения для искомым коэффициентов A_1 , A_4 и A_6 (таблица 2) в разложении эффективного колебательного дипольного момента для состояния (001) на примере молекул типа XY_2 ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2$ и $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$).

Таблица 2

Аналитический вид вращательных параметров молекул типа XY_2

Параметр	Оператор	Теоретическое выражение
A_1	k_{zz}	$\frac{1}{\sqrt{2}} \mu_z^3$
A_4	$\frac{1}{2} [\{k_{zx}, iJ_y\} - \{ik_{zy}, J_x\}]$	$\frac{\sqrt{2}}{2} B_y^e \left(\xi_{23}^y \frac{(\omega_2 \omega_3)^{\frac{1}{2}}}{\omega_3^2 - \omega_2^2} \mu_x^2 + \xi_{13}^y \frac{(\omega_1 \omega_3)^{\frac{1}{2}}}{\omega_3^2 - \omega_1^2} \mu_x^1 \right) + \left(\frac{B_x^e B_y^e B_z^e}{\omega_3^3} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_x^e$
A_6	$\frac{1}{2} [\{k_{zx}, iJ_y\} + \{ik_{zy}, J_x\}]$	$\frac{\sqrt{2}}{2} B_y^e \left(\xi_{23}^y \frac{(\omega_2 \omega_3)^{\frac{1}{2}}}{\omega_3^2 - \omega_2^2} \mu_x^2 + \xi_{13}^y \frac{(\omega_1 \omega_3)^{\frac{1}{2}}}{\omega_3^2 - \omega_1^2} \mu_x^1 \right) - \left(\frac{B_x^e B_y^e B_z^e}{\omega_3^3} \right)^{\frac{1}{2}} \mu_x^e$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rao K.N. Molecular Spectroscopy (1985). Modern Research-Academic Press.
2. Flaud J. M. and Camy-Peyret C. (1975).: Vibration-Rotation Intensities in H_2O -Type Molecules Application to the $2\nu_2$, ν_1 , and ν_3 Bands of H_2^{16}O . Journal Of Molecular Spectroscopy, 55, pp. 278-310.
3. Соколов А. А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч. : Квантовая механика. – Издательство. Наука, 1979. – 647 с.
4. Макушкин Ю. С., Улеников О. Н., Чеглоков А. Е. Симметрия и ее применение к задачам колебательно-вращательной спектроскопии молекул. Часть 1. – Томск: Издательство ТГУ, 1990. – 248 с.
5. O. N. Ulenikov et al.: “Expanded” local mode approach for XY_2 (C_{2v}) molecules.