



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки 03.03.02 Физика

ООП/ОПОП Физика

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

Тема работы
Определение тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий методом теории возмущений для молекулы сферического волчка группы Td

УДК 539.194:535.338.42:530.145.7

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Гун Цзядин		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШФВП ТПУ	Бехтерева Елена Сергеевна	д.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Верховская Марина Витальевна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ТПУ	Сечин Александр Иванович	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП/ОПОП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	д.т.н., профессор		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП/ОПОП

Код компетенции	Наименование компетенции
Универсальные компетенции	
УК(У)-1	Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач.
УК(У)-2	Способен определять круг задач в рамках поставленной цели и выбирать оптимальные способы их решения, исходя из действующих правовых норм, имеющихся ресурсов и ограничений.
УК(У)-3	Способен осуществлять социальное взаимодействие и реализовать свою роль в команде.
УК(У)-4	Способен осуществлять деловую коммуникацию в устной и письменной формах на государственном и иностранном (-ых) языке.
УК(У)-5	Способен воспринимать межкультурное разнообразие общества в социально-историческом, этическом и философском контекстах.
УК(У)-6	Способен управлять своим временем, выстраивать и реализовывать траекторию саморазвития на основе принципов образования в течение всей жизни.
УК(У)-7	Способен поддерживать должный уровень физической подготовленности для обеспечения полноценной социальной и профессиональной деятельности.
УК(У)-8	Способен создавать и поддерживать безопасные условия жизнедеятельности, в том числе при возникновении чрезвычайных ситуаций.
УК(У)-9	Способен проявлять предприимчивость в профессиональной деятельности, в т.ч. в рамках разработки коммерчески перспективного продукта на основе научно-технической идеи.
Общепрофессиональные компетенции	
ОПК(У)-1	Способен применять естественно-научные и общинженерные знания, методы математического анализа и моделирования в инженерной деятельности, связанной с проектированием и конструированием, технологиями производства оптоэлектроники, оптических и оптико-электронных приборов и комплексов
ОПК(У)-2	Способен осуществлять профессиональную деятельность с учетом экономических, экологических, интеллектуально правовых, социальных и других ограничений на всех этапах жизненного цикла технических объектов и процессов
ОПК(У)-3	Способен использовать базовые теоретические знания фундаментальных разделов общей и теоретической физики для решения профессиональных задач.
ОПК(У)-4	Способен понимать сущность и значение информации в развитии современного общества, осознавать опасность и угрозу, возникающие в этом процессе, соблюдать основные требования информационной безопасности.
ОПК(У)-5	Способен использовать основные методы, способы и средства получения, хранения, переработки информации и навыки работы с компьютером как со средством управления информацией.
ОПК(У)-6	Способен решать стандартные задачи профессиональной деятельности на основе информационной и библиографической культуры с применением информационно-коммуникационных технологий и с учетом основных требований информационной безопасности.
ОПК(У)-7	Способен использовать в своей профессиональной деятельности знание иностранного языка.
ОПК(У)-8	Способен критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при

	необходимости направление своей деятельности.
ОПК(У)-9	Способен получить организационно-управленческие навыки при работе в научных группах и других малых коллективах исполнителей.
Профессиональные компетенции	
ПК(У)-1	Способностью использовать специализированные знания в области физики для освоения профильных физических дисциплин
ПК(У)-2	Способностью проводить научные исследования в избранной области экспериментальных и (или) теоретических физических исследований с помощью современной приборной базы (в том числе сложного физического оборудования) и информационных технологий с учетом отечественного и зарубежного опыта
ПК(У)-3	Готовность применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований
ПК(У)-4	Способность применять на практике профессиональные знания и умения, полученные при освоении профильных физических дисциплин
ПК(У)-5	Способность пользоваться современными методами обработки, анализа и синтеза физической информации в избранной области физических исследований
ПК(У)-6	Способность понимать и использовать на практике теоретические основы организации и планирования физических исследований
ПК(У)-7	Способность участвовать в подготовке и составлении научной документации по установленной форме
ПК(У)-8	Способность понимать и применять на практике методы управления в сфере природопользования



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.03.02 Физика

Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП/ОПОП

(Подпись) (Дата) Лидер А.М.
(ФИО)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
150B95	Гун Цзядин

Тема работы:

Определение тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий методом теории возмущений для молекулы сферического волчка группы T_d	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	31.01.2023, 31-7/с

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	06.06.2023
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к функционированию (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.)	Объект - молекула типа сферический волчок симметрии T_d . Теоретическая работа по определению волновых функций, операторов возмущения, и вкладов в гамильтониан в аналитической форме. Информация такого рода периодически востребована в международном спектроскопическом сообществе. Результат – список волновых функций, таблицы матриц, содержащие аналитические выражения для тетраэдрических расщеплений энергетических структур. Требование к результату: возможность интерпретировать формулы однозначно для целей создания вычислительных схем.
Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке (аналитический обзор литературных источников с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе)	Исследование колебательных спектров молекул сферической симметрии является не простой задачей, поскольку проявления эффектов тетраэдрического расщепления и резонансы сильно запутывают энергетическую структуру. В тоже время, анализ спектров затруднен спецификой именно молекул-сферических волчков, поскольку традиционные методы, применяемые в спектроскопии тут не применимы

	во многих случаях. Эти обстоятельства приводят к тому, что в настоящее время в литературе есть только ограниченное количество публикаций по этой теме. Принципиально важной для наших исследований является работа К.Т. Hecht, The vibration-rotation energies of tetrahedral XY_4 molecules: Part I. Theory of spherical top molecules, J. Mol. Spectrosc. 5 (1960) 355–389. В указанной работе предложена модель, расчета тетраэдрических расщеплений для молекул такого типа, однако реализация выполнена только для низколежащих состояний и только симметрии F_2. В связи с вышесказанным, цель данной работы - определение волновых функций и тетраэдрических расщеплений для состояний всех симметрий и высоковозбужденных состояний. Решены задачи симметризации волновых функций, определение операторов, вычисление матричных элементов. Все это потребовало рассмотрения вопросов, связанных с симметрией молекулы, теории неприводимых тензорных систем, изучение средств аналитического программирования, создание алгоритмов и выполнения, довольно объемных вычислений. В результате проведенного исследования определены волновые функции для 1948 состояний, для всех рассмотренных симметрий группы T_d рассчитаны аналитические выражения для тетраэдрических расщеплений подуровней. Полученная информация является новой, не опубликована в международной, а также Российской печати.
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Сечин Александр Иванович, Профессор ТПУ
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Верховская Марина Витальевна, Доцент ОСТН ШБИП ТПУ
Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:	
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	

Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШВФП ТПУ	Бехтерева Елена Сергеевна	д.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Гун Цзядин		



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий

Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.03.02 Физика

Уровень образования бакалавриат

Отделение школы (НОЦ) отделение экспериментальной физики

Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2022/2023 учебного года)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
150Б95	Гун Цзядин

Тема работы:

Определение тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий методом теории возмущений для молекулы сферического волчка группы T_d
--

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	06.06.2023
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
29.09.2022	Литературный обзор по теме ВКР	5
01.10.2022	Изучение методов спектроскопии высокого разрешения.	10
15.11.2022	Изучение программной аналитической среды MAPLE. Модельная задача: теория возмущений, одномерный ангармонический осциллятор. Создание алгоритма вычисления поправок к энергиям до второго порядка теории возмущений.	10
01.12.2022	Изучение задач о двумерном и трехмерном вырожденных осцилляторах. Создание программного кода для вычисления матричных элементов от операторов произвольных степеней дважды- и трижды-вырожденных осцилляторов.	10
15.01.2023	Симметрия. Изучение раздела теории групп «Точечные группы симметрии».	10
10.02.2023	Создание алгоритма расчета симметризованных функций молекулы XU_4 , группы T_d .	10
17.02.2023	Расчет волновых функций.	10
03.03.2023	Вычисление матричных элементов от операторов, отвечающих за тетраэдрическое расщепление и резонансные взаимодействия.	10
17.03.2023	Анализ полученных результатов.	10
10.04.2023	Социальная ответственность	5
10.04.2023	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	5
	Заключение Проведена масштабная работа по исследованию спектроскопических свойств молекул типа сферического	5

	волчка XU_4 симметрии T_d. Составлены алгоритмы, учитывающие специфику исследуемой молекулы, а именно, раскрытие тензорных произведений, которые с необходимостью, появляются при наличии вырожденных колебательных мод в молекуле. Выполнены вычисления: 1). Волновых функций симметризованных на группе T_d для молекулы XU_4; 2). Вкладов, обуславливающих тетраэдрические расщепления и резонансные взаимодействия.	
--	--	--

СОСТАВИЛ:

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ИШВФП ТПУ	Бехтерева Елена Сергеевна	д.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП/ОПОП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	д.т.н., профессор		

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Гун Цзядин		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 109 с., 9 рис., 17 табл., 39 источников литературы.

Ключевые слова: молекулы типа сферический волчок, тетраэдрические расщепления, колебательный спектр.

Объектом исследования являются молекулы типа XY_4 – сферический волчок группа молекулярной симметрии T_d .

Цель работы – определение волновых функций и тетраэдрических расщеплений для состояний всех симметрий и высоковозбужденных состояний.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1). Определить симметризованные базисы полиад с $N = v_1 + 1/2v_2 + v_3 + 1/2v_4$ от 0 до 4.

2). Определить форму операторов, отвечающих за тетраэдрическую структуру спектров и взаимодействия колебательного типа, исходя из полного разложения функции потенциальной энергии для молекулы XY_4 (T_d).

3). Создать алгоритм вычисления формул на основе использования теории возмущений в аналитической среде программирования MAPLE.

В результате исследования рассчитаны всего 1948 симметризованных волновых функций (249, 157, 402, 525 и 615 симметрии A_1 , A_2 , E , F_1 и F_2 соответственно). Получены тетраэдрические расщепления для подуровней состояний, построены матрицы гамильтониана, соответствующих систем.

Основные характеристики: Теоретическая работа по определению волновых функций, операторов возмущения, и вкладов в гамильтониан в аналитической форме.

Область применения: Использование результатов представленной работы возможно в спектроскопических сообществах, занимающихся спектроскопией, как теоретической, так и прикладной. Прикладное в области атмосферной оптики, астрофизике, физике и химии сверхчистых соединений и др.

Экономическая значимость работы заключается в разработке и создании инструментов предсказания свойств веществ на основе знания их спектральных характеристик.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	13
1. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ	18
1.1 БАЗОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРЕОБРАЗОВАНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО- ВРАЩАТЕЛЬНОГО ГАМИЛЬТониАНА К НОРМАЛЬНЫМ КООРДИНАТАМ И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ДЛЯ ОДНОМЕРНОГО, ДВАЖДЫ- И ТРИЖДЫ-ВЫРОЖДЕННЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ.....	18
1.2 МЕТОД ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ	32
1.3 АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ	35
2. ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЫ XY_4 , СИММЕТРИИ T_d	41
2.1 ОПИСАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ	41
2.2 ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАТОРЫ В СИММЕТРИЗОВАННОЙ ФОРМЕ	42
2.3 СИММЕТРИЗОВАННЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ.....	44
2.4 ЭЛЕМЕНТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ G -МАТРИЦЫ.....	45
3. СХЕМА СИММЕТРИЗАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛЫ XY_4 (T_d)	49
3.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИММЕТРИЗОВАННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ДВАЖДЫ-ВЫРОЖДЕННОГО ОСЦИЛЛЯТОРА НА ГРУППЕ ТЕТРАЭДРА	49
3.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПРИВОДИМЫХ ПОДМНОЖЕСТВ ВЕКТОРОВ СОСТОЯНИЙ ТРИЖДЫ-ВЫРОЖДЕННОГО ОСЦИЛЛЯТОРА	50
3.3 АЛГОРИТМИЗАЦИЯ ПРАВИЛА СВЯЗЫВАНИЯ СИММЕТ- РИЗОВАННЫХ ТЕНЗОРНЫХ ВЕЛИЧИН. СИММЕТРИЗОВАННЫЕ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЫ XY_4 (T_d).....	52
4. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ РАСЩЕПЛЕНИЙ МОЛЕКУЛЫ XY_4 (T_d)	56
4.1 БАЗОВЫЕ МАТРИЧНЫЕ ОТ ОПЕРАТОРОВ КООРДИНАТ И ОПЕРАТОРЫ ВОЗМУЩЕНИЯ	56
4.2 МАТРИЦА ГАМИЛЬТониАНА ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА XY_4 (T_d).....	58

5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	62
5.1 ОЦЕНКА КОММЕРЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОЗИЦИИ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ	63
5.1.1 АНАЛИЗ КОНКУРЕНТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ	63
5.1.2 SWOT-АНАЛИЗ.....	63
5.2 ПЛАНИРОВАНИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ	66
5.2.1 СТРУКТУРА РАБОТ В РАМКАХ НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	66
5.2.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРУДОЕМКОСТИ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТ И РАЗРАБОТКА ГРАФИКА ПРОВЕДЕНИЯ	67
5.3 БЮДЖЕТ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	70
5.3.1 РАСЧЕТ МАТЕРИАЛЬНЫХ ЗАТРАТ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	70
5.3.2 РАСЧЕТ АМОРТИЗАЦИИ СПЕЦИАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ..	71
5.3.3 ОСНОВНАЯ И ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЗАРАБОТНАЯ ПЛАТА ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ТЕМЫ	72
5.3.4 ОТЧИСЛЕНИЯ ВО ВНЕБЮДЖЕТНЫЕ ФОНДЫ (СТРАХОВЫЕ ОТЧИСЛЕНИЯ)	73
5.3.5 НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ	74
5.3.6 БЮДЖЕТНАЯ СТОИМОСТЬ.....	74
ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ	75
6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ	78
ВВЕДЕНИЕ.....	78
6.1 ПРАВОВЫЕ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ.....	79
6.1.1 СПЕЦИАЛЬНЫЕ (ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ИССЛЕДОВАТЕЛЯ) ПРАВОВЫЕ НОРМЫ ТРУДОВОГО ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВА).....	79
6.1.2 ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПРИ КОМПОНОВКЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ИССЛЕДОВАТЕЛЯ	80
6.2 ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ	81
6.3 АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ТРУДА НА РАБОЧЕМ МЕСТЕ	82
6.4 АНАЛИЗ ОПАСНЫХ И ВРЕДНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ	83

6.4.1 МИКРОКЛИМАТ	83
6.4.2 УРОВЕНЬ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	84
6.4.3 ОСВЕЩЁННОСТЬ	85
6.4.4 ШУМ	89
6.4.5 ЭЛЕКТРОБЕЗОПАСНОСТЬ	90
6.4.6 ОПАСНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОЖАРА	91
6.5 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ	92
6.6 БЕЗОПАСНОСТЬ В ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЯХ	93
6.7 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ИЛИ ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПО РАЗДЕЛУ «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97
ПРИЛОЖЕНИЕ	101
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	101
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	102
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	103
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	105

ВВЕДЕНИЕ

Получение точной информации о колебательных параметрах молекул является одной из важнейших из многочисленных проблем молекулярной физики и химии, спектроскопии, внутренней молекулярной динамики, кинетики и др. Точное знание таких параметров дает нам возможность предсказания центров новых, еще не изученных колебательно-вращательных полос с высокой точностью. Это очень важно для отнесения переходов в сложные высоковозбужденные колебательные состояния, в частности, при наличии сильных резонансных взаимодействий. Это особенно верно для молекул типа сферического волчка, где метод комбинационных разностей основного состояния практически неприменим из-за особенностей такого типа молекул (смотри, например, [1]). Эффективность анализа любой проблемы значительно возрастает, если имеется возможность описать модель изучаемого объекта/процесса аналитическими математическими формулами. С этой точки зрения изучение высокосимметричных молекул симметрия которых, изоморфна группам точечной симметрии T_d/O_h , оставляет желать лучшего, из-за свойств математического описания и дальнейшей интерпретации самих колебательно-вращательных спектров. Одним из наиболее эффективных способов понимания сложной колебательно-вращательной (или даже чисто колебательной) структуры высокосимметричных молекул является применение формализма неприводимых тензорных множеств (см., например, [2]). К сожалению, до сих пор практически все величины (элементы G -матрицы, $^J G_{n\Gamma\sigma}^m$, изоскалярные факторы и т. д., подробнее см., например, упомянутые [3] и ссылки в них в теории используются в виде числовых таблиц. Конечно, это значительно ограничивает возможности анализа.

Для иллюстрации описанной ситуации можно упомянуть молекулу XY_4 (T_d). В то время как для молекул с асимметричным или симметричным волчком любая колебательная/колебательно-вращательная энергия (или, по крайней мере, любой матричный элемент гамильтониана) может быть

представлена как аналитическая функция набора спектроскопических параметров и вращательных/колебательных квантовых чисел (см. , например, [7]), для молекул сферического волчка соответствующие значения могут быть получены только численно на основе использования числовых таблиц (см., например, [6]).

Если говорить о колебательных спектрах молекул XY_4 (T_d), то первая попытка аналитического описания их колебательных тетраэдрических структур подуровней была предпринята Хектом в работе [4]. К сожалению, в [5] обсуждались только низшие колебательные состояния (только состояния с $N \leq 2$, где $N = v_1 + 1/2v_2 + v_3 + 1/2v_4$, а v_1, v_2, v_3, v_4 — колебательные квантовые числа). Основная причина этой ограниченной ситуации состоит в том, что решение задачи для полиад с более высокими N значений требует знания симметризованных волновых функций. В то же время построение таких волновых функций представляет собой сложную задачу. В работе [15] были получены тетраэдрические структуры подуровней на основе аналитического представления элементов G -матрицы для всех колебательных состояний F_2 симметрии молекулы XY_4 (T_d) для полиад, $2,5 \leq N \leq 4$. На основе полученных аналитических выражений, были сделаны расчеты предсказательного характера для центров всех полос CH_4 , которые разрешены в поглощении в силу симметрии вплоть до 12000 см^{-1} .

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Необходимо отметить, что большое значение имеет знание значений колебательных уровней другой симметрии. Дело в том, что спектр молекул высокой симметрии, $XY_4(T_d)$, с увеличением числа квантов возбуждения становится весьма насыщенным и плотность состояний растет в силу расщеплений основных колебательных уровней на подуровни. Это обстоятельство, неизменно, ведет к появлению сложной резонансной картины и нарушению в структурах колебательно-вращательных состояний. Поэтому,

для выполнения правильного анализа необходимо иметь предварительную информацию о полной совокупности энергетических уровней всех симметрий, A_1 , A_2 , E и F_1 . Если оценивать возможности эксперимента в настоящее время, то необходимость развивать теоретические модели становится очевидна. Таким образом, теоретическая работа по определению структуры колебательного энергетического спектра в универсальной аналитической форме является актуальной задачей колебательно-вращательной спектроскопии.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью работы является определение волновых функций состояний и расчет тетраэдрических расщеплений колебательных уровней симметрий, A_1 , A_2 , E и F_1 . Реализация поставленной цели включает решение нескольких задач:

1). Определить симметризованные базисы состояний для полиад с числом $N = v_1 + 1/2v_2 + v_3 + 1/2v_4$ от 0 до 4.

2). Определить форму операторов, отвечающих за тетраэдрическую структуру спектров и взаимодействия колебательного типа, исходя из полного разложения функции потенциальной энергии для молекулы XY_4 (T_d).

3). Создать алгоритм вычисления формул на основе использования теории возмущений в аналитической среде программирования MAPLE.

Настоящая работа имеет следующую структуру:

В разделе 1 приведены сведения из колебательно-вращательной теории, относящиеся к основам квантовой механики, которые с необходимостью используются далее. А именно: (1) Кратко изложены решения фундаментальных задач на собственные значения и собственные функции одномерного, дважды- и трижды- вырожденных гармонических осцилляторов. Решение этих задач представляет собой нулевое приближение, используемое

далее для расчетов; (2) Изложен метод теории возмущений Релея-Шредингера, который в данной задаче необходимо применять для расчета матричных элементов от колебательных операторов возмущения.

Раздел 2 посвящен рассмотрению вопросов, связанных с применением симметрии и формализма неприводимых тензорных операторов к задачам определения волновых функций и операторов в симметризованной форме. Кратко обсуждается проблема описания колебательной структуры в молекулах типа XY_4 (T_d). Также приведено рассмотрение общего метода построения G -матриц в аналитическом виде (последние обеспечивают приведение неприводимых представления группы симметрии $O(3)$ к неприводимым представлениям точечной группы симметрии T_d .

В разделе 3 детально описаны процедуры симметризации волновых функций. Раздел 4 посвящен описанию алгоритмической схемы вычисления матричных элементов от операторов координат различной природы, представлены некоторые полученные симметризованные колебательные волновые функции молекулы XY_4 для полиад $2,5 \leq N \leq 4$.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Теория симметрии получила развитие в 40-50-х годах прошлого столетия. Идеи эффективного применения и математическая база были развиты применительно к различным объектам. Выяснилось, что с помощью теории симметрии можно предсказывать свойства состояний квантовых систем, производить их классификацию, контролировать и упрощать решения задач. Известной в мировом научном сообществе является книга [5]. В ней содержится полная теория симметрии, включающая множественные математические выкладки и доказательства. Это фундаментальный учебник, который необходим, как студентам и начинающим научную деятельность исследователям, так и читающим курсы лекций профессорам.

Применительно к молекулам типа сферический волчок тетраэдрической симметрии теория построения колебательно-вращательных гамильтонианов активно развивалась в работах [2]. К примеру, в работе [2] обсуждаются общие принципы построения колебательно-вращательного гамильтониана в симметризованной форме для молекул имеющих группу молекулярной симметрии тетраэдр и октаэдр.

В работе [6] развита модель эффективного гамильтониана применительно к анализу диады нижних состояний v_2/v_4 молекулы метана.

Формализм неприводимых тензорных систем развит и опубликован в работе [3]. Применительно к молекулам, обладающих высокой симметрии этот теоретический раздел оказался эффективным, при классификации состояний и операторов.

Теоретическое рассмотрение симметричного подхода для молекулы метан было проведено в работе [16].

Современные справочники, к примеру, в работе [1] так же содержат общие сведения из теории построения математических моделей для молекул сферической симметрии и анализа спектров таких молекул.

Большое количество новых экспериментальных центров полос для молекулы метан было получено в работе [15].

В работе [5] предложен метод построения модели эффективного колебательного гамильтониана для молекул тетраэдрической симметрии. Выполнены вычисления для некоторых нижних состояний молекулы метан. В настоящем исследовании этот подход был развит для состояний с высокими степенями возбуждений, имеющих подуровни всех симметрий группы T_d .

1. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

1.1 БАЗОВЫЕ СВЕДЕНИЯ О ПРЕОБРАЗОВАНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ГАМИЛЬТОНИАНА К НОРМАЛЬНЫМ КООРДИНАТАМ И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ДЛЯ ОДНОМЕРНОГО, ДВАЖДЫ- И ТРИЖДЫ-ВЫРОЖДЕННЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Известно, что в классической механике только очень небольшое количество задач для физических системах, которые могут быть строго решены. Прежде всего, собственные волновые функции для колебательно-вращательных движений представляет собой собственные функции стационарного уравнения Шредингера(1,1,1):

$$(H - E)\psi = 0 \quad (1,1,1)$$

где H – квантовомеханический оператор гамильтониана для колебательно-вращательных движений молекулы. Выведём гамильтониан по методу Вильсона[17], однако для того, чтобы полностью описать движение молекул, включим движения электронов, а также атомных ядер.

Положение частицы определено радиусом вектором $\vec{R}$, измеренным из начала координат правой винтовой системы координат x, y, z , закрепленной в пространстве. Кинетическая энергия записана в виде(1,1,2):

$$2T = \sum_i M_i \dot{\vec{R}}_i^2 + m \sum_j \dot{\vec{R}}_j^2 \quad (1,1,2)$$

где M_i - это масса атомного ядра с индексом i в молекуле, а m - это масса электрона с индексом j .

Положение центра массы молекулы описывается радиус-вектором $\vec{R}_0(X_0, Y_0, Z_0)$ и положения частиц относительно центра массы вектором $\vec{R}'(x', y', z')$.

Создана зафиксированная система координат относительно молекулы. И центр массы молекулы расположен в начале этой системы координат. Тогда имеем условие(1,1,3) и соотношение(1,1,4):

$$\Sigma_i M_i \vec{R}_i' + m \Sigma_j \vec{R}_j' = 0; \quad (1,1,3)$$

$$\vec{R}_0 + \vec{R}_i' = \vec{R}_i; \vec{R}_0 + \vec{R}_j' = \vec{R}_j. \quad (1,1,4)$$

Подставив условие(1,1,3) и соотношение(1,1,4) в уравнение(1,1,2), получим:

$$\begin{aligned} 2T &= \Sigma_i M_i \left(\vec{R}_0 + \vec{R}_i' \right)^2 + m \Sigma_j \left(\vec{R}_0 + \vec{R}_j' \right)^2 \\ &= (\Sigma_i M_i + Nm) \vec{R}_0^2 + \Sigma_i M_i \vec{R}_i'^2 + m \Sigma_j \vec{R}_j'^2 + 2\vec{R}_0 \cdot \left(m \Sigma_j \vec{R}_j' + \Sigma_i M_i \vec{R}_i' \right) \\ &= (\Sigma_i M_i + Nm) \vec{R}_0^2 + \Sigma_i M_i \vec{R}_i'^2 + m \Sigma_j \vec{R}_j'^2 \end{aligned} \quad (1,1,5)$$

где N -это число электронов.

Известно, что скорость частицы относительно центра массы молекулы имеет форму(1,1,6):

$$\dot{\vec{R}}' = d\vec{r}'/dt = (\vec{\omega} \times \vec{r}') + \dot{\vec{r}}' \quad (1,1,6)$$

где $\vec{r}'$ -радиус-вектор положения частицы относительно центра массы молекулы,

$\vec{\omega}$ -угловая скорость относительно неподвижной системы.

Тогда кинетическая энергия переписана в виде(1,1,7):

$$\begin{aligned} 2T &= (\Sigma_i M_i + Nm) \vec{R}_0^2 + \Sigma_i M_i \left[(\vec{\omega} \times \vec{r}_i') + \dot{\vec{r}}_i' \right]^2 + m \Sigma_j \left[(\vec{\omega} \times \vec{r}_j') + \dot{\vec{r}}_j' \right]^2 \\ &= (\Sigma_i M_i + Nm) \vec{R}_0^2 + \Sigma_i M_i \dot{\vec{r}}_i'^2 + m \Sigma_j \dot{\vec{r}}_j'^2 + \Sigma_i M_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i') \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_i') + \\ &\quad m \Sigma_j (\vec{\omega} \times \vec{r}_j') \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_j') + 2\vec{\omega} \cdot \Sigma_i M_i (\vec{r}_i' \times \dot{\vec{r}}_i') + 2\vec{\omega} \cdot m \Sigma_j (\vec{r}_j' \times \dot{\vec{r}}_j') \end{aligned} \quad (1,1,7)$$

Где, $\vec{R}_0 = X_0 \vec{e}_x + Y_0 \vec{e}_y + Z_0 \vec{e}_z$ -положение центра массы молекулы относительно неподвижной системы ($\vec{R}_0^2 = \dot{X}_0^2 + \dot{Y}_0^2 + \dot{Z}_0^2$).

Обозначим индексы подвижной системы x', y', z' буквами α', β', γ' соответственно. И базисы данной системы- $\vec{e}_i, \vec{e}_j, \vec{e}_k$. Используя соотношения $\dot{\vec{r}}' \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}') = \vec{\omega} \cdot (\vec{r}' \times \dot{\vec{r}}')$, получим:

$$\vec{r}' = x' \vec{e}_i + y' \vec{e}_j + z' \vec{e}_k;$$

$$\dot{\vec{r}}_i'^2 = \Sigma_\alpha \dot{\alpha}_i'^2 = \dot{x}_i'^2 + \dot{y}_i'^2 + \dot{z}_i'^2;$$

$$\dot{\vec{r}}_j'^2 = \Sigma_\alpha \dot{\alpha}_j'^2 = \dot{x}_j'^2 + \dot{y}_j'^2 + \dot{z}_j'^2;$$

$$2T = (\Sigma_i M_i + Nm) (\dot{X}_0^2 + \dot{Y}_0^2 + \dot{Z}_0^2) + \Sigma_i M_i \Sigma_\alpha \dot{\alpha}_i'^2 + m \Sigma_j \Sigma_\alpha \dot{\alpha}_j'^2 + \Sigma_i M_i (\vec{\omega} \times \vec{r}_i') \cdot$$

$$(\vec{\omega} \times \vec{r}_i') m \Sigma_j (\vec{\omega} \times \vec{r}_j') \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_j') + 2\vec{\omega} \cdot \Sigma_i M_i (\vec{r}_i' \times \dot{\vec{r}}_i') + 2\vec{\omega} \cdot m \Sigma_j (\vec{r}_j' \times \dot{\vec{r}}_j'). \quad (1,1,8)$$

Далее, рассмотрим каждые слагаемые

$$\vec{\omega} = \omega_x \vec{e}_i + \omega_y \vec{e}_j + \omega_z \vec{e}_k;$$

$$\vec{\omega} \times \vec{r}_i' = (\omega_y z_i' - \omega_z y_i') \vec{e}_i + (\omega_z x_i' - \omega_x z_i') \vec{e}_j + (\omega_x y_i' - \omega_y x_i') \vec{e}_k;$$

$$(\vec{\omega} \times \vec{r}_i') \cdot (\vec{\omega} \times \vec{r}_i')$$

$$= \omega_y^2 (z_i'^2 + x_i'^2) + \omega_z^2 (y_i'^2 + x_i'^2) + \omega_x^2 (z_i'^2 + y_i'^2) - 2y_i' z_i' \omega_y \omega_z - 2x_i' z_i' \omega_x \omega_z - 2x_i' y_i' \omega_x \omega_y;$$

$$\vec{r}_i' \times \dot{\vec{r}}_i' = (y_i' \dot{z}_i' - z_i' \dot{y}_i') \vec{e}_i + (z_i' \dot{x}_i' - x_i' \dot{z}_i') \vec{e}_j + (x_i' \dot{y}_i' - y_i' \dot{x}_i') \vec{e}_k;$$

$$\vec{\omega} \cdot (\vec{r}_i' \times \dot{\vec{r}}_i') = (y_i' \dot{z}_i' - z_i' \dot{y}_i') \omega_x + (z_i' \dot{x}_i' - x_i' \dot{z}_i') \omega_y + (x_i' \dot{y}_i' - y_i' \dot{x}_i') \omega_z.$$

Очевидно для электронов также имеем эти соотношения.

Далее, сделаем замену

$$I_{\alpha\alpha} = \Sigma_i M_i (\beta_i'^2 + \gamma_i'^2) + m \Sigma_j (\beta_j'^2 + \gamma_j'^2);$$

$$I_{\alpha\beta} = \Sigma_i M_i \alpha_i' \beta_i' + m \Sigma_j \alpha_j' \beta_j';$$

$$\Omega_\alpha = -\Sigma_i M_i (\dot{\beta}_i' \gamma_i' - \beta_i' \dot{\gamma}_i') - m \Sigma_j (\dot{\beta}_j' \gamma_j' - \beta_j' \dot{\gamma}_j');$$

$$2T = (\Sigma_i M_i + Nm) (\dot{X}_0^2 + \dot{Y}_0^2 + \dot{Z}_0^2) + \Sigma_i \Sigma_\alpha M_i \dot{\alpha}'_i{}^2 + m \Sigma_j \Sigma_\alpha \dot{\alpha}'_j{}^2 + \Sigma_\alpha I_{\alpha\alpha} \omega_\alpha^2 - \Sigma_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2 \Sigma_\alpha \Omega_\alpha \omega_\alpha. \quad (1,1,9)$$

Система координат x', y' и z' фиксирована в центре массы молекулы. В дальнейшем будем удобно использовать эту систему координат, т.е. будем пренебрегать разницей между центром масс молекулы и ядер. И ещё можно пренебречь некоторыми членами в кинетической энергии, которые порядка (m/M_i) раз больше обычной вращательной и колебательной энергии, сделав это упрощение.

Если обозначим смещения ядер от их положения равновесия вдоль осей x', y' и z' через $\delta\alpha'_i$, то, очевидно, можем написать

$$\Sigma_i M_i \delta\alpha'_i = 0 \quad (1,1,10)$$

Кроме того, важно, чтобы молекула была так ориентирована в молекулярной системе координат, чтобы оси x', y' и z' совпадают с главными осями инерции когда ядра находятся в своих равновесных положениях. Это условие преобладает, когда выполняется следующее соотношение:

$$\Sigma_i M_i \alpha_i'^0 \beta_i'^0 = 0 \quad (1,1,11)$$

Это условие позволяет установленной системе координат удовлетворять условию, что для углового момента молекулы не появляются члены связи между разными компонентами, что упрощает вычисления. Поскольку смещения ядра, $\delta\alpha'_i$, от их равновесных положений всегда можно считаться малыми (т.е. $\alpha'_i = \alpha_i'^0 + \delta\alpha'_i \approx \alpha_i'^0$), то это условие выполняется путем наложения условия

$$\Sigma_i M_i (\alpha_i'^0 \beta'_i - \beta_i'^0 \delta\alpha'_i) = 0 \quad (1,1,12)$$

Далее вводим новые координаты E, H, Z, α_j и Q_s .

$$(\Sigma_i M_i + Nm)^{\frac{1}{2}} \dot{X}_0 = \dot{E}; (\Sigma_i M_i + Nm)^{\frac{1}{2}} \dot{Y}_0 = \dot{H}; (\Sigma_i M_i + Nm)^{\frac{1}{2}} \dot{Z}_0 = \dot{Z}; \\ m^{\frac{1}{2}} \alpha'_j = \alpha_j; \Sigma_s l_{is}^{(\alpha)} Q_s = M_i^{\frac{1}{2}} \delta\alpha'_i. \quad (1,1,13)$$

Отметим, что рассматриваются Q_s как нормальные координаты колебания молекулы и константы $l_{is}^{(\alpha)}$ являются коэффициентами преобразования. При этом коэффициенты преобразования удовлетворяет следующим соотношениям:

$$\sum_i \Sigma_\alpha l_{is}^{(\alpha)} l_{is'}^{(\alpha)} = \delta_{ss'} \quad (1,1,14)$$

где $\delta_{ss'}$ -символ Кронекера.

Тогда, имеем:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}'_i &= \dot{\alpha}_i^{(0)} + \delta \dot{\alpha}'_i = \delta \dot{\alpha}'_i = \dot{Q}_s; \\ \sum_i \Sigma_\alpha M_i \dot{\alpha}'_i{}^2 &= \sum_i \Sigma_\alpha \Sigma_s (l_{is}^{(\alpha)})^2 \dot{Q}_s{}^2 = \Sigma_s \dot{Q}_s{}^2; \\ 2T &= (\dot{\Sigma}^2 + \dot{H}^2 + \dot{Z}^2) + \Sigma_s \dot{Q}_s{}^2 + \Sigma_j \Sigma_\alpha \dot{\alpha}_j{}^2 + \Sigma_\alpha I_{\alpha\alpha} \omega_\alpha^2 - \Sigma_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + \\ &\quad + 2\Sigma_\alpha \Omega_\alpha \omega_\alpha. \end{aligned} \quad (1,1,15)$$

где,

$$\Omega_\alpha = -\Sigma_s A_s^{(\alpha)} \dot{Q}_s - \Sigma_j (\dot{\beta}_j \gamma_j - \beta_j \dot{\gamma}_j); \quad (1,1,16)$$

$$A_s^{(\alpha)} = \sum_i \Sigma_{s'} (l_{is}^{(\beta)} l_{is'}^{(\gamma)} - l_{is'}^{(\beta)} l_{is}^{(\gamma)}) Q_{s'}; \quad (1,1,17)$$

$$M_i^{\frac{1}{2}} \dot{\beta}'_i = \Sigma_s l_{is}^{(\beta)} \dot{Q}_s; M_i^{\frac{1}{2}} \dot{\gamma}'_i = \Sigma_{s'} l_{is'}^{(\gamma)} Q_{s'};$$

$$M_i^{\frac{1}{2}} \dot{\beta}'_i = \Sigma_{s'} l_{is'}^{(\beta)} Q_{s'}; M_i^{\frac{1}{2}} \dot{\gamma}'_i = \Sigma_s l_{is}^{(\gamma)} \dot{Q}_s.$$

Для того, чтобы преобразовать уравнение (1,1,15) в форму гамильтониана, воспользуемся тем фактом, что $p_s = (\partial T / \partial \dot{Q}_s)$ и $P_\alpha = (\partial T / \partial \omega_\alpha)$ и получим

$$p_E = (\partial T / \partial \dot{\Sigma}) = \dot{\Sigma} \text{ и т.д.};$$

$$p_{\alpha_j} = (\partial T / \partial \dot{\alpha}_j) = \dot{\alpha}_j + \gamma_j \omega_\beta - \beta_j \omega_\gamma;$$

$$p_s = (\partial T / \partial \dot{Q}_s) = \dot{Q}_s - \Sigma_\alpha \omega_\alpha A_s^{(\alpha)}; \quad (1,1,18)$$

$$\begin{aligned} P_\alpha &= (\partial T / \partial \omega_\alpha) = I_{\alpha\alpha} \omega_\alpha - I_{\alpha\beta} \omega_\beta - I_{\alpha\gamma} \omega_\gamma - \Sigma_s A_s^{(\alpha)} \dot{Q}_s + \Sigma_j (\beta_j \dot{\gamma}_j - \dot{\beta}_j \gamma_j). \\ &\quad (1,1,19) \end{aligned}$$

где p_E -импульс, который соответствует поступательному движению молекулы в целом; p_{α_j} -импульс, который соответствует движению электрона относительно центра массы молекулы; p_s -импульс, который соответствует

колебанию ядра от положения равновесия; P_α -угловой момент, который характеризует вращение молекулы в целом.

Кинетическая энергия может быть переписана с помощью известных производных кинетической энергии от обобщенной скорости

$$2T = \Sigma_\alpha P_\alpha \omega_\alpha + \Sigma_s p_s \dot{Q}_s + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j} \dot{\alpha}_j + p_\varepsilon^2 + p_H^2 + p_Z^2. (1,1,20)$$

Заменим $\dot{Q}_s$ и $\dot{\alpha}_j$ в уравнении (1,1,20) с помощью соотношений (1,1,18) и (1,1,19) и получим уравнение (1,1,21). Подробное преобразование показано в приложении 1.

$$2T = \Sigma_\alpha (P_\alpha - \Pi_\alpha) \omega_\alpha + \Sigma_s p_s^2 + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j}^2 + p_\varepsilon^2 + p_H^2 + p_Z^2 \quad (1,1,21)$$

$$\text{где,} \quad P_\alpha - \Pi_\alpha = I_{\alpha\alpha}' \omega_\alpha - I_{\alpha\beta}' \omega_\beta - I_{\alpha\gamma}' \omega_\gamma; \quad (1,1,22)$$

$$\Pi_\alpha = -\Sigma_s A_s^{(\alpha)} p_s + \Sigma_j (\beta_j p_{\gamma_j} - \gamma_j p_{\beta_j});$$

$$I_{\alpha\alpha}' = I_{\alpha\alpha} - \Sigma_s (A_s^{(\alpha)})^2 - \Sigma_j (\beta_j^2 + \gamma_j^2); I_{\alpha\beta}' = I_{\alpha\beta} + \Sigma_s A_s^{(\alpha)} A_s^{(\beta)} - \Sigma_j \alpha_j \beta_j;$$

$$I_{\alpha\gamma}' = I_{\alpha\gamma} + \Sigma_s A_s^{(\alpha)} A_s^{(\gamma)} - \Sigma_j \alpha_j \gamma_j.$$

По соотношению (1,1,22) угловые скорости могут выражаться как комбинация $P_\alpha - \Pi_\alpha$, т. е. с помощью обратного преобразования можем получить

$$\omega_\alpha = \mu_{\alpha\alpha} (P_\alpha - \Pi_\alpha) + \mu_{\alpha\beta} (P_\beta - \Pi_\beta) + \mu_{\alpha\gamma} (P_\gamma - \Pi_\gamma), \quad (1,1,23)$$

α , β и γ , принимая, как и ранее, значения x , y и z при $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. Коэффициенты $\mu_{\alpha\alpha}$ и $\mu_{\alpha\beta}$ будут выглядеть следующим образом: $\mu_{\alpha\alpha} = (I_{\beta\beta}' I_{\gamma\gamma}' - I_{\beta\gamma}'^2) / \Delta$ и $\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\beta\alpha} = (I_{\gamma\gamma}' I_{\alpha\beta}' - I_{\alpha\gamma}' I_{\gamma\beta}') / \Delta$, где

$$\Delta = \begin{vmatrix} I_{xx}' & -I_{xy}' & -I_{xz}' \\ -I_{yx}' & I_{yy}' & -I_{yz}' \\ -I_{zx}' & -I_{zy}' & I_{zz}' \end{vmatrix} = \mu^{-1}. \quad (1,1,24)$$

Это позволяет записать уравнение (1,1,21) в виде гамильтониана,

$$2T = \Sigma_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (P_\alpha - \Pi_\alpha) (P_\beta - \Pi_\beta) + \Sigma_s p_s^2 + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j}^2 + p_\varepsilon^2 + p_H^2 + p_Z^2. \quad (1,1,25)$$

Здесь $\alpha = x, y, z$ и $\beta = x, y, z$, α и β могут быть и одинаковыми и разными. В уравнении (1,1,25), p_x^2 , p_y^2 и p_z^2 представляют собой квадраты импульсов, связанных с поступательным движением молекулы в целом. Поскольку этот тип движения не представляет спектроскопического интереса, можно впредь опустить их из обсуждения.

Необходимо также определить классические выражения для компонент полного углового момента P_α . Координаты X' , Y' , Z' получаются при повороте системы координат на угол Эйлера θ , φ и ψ в следующем виде:

$$\begin{aligned} X' &= x'(-\sin \varphi \sin \psi + \cos \varphi \cos \theta \cos \psi) \\ &\quad + y'(-\cos \varphi \sin \psi - \sin \varphi \cos \theta \cos \psi) + z' \sin \theta \cos \psi, \\ Y' &= x'(\sin \varphi \cos \psi + \cos \varphi \cos \theta \sin \psi) \\ &\quad + y'(\cos \varphi \cos \psi - \sin \varphi \cos \theta \sin \psi) + z' \sin \theta \sin \psi, \\ Z' &= -x' \sin \theta \cos \varphi + y' \sin \theta \sin \varphi + z' \cos \theta, \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \omega_x &= \dot{\theta} \sin \varphi - \dot{\psi} \sin \theta \cos \varphi, \\ \omega_y &= \dot{\theta} \cos \varphi + \dot{\psi} \sin \theta \sin \varphi, \\ \omega_z &= \dot{\phi} + \dot{\psi} \cos \theta, \end{aligned}$$

где x, y, z – исходные координаты.

Известно, что $p_\theta = (\partial T / \partial \dot{\theta}) = \sum_\alpha (\partial T / \partial \omega_\alpha) (\partial \omega_\alpha / \partial \dot{\theta})$, и т.д., и в то время $(\partial T / \partial \omega_\alpha) = P_\alpha$,

$$P_x = \sin \varphi p_\theta - (\cos \varphi / \sin \theta)(p_\psi - \cos \theta p_\phi),$$

$$P_y = \cos \varphi p_\theta + (\sin \varphi / \sin \theta)(p_\psi - \cos \theta p_\phi),$$

$$P_z = p_\phi. \quad (1,1,26)$$

Далее, очевидно, в уравнении (1,1,15) будет $3N-6 Q_s$, и для каждой частоты ω_s существует набор нормальных координат Q_s , т.е. каждое ядро вибрирует на одной и той же частоте, но с разными амплитудами. Фактические методы выполнения преобразования в нормальные координаты выходят за рамки данного обзора. Для полного обсуждения этой проблемы можно отсылаться к трактату по классической динамике[18]. Нередко, однако,

молекула имеет настолько высокую степень симметрии, что в некоторых колебательных модах она будет осциллировать в силовых полях, которые изотропны в двух или трех измерениях. В таких случаях возникают дважды и трижды колебательные вырождения, т.е, будут соответственно, две или три набора координат Q_s , связанные с одной и той же частотой ω_s .

По этой причине, удобно обозначать нормальную координату через $Q_{s\sigma}$ вместо a не через Q_s , где s обозначается конкретная частота, при которой молекула ассоциируется с данными координатами, а σ принимает значения 1; 1, 2; и 1, 2, 3, в зависимости от того, частота является невырожденной, дважды- или трижды вырожденной, соответственно. Так, например, невырожденная частота гармонического осциллятора, колеблющегося с частотой ω_a , будет связана с набором координат $Q_{a,1}$, тогда как дважды вырожденная частота двумерно изотропного осциллятора, колеблющегося с частотой ω_b , будет иметь два набора координат $Q_{b,1}$ и $Q_{b,2}$. И константы $l_{is}^{(\alpha)}$ должны записываться как $l_{is\sigma}^{(\alpha)}$.

Для квадратичной части функции потенциальной энергии будем иметь, что

$$V_0 = \sum_{s\sigma} (\lambda_s/2) Q_{s\sigma}^2, \text{ где } \lambda_s = (2\pi c \omega_s)^2. \quad (1,1,27)$$

Кубические и биквадратные члены в разложении потенциальной энергии при выражении в координатах $Q_{s\sigma}$ будут

$$V_1 = hc \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \sum_{s''\sigma''} k_{ss's''} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'} Q_{s''\sigma''} \quad (1,1,28)$$

где $(s \leq s' \leq s'')$

$$V_2 = hc \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \sum_{s''\sigma''} \sum_{s'''\sigma'''} k_{ss's's'''} Q_{s\sigma} Q_{s'\sigma'} Q_{s''\sigma''} Q_{s'''\sigma'''} \quad (1,1,29)$$

Уравнение Шредингера молекулы не поддается точному решению. Поэтому становится необходимым заменить его разложением по порядкам величины малости и получить приближенное решение, используя методы теории возмущений. Принятое приближение сделано на основании того, что отклонение ядер от их положения равновесия $\delta x'_i$, $\delta y'_i$, и $\delta z'_i$, а следовательно,

и нормальные координаты $Q_{s\sigma}$, являются малыми по сравнению с равновесными значениями координат ядер, т.е. $x_i'^0$, $y_i'^0$, и $z_i'^0$. Когда величины μ , $\mu_{\alpha\beta}$ и т.д. разложены на этой основе, после некоторых алгебраических манипуляций, можно определить квантово-механический гамильтониан для общей многоатомной молекулы. После того, как $Q_{s\sigma}$ заменяется на $(\hbar^2/\lambda_s)^{1/4}q_{s\sigma}$, гамильтониан будет иметь вид

$$H^{(0)} = (\hbar/2) \sum_{s\sigma} \lambda_s^{1/2} [(p_{s\sigma}^2/\hbar^2 + q_{s\sigma}^2)], \quad (1,1,30)$$

$$H^{(1)} = \hbar c \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \sum_{s''\sigma''} k_{ss's''} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} q_{s''\sigma''}, \quad (1,1,31)$$

$$H^{(2)} = \hbar c \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \sum_{s''\sigma''} \sum_{s'''\sigma'''} k_{ss's''s'''} q_{s\sigma} q_{s'\sigma'} q_{s''\sigma''} q_{s'''\sigma'''} \quad (1,1,32)$$

Далее, рассмотрим решение уравнения Шредингера нулевого порядка. Необходимо знать решения задачи нулевого порядка прежде чем приступить к расчетам возмущений. Уравнение Шредингера нулевого порядка будет $(H^{(0)} - E^{(0)})\psi^{(0)} = 0$, где $H^{(0)}$ - оператор (1,1,30). Легко убедиться, что уравнение Шредингера нулевого порядка уравнение Шредингера станет разделимым в колебательных координатах $q_{s\sigma}$ и вращательных координатах θ , φ и ψ , если принять для $\psi^{(0)}$ функцию $\psi^{(0)} = \prod_{s,\sigma} F(q_{s\sigma}) R(\theta, \varphi) \exp(iM\psi)$, где функция $F(q_{s\sigma})$ зависит только от $q_{s\sigma}$, а $R(\theta, \varphi)$ является функцией только от θ и φ . Разделение переменных приводит к набору дифференциальных уравнений следующего вида, по одному для каждой частоты колебаний ω_s : (конкретное преобразование показано в приложении 2)

$$\{(\hbar\lambda_s^{1/2}/2) \sum [(p_{s\sigma}^2/\hbar^2) + q_{s\sigma}^2] - E_s\} F(q_{s\sigma}) = 0. \quad (1,1,33)$$

Если частота или является невырожденной, так что для описания движения требуется только один набор координат, и индекс σ принимает только значение 1. Тогда дифференциальное уравнение для линейного гармонического осциллятора

$$\{(\hbar\lambda_s^{1/2}/2) [(p_s^2/\hbar^2) + q_s^2] - E_s\} F(q_s) = 0. \quad (1,1,34)$$

Уравнение (1,1,34) было изучено Шредингером[19], который показал, что подходящим решением $F(q_s)$ будет

$$F(q_s) = N_{v_s} \exp[-(q_s^2/2)] H_{v_s}(q_s), \quad (1,1,35)$$

где H_{v_s} -полином Эрмита $H_{v_s}(q_s) = (-1)^{v_s} \exp(q_s^2) (d^{v_s} \exp(-q_s^2) / dq_s^{v_s})$ и N_{v_s} – коэффициент нормализации, определяемый таким образом, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F_{v_s}(q_s) F_{v_s}(q_s) dq_s = 1.$$

Собственное значение E_{v_s} , найдено как

$$E_{v_s} = (v_s + \frac{1}{2}) \hbar c \omega_s, \quad (1,1,36)$$

и коэффициент нормализации N_{v_s}

$$N_{v_s} = \{(1/\pi)^{1/2} (1/2^{v_s} v_s!)\}^{1/2}. \quad (1,1,37)$$

При проведении расчетов возмущений важно знать матричные элементы определенных функций $f(q_s, p_s)$ от координат q_s и сопряженных моментов p_s , например, q_s^2 , q_s^4 , $q_s^2 p_s^2$, и т.д. Они могут быть получены путем вычисления интегралов $\langle v_s | f(q_s, p_s) | v_s' \rangle = \int F_{v_s}(q_s) f(q_s, p_s) F_{v_s'}(q_s) dq_s$. Однако часто бывает проще построить матричные компоненты такой функции из значения матричных компонентов q_s и p_s , чем определить такие интегралы. Легко проверить предложенным выше способом, что не убывающие матричные компоненты q_s и p_s , следующие соответственно:

$$\begin{aligned} \langle v_s | q_s | v_s - 1 \rangle &= \langle v_s - 1 | q_s | v_s \rangle = (v_s/2)^{1/2}, \\ \langle v_s | p_s | v_s - 1 \rangle &= -\langle v_s - 1 | p_s | v_s \rangle = i\hbar(v_s/2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (1,1,38)$$

Очевидно, что эти компоненты матрицы соответствуют с коммутационными соотношениями для осциллятора $p_s q_s - q_s p_s = -i\hbar$.

Если частота колебаний ω_s , имеет две колебательные координат, связанных с ней, индекс принимает значения значения $\sigma = 1$ и $\sigma = 2$, и уравнение (1,1,33) становится дифференциальным уравнением для двухмерного изотропного осциллятора. Здесь удобно ввести цилиндрически полярные координаты, т.е, пусть $q_{s,1} = r_s \cos \chi_s$, $q_{s,2} = r_s \sin \chi_s$, $p_{s,1} = -i\hbar[\cos \chi_s (\partial/\partial r_s) - (\sin \chi_s / r_s)(\partial/\partial \chi_s)]$ и $p_{s,2} = -i\hbar[\sin \chi_s (\partial/\partial r_s) + (\cos \chi_s / r_s)(\partial/\partial \chi_s)]$, так что что уравнение (1,1,33) превращается в вид: (конкретное преобразование показано в приложении 3)

$$\{(\partial^2/\partial r_s^2) + (1/r_s)(\partial/\partial r_s) + (1/r_s^2)(\partial_s/\partial \chi_s^2) + [(2E/\hbar\lambda_s^{1/2}) - r_s^2]\}F(r_s, \chi_s) = 0. \quad (1,1,39)$$

Уравнение (1,1,39) было первоначально изучено Деннисоном[20], метод которого кратко опишем. Когда функция $F(r_s, \chi_s)$ равна $\exp[-(r_s^2/2)r_s^{l_s}]Z(r_s) \exp(\pm il_s \chi_s)$, уравнение (1,1,39) преобразуется в

$$Z''(r_s) + [((2l_s + 1)/r_s) - 2r_s]Z'(r_s) + 2[(E/\hbar c \omega_s) - (l_s + 1)]Z(r_s) = 0. \quad (1,1,40)$$

Условие, что функция $F(r_s, \chi_s)$ должна быть однозначной, требует, чтобы l_s было целым числом или нулем. Если выбрать новую переменную $\rho_s = r_s^2$ выбирается и вводится в уравнение (1,1,40), она принимает форму дифференциального уравнения для ассоциированного полинома Лагерра:

$$\rho_s G''(\rho_s) + (t_s + 1 - \rho_s)G'(\rho_s) + (\tau - t_s)G(\rho_s) = 0, \quad (1,1,41)$$

где $\tau = (1/2)[(E/\hbar c \omega_s) + l_s - 1] = (1/2)(v_s + l_s)$, v_s являющееся целое число, и где $t_s = l_s$. Нормированная функция $F(r_s, \chi_s)$ может быть, следовательно, выражена как

$$F(r_s, \chi_s) = N_{v_s, l_s} e^{(-\rho_s/2)} \rho_s^{(l_s/2)} L_{\tau_s}^{l_s}(\rho_s) e^{\pm il_s \chi_s}, \quad (1,1,42)$$

где $L_{\tau_s}^{l_s}$ – ассоциированный полином Лагерра. Коэффициент нормализации коэффициент нормировки, равен

$$N_{v_s, l_s} = \sqrt{2} \{[(v_s - l_s)/2]!\}^{1/2} / \{[(v_s + l_s)/2]!\}^{3/2}. \quad (1,1,43)$$

Решение (1,1,42) определяет, что квантовое число l_s , может принимать только значения v_s , $v_s - 2$, ...1, или 0. Энергия E_{v_s} , для двухмерного изотропного осциллятора не зависит от l_s и равна

$$E_{v_s} = (v_s + 1)\hbar c \omega_s. \quad (1,1,44)$$

Эта проблема была изучена несколько более подробно Шагерам[21], который определил матричные компоненты многих функций r_s , которые необходимые для проведения расчетов возмущений. Их значения можно получить непосредственно, обратившись к набору таблиц, приведенных в работе Шагера. С помощью соответствующих коммутационных соотношений

и значений компонентов матрицы, приведенных Шагером для $e^{\pm i\chi_s r_s}$, можно определить также матричные компоненты величин $e^{\pm i\chi_s}(p_{r_s} \pm ip_{\chi_s} r_s)$. Последние грубо соответствуют моментам, сопряженным с $e^{\pm i\chi_s r_s}$. Соответствуя соотношениям (1,1,38) имеем

$$\begin{aligned}
\langle v_s, l_s | e^{-i\chi_s r_s} | v_s - 1, l_s + 1 \rangle &= \langle v_s - 1, l_s + 1 | e^{i\chi_s r_s} | v_s, l_s \rangle = [(1/2)(v_s - l_s)]^{1/2}, \\
\langle v_s, l_s | e^{i\chi_s r_s} | v_s - 1, l_s - 1 \rangle &= \langle v_s - 1, l_s - 1 | e^{-i\chi_s r_s} | v_s, l_s \rangle = -[(1/2)(v_s + l_s)]^{1/2}, \\
\langle v_s, l_s | e^{-i\chi_s}(p_{r_s} - ip_{\chi_s} r_s) | v_s - 1, l_s + 1 \rangle \\
&= -\langle v_s - 1, l_s + 1 | e^{i\chi_s}(p_{r_s} + ip_{\chi_s} r_s) | v_s, l_s \rangle = i\hbar[(1/2)(v_s - l_s)]^{1/2}, \\
\langle v_s, l_s | e^{i\chi_s}(p_{r_s} + ip_{\chi_s} r_s) | v_s - 1, l_s - 1 \rangle \\
&= -\langle v_s - 1, l_s - 1 | e^{-i\chi_s}(p_{r_s} - ip_{\chi_s} r_s) | v_s, l_s \rangle = -i\hbar[(1/2)(v_s + l_s)]^{1/2}.
\end{aligned}$$

При наличии трех координат, необходимых для описания движения с частотой колебаний ω_s , σ принимает значения 1, 2 и 3 и уравнение (1,1,33) становится уравнением Шредингера для трехмерного изотропного осциллятора. Целесообразно заменить координаты $q_{s\sigma}$, на их эквиваленты в сферических полярных координатах; т.е. $q_{s,1} = r_s \sin \theta_s \cos \chi_s$, $q_{s,2} = r_s \sin \theta_s \sin \chi_s$ и $q_{s,3} = r_s \cos \theta_s$. Сопряженными моментами $p_{s\sigma}$ будут следующие операторы: (конкретное преобразование показано в приложении 4)

$$\begin{aligned}
p_{s,1} &= -i\hbar\{\sin \theta_s \cos \chi_s (\partial/\partial r_s) \\
&\quad + (\cos \theta_s \cos \chi_s / r_s)(\partial/\partial \theta_s) - (\sin \chi_s / r_s \sin \theta_s)(\partial/\partial \chi_s)\}, \\
p_{s,2} &= -i\hbar\{\sin \theta_s \sin \chi_s (\partial/\partial r_s) \\
&\quad + (\cos \theta_s \sin \chi_s / r_s)(\partial/\partial \theta_s) + (\cos \chi_s / r_s \sin \theta_s)(\partial/\partial \chi_s)\}, \\
p_{s,3} &= -i\hbar\{\cos \theta_s (\partial/\partial r_s) - (\sin \theta_s / r_s)(\partial/\partial \theta_s)\}.
\end{aligned}$$

Когда эти замены сделаны, уравнение (1,33) принимает форму:

$$\begin{aligned}
\{(\partial^2/\partial r_s^2) + (2/r_s)(\partial/\partial r_s) + (1/r_s^2 \sin \theta_s)[(\partial/\partial \theta_s)(\sin \theta_s \partial/\partial \theta_s) \\
+ (1/\sin \theta_s)(\partial^2/\partial \chi_s^2)] + [(2E_s/\hbar c \omega_s) - r_s^2]\}F(r_s, \theta_s, \chi_s) = 0
\end{aligned} \tag{1,1,45}$$

Это дифференциальное уравнение было исследовано Шаффер[21], который показал, что разделение переменных может быть достигнуто путем принятия следующего выражения $F(r_s, \theta_s, \chi_s)$:

$$F(r_s, \theta_s, \chi_s) = (1/2\pi)^{1/2} R(r_s) \Theta(\theta_s) e^{\pm i m_s \chi_s},$$

где условие однозначности требует, чтобы m_s было целым числом или нулем. Волновое уравнение в θ и уравнение радиальной волны будут иметь следующий вид:

$$\{(1/\sin \theta_s)(\partial/\partial \theta_s)(\sin \theta_s \partial/\partial \theta_s) - (m_s/\sin \theta_s)^2 + k\} \Theta(\theta_s) = 0 \quad (1,1,46)$$

где $0 \leq \theta_s \leq \pi$ и $0 \leq \chi_s \leq 2\pi$ и

$$R'' + (2/r_s)R' + [(2E_s/\hbar c \omega_s) - r_s^2 - l_s(l_s + 1)/r_s^2]R = 0 \quad (1,1,47)$$

где $0 \leq r_s \leq \infty$.

Можно показать, что подходящим решением для уравнения (1,1,46) является соответствующий полином Лежандра $P_{l_s}^{m_s}(\cos \theta_s)$, так что нормированная функция может быть записать

$$\Theta_{l_s, m_s}(\theta_s) = N_{l_s, m_s} \sin^{-m_s} \theta_s [d^{(l_s - m_s)} \sin^{2l_s} \theta_s / (d \cos \theta_s)^{(l_s - m_s)}] \quad (1,1,48)$$

где коэффициент нормирования N_{l_s, m_s} равен

$$N_{l_s, m_s} = (-1)^{l_s} \{(2l_s + 1)[(l_s + m_s)!]/2 \times [(l_s - m_s)!]\}^{1/2} (1/2^{l_s} l_s!) \quad (1,1,49)$$

и где $\Theta_{l_s, -m_s}(\theta_s) = (-1)^{m_s} \Theta_{l_s, m_s}(\theta_s)$. Константа k равна $l_s(l_s + 1)$, где l_s - целое число или нуль, такой, что $l_s \geq m_s \geq 0$. Можно рассматривать l_s , как квантовое число углового момента, связанного с трижды вырожденным колебанием, а m_s , можно считать компонентой этого углового момента, направленной вдоль оси z .

Решение уравнения радиальной волны (1,1,47) облегчается принятием для $R(r_s)$ функции

$$R(r_s) = \exp(-r_s^2/2) r_s^{l_s} Z(r_s),$$

что даёт

$$Z''(r_s) + 2[(l_s + 1)/r_s - r_s]Z'(r_s) + [(2E_s/\hbar c \omega_s) - 2l_s - 3]Z(r_s) = 0 \quad (1,1,50)$$

Если теперь, как и в предыдущем примере, ввести переменную ρ_s для r_s^2 , снова получаем уравнение (1,1,41), где на этот раз $\tau_s = [(E_s/2\hbar c\omega_s) + (l_s/2) - 1/4]$ и $t_s = l_s + 1/2$. Для нормированной радиальной волновой функции $R_{v_s, l_s}(r_s)$, можно тогда написать

$$R_{v_s, l_s}(r_s) = N_{v_s, l_s} e^{(-\rho_s/2)} \rho_s^{(l_s/2)} L_{(v_s+l_s+1)/2}^{(l_s+1/2)}(\rho_s), \quad (1,1,51)$$

где $L_{\tau_s}^{t_s}(\rho_s)$ ассоциированный полином Лагерра и N_{v_s, l_s} - коэффициент нормализации

$$N_{v_s, l_s} = \sqrt{2} \{[(1/2)(v_s - l_s)]!\}^{1/2} / \{[(1/2)(v_s + l_s + 1)]!\}^{3/2} \quad (1,1,52)$$

Как и в случае двухмерного изотропного осциллятора, решение для трехмерного осциллятора предписывает, что квантовое число l_s , может принимать только значения v_s , $v_s - 2$, $v_s - 4 \dots$ или 0. Из определения значения τ_s , которое находится в дифференциальном уравнении Лагерра ясно, что энергия для трехмерного осциллятора равна

$$E_{v_s} = (v_s + \frac{3}{2})\hbar c\omega_s. \quad (1,1,53)$$

Матричные элементы многих функций, необходимых для проведения расчетов возмущений трехмерного осциллятора, были определены Шаффером[21]. Значения их можно получить, обратившись к таблицам в его работе. Здесь, как и в предыдущем случае, можно определить матричные элементы

$$-i\hbar\{(\cos \theta_s \partial/\partial r_s) - (\sin \theta_s / r_s)\partial/\partial \theta_s\}$$

и

$$(-i\hbar)e^{\pm i\chi_s}\{(\sin \theta_s \partial/\partial r_s) + (\cos \theta_s / r_s)(\partial/\partial \theta_s) \pm (i/r_s \sin \theta_s)\partial/\partial \chi_s\}$$

с помощью элементов матрицы $r_s \cos \theta_s$ и $e^{\pm i\chi_s} r_s \sin \theta_s$, рассчитанных Шаггером, и соответствующих коммутационных соотношений. Как и прежде, они в общем случае соответствуют в общем случае соответствуют моментам, сопряженным с $e^{\pm i\chi_s} r_s \sin \theta_s$, и $r_s \cos \theta_s$. В соответствии с соотношениями (1,1,38) имеем

$$< v_s, l_s, m_s | r_s \cos \theta_s | v_s - 1, l_s - 1, m_s >$$

$$\begin{aligned}
& = \langle v_s - 1, l_s - 1, m_s | r_s \cos \theta_s | v_s, l_s, m_s \rangle = - \left[\frac{v_s + l_s + 1}{2} \right]^{1/2} \left[\frac{(l_s - m_s)(l_s + m_s)}{(2l_s - 1)(2l_s + 1)} \right]^{1/2}, \\
& \langle v_s, l_s, m_s | r_s \cos \theta_s | v_s - 1, l_s + 1, m_s \rangle \\
& = \langle v_s - 1, l_s + 1, m_s | r_s \cos \theta_s | v_s, l_s, m_s \rangle = \left[\frac{v_s - l_s}{2} \right]^{1/2} \left[\frac{(l_s - m_s + 1)(l_s + m_s + 1)}{(2l_s + 1)(2l_s + 3)} \right]^{1/2}, \\
& \langle v_s, l_s, m_s | e^{\pm i \chi_s} r_s \sin \theta_s | v_s - 1, l_s - 1, m_s \mp 1 \rangle \\
& = \langle v_s - 1, l_s - 1, m_s \mp 1 | e^{\mp i \chi_s} r_s \sin \theta_s | v_s, l_s, m_s \rangle = \pm \left[\frac{v_s + l_s + 1}{2} \right]^{1/2} \left[\frac{(l_s \pm m_s)(l_s \pm m_s - 1)}{(2l_s - 1)(2l_s + 1)} \right]^{1/2}, \\
& \langle v_s, l_s, m_s | e^{\pm i \chi_s} r_s \sin \theta_s | v_s - 1, l_s + 1, m_s \mp 1 \rangle \\
& = \langle v_s - 1, l_s + 1, m_s \mp 1 | e^{\mp i \chi_s} r_s \sin \theta_s | v_s, l_s, m_s \rangle = \pm \left[\frac{v_s - l_s}{2} \right]^{1/2} \left[\frac{(l_s \mp m_s + 1)(l_s \mp m_s + 2)}{(2l_s + 1)(2l_s + 3)} \right]^{1/2}, \\
& \langle v_s, l_s, m_s | -i\hbar[(\cos \theta_s \partial / \partial r_s) - (\sin \theta_s / r_s) \partial / \partial \theta_s] | v_s - 1, l_s - 1, m_s \rangle \\
& = \langle v_s - 1, l_s - 1, m_s | -i\hbar[(\cos \theta_s \partial / \partial r_s) - (\sin \theta_s / r_s) \partial / \partial \theta_s] | v_s, l_s, m_s \rangle \\
& = -i\hbar \left[\frac{v_s + l_s + 1}{2} \right]^{1/2} \left[\frac{(l_s - m_s)(l_s + m_s)}{(2l_s - 1)(2l_s + 1)} \right]^{1/2}, \\
& \langle v_s, l_s, m_s | -i\hbar[(\cos \theta_s \partial / \partial r_s) - (\sin \theta_s / r_s) \partial / \partial \theta_s] | v_s - 1, l_s + 1, m_s \rangle \\
& = \langle v_s - 1, l_s + 1, m_s | -i\hbar[(\cos \theta_s \partial / \partial r_s) - (\sin \theta_s / r_s) \partial / \partial \theta_s] | v_s, l_s, m_s \rangle \\
& = i\hbar \left[\frac{v_s - l_s}{2} \right]^{1/2} \left[\frac{(l_s - m_s + 1)(l_s + m_s + 1)}{(2l_s + 1)(2l_s + 3)} \right]^{1/2}, \\
& \langle v_s, l_s, m_s | -i\hbar e^{\pm i \chi_s} [(\sin \theta_s \partial / \partial r_s) + (\cos \theta_s / r_s)(\partial / \partial \theta_s) \pm (i / r_s \sin \theta_s) \partial / \partial \chi_s] | v_s - 1, l_s - 1, m_s \\
& \quad \mp 1 \rangle \\
& = \langle v_s - 1, l_s - 1, m_s \\
& \quad \mp 1 | -i\hbar e^{\mp i \chi_s} [(\sin \theta_s \partial / \partial r_s) + (\cos \theta_s / r_s)(\partial / \partial \theta_s) \mp (i / r_s \sin \theta_s) \partial / \partial \chi_s] | v_s, l_s, m_s \rangle \\
& = \pm i\hbar \left[\frac{v_s + l_s + 1}{2} \right]^{1/2} \left[\frac{(l_s \pm m_s)(l_s \pm m_s - 1)}{(2l_s - 1)(2l_s + 1)} \right]^{1/2}, \\
& \langle v_s, l_s, m_s | -i\hbar e^{\pm i \chi_s} [(\sin \theta_s \partial / \partial r_s) + (\cos \theta_s / r_s)(\partial / \partial \theta_s) \pm (i / r_s \sin \theta_s) \partial / \partial \chi_s] | v_s - 1, l_s + 1, m_s \\
& \quad \mp 1 \rangle \\
& = -\langle v_s - 1, l_s + 1, m_s \\
& \quad \mp 1 | -i\hbar e^{\mp i \chi_s} [(\sin \theta_s \partial / \partial r_s) + (\cos \theta_s / r_s)(\partial / \partial \theta_s) \mp (i / r_s \sin \theta_s) \partial / \partial \chi_s] | v_s, l_s, m_s \rangle \\
& = \pm i\hbar \left[\frac{v_s - l_s}{2} \right]^{1/2} \left[\frac{(l_s \mp m_s + 1)(l_s \mp m_s + 2)}{(2l_s + 1)(2l_s + 3)} \right]^{1/2}.
\end{aligned}$$

(1,1,54)

1.2 МЕТОД ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Известно, что в классической механике только очень небольшое количество задач для физических системах, которые могут быть строго решены. Аналогично, в квантовой механике также только несколько типов уравнений движения могут быть получены строго численно. Например,

движение частицы в одномерной потенциальной яме с бесконечными стенками, задача о собственных значениях гармонического осциллятора, задача о собственных значениях атома водорода и так далее. Для немного более сложных атомов (например, атомы гелия) или молекул (молекулы водорода) их уравнения движения получены только путём приближения. Следовательно, метод приближения занимают очень важное место в квантовой механике.

Из всех методов приближения наиболее важным и широко используемым типом является метод теории возмущения. Этот метод был впервые предложен Шрёдингером в 1926 году. Основная идея данного метода заключается в том, что исходный гамильтониан рассматриваемой системы состоит из двух частей-основной части и части возмущения, как представлен в следующем виде

$$\hat{H}(a) = \hat{H}_0(a) + \hat{W}(a) \quad (1,2,1)$$

Здесь $\hat{H}_0(a)$ -это оператор Гамильтона, решения уравнения Шрёдингера с которым известны, а $\hat{W}(a)$ -малый оператор возмущений(«малый» в смысле малости вкладов от $\hat{W}(a)$ в рассчитываемые величины по сравнению с вкладами от $\hat{H}_0(a)$). Символом a обозначается совокупность переменных, от которых зависит оператор H . Важно при этом, что и $\hat{H}_0$ и $\hat{W}$ зависят от одних и тех же переменных a .

Перед подстановкой Гамильтона H в стационарное уравнение Шрёдингера, вводится степень малости λ . Она является параметром какого-то взаимодействия и очень малая ($|\lambda| \ll 1$).

$$\hat{W} = \lambda \hat{w} \quad (1,2,2)$$

Далее, разложим собственную функцию Ψ_k и собственное значение энергии E_k в ряд по степени малости λ .

$$(H_0 + h)\Psi = E\Psi \quad (1,2,3)$$

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \lambda \varphi_k^{(1)} + \lambda^2 \varphi_k^{(2)} + \lambda^3 \varphi_k^{(3)} + \dots + \lambda^n \varphi_k^{(n)} + \dots \quad (1,2,4)$$

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda \varepsilon_k^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon_k^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon_k^{(3)} + \dots + \lambda^n \varepsilon_k^{(n)} + \dots \quad (1,2,5)$$

где, $\Psi_k^{(0)}, E_k^{(0)}$ -соответственно собственная функция и собственное значение энергии при отсутствии возмущения, то есть $H_0 \Psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)}$.

Подставя уравнения (1,2,4) и (1,2,5) в (1,2,3) и сравня каждый член между собой по степени малости, получим поправки волновой функции и энергии до второго порядка в случае невырождения

$$\Psi_k \approx \Psi_k^{(0)} + \sum_{n \neq k} \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \Psi_n^{(0)} - \frac{1}{2} \sum_{n \neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \Psi_k^{(0)} + \sum_{m \neq k} \left[\sum_{n \neq k} \frac{W_{nk} W_{mn}}{(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})} - \frac{W_{kk} W_{mk}}{(E_k^{(0)} - E_m^{(0)})^2} \right] \Psi_m^{(0)} \quad (1,2,6)$$

$$E_k \approx E_k^{(0)} + W_{kk} + \sum_{n \neq k} \frac{W_{nk} W_{kn}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (1,2,7)$$

где, $W_{nk} = \langle n | \hat{W} | k \rangle$ -матричные элементы.

Далее, аналогично получим поправку энергии третьего порядка:

$$E_k^{(3)} = \sum_{n, l \neq k} \frac{W_{kn} W_{nl} W_{lk}}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})(E_k^{(0)} - E_l^{(0)})} - W_{kk} \sum_{n \neq k} \frac{|W_{nk}|^2}{(E_k^{(0)} - E_n^{(0)})^2} \quad (1,2,8)$$

Из уравнения (1,60) видно, что только при соблюдении условия:

$$\left| \frac{W_{nk}}{E_k^{(0)} - E_n^{(0)}} \right| \ll 1 \quad (1,2,9)$$

уравнения (1,2,4) и (1,2,5), скорее всего, сойдутся. Следовательно, формула (1,2,9) является условием, к которому применяется метод возмущений.

Что касается атомов водорода, то даже если эффект внешнего поля мал, расстояние между энергетическими уровнями обратно пропорционально квадрату главного квантового числа n , так что в высших возбужденных состояниях расстояние между энергетическими уровнями слишком мало, чтобы уравнение (1,2,9) было выполнено. То есть, метод возмущений дает более удовлетворительное приближение только при низких возбужденных состояниях.

1.3 АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Как мы все знаем, молекулы представляют собой многотельные системы, состоящие из электронов и атомных ядер. Движение молекул сложное, но не беспорядочное. Самая большая особенность этой системы заключается в том, что масса электрона намного меньше массы ядра, всего одна десятитысячная или менее. Другими словами, электроны движутся со скоростью, которая в десятки миллионов раз быстрее, чем скорость, с которой движется атомное ядро. В то время как ядро движется лишь немного, электроны уже движутся в молекуле в течение десятков миллионов циклов. Таким образом, можно предположить, что, когда молекулы находятся в различных конструкциях в результате движения ядра, состояние движения электронов всегда может идти в ногу с изменениями в движении ядра. То есть, когда ядро находится в движении, электроны всегда могут мгновенно отрегулировать свое движение, чтобы удовлетворить требования ядра для его состояния движения в любое мгновенное время.[22] Естественно, мы можем разделить движение молекул на движение электронов и движение ядер.

Далее, движение ядер также можно разделить на колебательное движение при периодическом изменении взаимного расстояния между ядрами и вращательное движение молекулы в целом вокруг определенной оси.[22] Следовательно, гамильтониан ядер представляет собой колебательно-вращательный гамильтониан.

При анализе состояния молекул с помощью квантовой механики необходимо получить волновую функцию системы путём решения уравнения Шрёдингера или других подобных дифференциальных уравнений в частных производных. Этот процесс часто бывает трудным и даже невозможным из-за того, что в системе слишком много степеней свободы. Аналогичным образом, получение колебательно-вращательного гамильтониана также очень сложно. В этом случае, для упрощения задачи обычно используется адиабатическое приближение, т. е. приближение Борна-Оппенгеймера.

Адиабатическое приближение является широко используемым методом приближения для решения квантово-механических уравнений для систем, содержащих электроны и атомные ядра.

Согласно приближению Борна-Оппенгеймера, учитывая, что масса ядра намного больше электрона, обычно на 3-4 порядка больше, поэтому при том же взаимодействии электрон будет двигаться гораздо быстрее ядра, результатом этой разницы в скорости является то, что электрон как бы движется в потенциальном поле, состоящем из стационарного ядра в каждый момент, и ядро не может чувствовать конкретное положение электрона, а может быть подвержен только средней силе воздействия электрона. Таким образом, может быть реализовано приближенное разделение координат ядра и электронных координат, а сложный процесс получения волновой функции всей системы может быть разложен на два относительно простых процесса: получение волновой функции электронов и получение волновой функции ядер.[24]

Далее, детально рассмотрим процесс приближения. Предположим, что молекула состоит из атомных ядер с массой M_A и электронов с массой m_e . Совокупность координат всех электронов относительно центра инерции всей системы обозначается буквой r , а совокупность координат ядер обозначается буквой R . Тогда оператор Гамильтона имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + \hat{V}_{AB}(R) + \hat{V}_{Aa}(r, R) + \hat{V}_{ab}(r) \quad (1,3,1)$$

где $\hat{T}_R = -\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$ -оператор кинетической энергии ядер, $\hat{T}_r = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_a \nabla_a^2$ -оператор кинетической энергии электронов, $\hat{V}_{Aa}(r, R)$ -оператор потенциальной энергии взаимодействия между электронами и ядрами, $\hat{V}_{AB}(R)$ -оператор потенциальной энергии взаимодействия между ядрами, $\hat{V}_{ab}(r)$ -оператор потенциальной энергии взаимодействия между электронами, A и B - это индексы ядер, a и b -это индексы электронов.

Согласно адиабатическому приближению , оператор кинетической энергии ядер $\hat{T}_R$ можно рассматривать как малое возмущение. Тогда оператор Гамильтона системы можно записать в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{T}_R \quad (1,3,2)$$

где $\hat{H}_0 = \hat{T}_r + \hat{V}_{AB}(R) + \hat{V}_{Aa}(r, R) + \hat{V}_{ab}(r) = \hat{H}_e$ [23]

Поскольку изменение относительного положения ядер приводит к изменению состояния движения электронов, что в свою очередь влияет на энергию электронов , потенциальная энергия взаимодействия $\hat{V}_{AB}(R)$ между ядрами включается в качестве константы в операторе Гамильтона электронов $\hat{H}_e$.[26] Таким образом, гамильтониан электрона содержит оператор кинетической энергии электронов $\hat{T}_r$, оператор потенциальной энергии взаимодействия между электронами $\hat{V}_{ab}(r)$, оператор потенциальной энергии взаимодействия между электронами и ядрами $\hat{V}_{Aa}(r, R)$ и оператор потенциальной энергии взаимодействия между ядрами $\hat{V}_{AB}(R)$, т. е. $\hat{H}_0 = \hat{H}_e$.

Уравнение Шрёдингера для стационарного состояния электрона:

$$\hat{H}_e \varphi_n(r, R) = \varepsilon_n(R) \varphi_n(r, R) \quad (1,3,3)$$

Индексом n обозначается конкретное стационарное состояние электронов. $\varphi_n(r, R)$ является собственной функцией оператора Гамильтона электронов или оператора адиабатического приближения. $\varepsilon_n(R)$ -это энергетический уровень электронов. Энергия $\varepsilon_n(R)$ и функция $\varphi_n(r, R)$ характеризуют состояние движения электронов при фиксированном значении координат R или при бесконечно медленном изменении R . Иными словами, энергия $\varepsilon_n(R)$ и функция $\varphi_n(r, R)$ зависят от координат ядер R как от параметров.[23]

Далее, рассмотрим уравнение Шрёдингера для стационарного состояния целой системы с полным оператором Гамильтона $\hat{H}$:

$$\hat{H} \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (1,3,4)$$

Предположим, мы уже знаем собственную функцию $\varphi_n(r, R)$ оператора Гамильтона электронов. Согласно основным постулатам квантовой

механики, можно использовать функцию $\varphi_n(r, R)$ в качестве совершенной базы для разложения волновой функции $\Psi(r, R)$.

Тогда, запишем в виде:

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Phi_n(R) \varphi_n(r, R) \quad (1,3,5)$$

Подставим (1,3,5) в (1,3,4) после умножения на $\varphi_m^*(r, R)$ и интегрирования по координатам электронов и получим уравнение (1,3,6):

$$\int \varphi_m^* \hat{T}_R \sum_n \Phi_n \varphi_n dr + \int \varphi_m^* \hat{H}_0 \sum_n \Phi_n \varphi_n dr - \int \varphi_m^* E \sum_n \Phi_n \varphi_n dr = 0 \quad (1,3,6)$$

Отметим, что

$$\begin{aligned} \hat{T}_R \sum_n \Phi_n \varphi_n &= - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \sum_n \Phi_n \varphi_n = - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A \cdot \nabla_A \sum_n \Phi_n \varphi_n \\ &= - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A \cdot \sum_n (\varphi_n \nabla_A \Phi_n + \Phi_n \nabla_A \varphi_n) \\ &= - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_n [\varphi_n \nabla_A^2 \Phi_n + 2(\nabla_A \Phi_n) \cdot (\nabla_A \varphi_n) + \Phi_n \nabla_A^2 \varphi_n] \\ \int \varphi_m^* \varphi_n dr &= \delta_{mn} \end{aligned}$$

Тогда,

$$\begin{aligned} \hat{T}_R \Phi_m + \varepsilon_m \Phi_m - \sum_A \frac{\hbar^2}{M_A} \sum_n \int \varphi_m^* (\nabla_A \Phi_n) \cdot (\nabla_A \varphi_n) dr - \\ \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \sum_n \int \varphi_m^* \nabla_A^2 \varphi_n dr \Phi_n = E \Phi_m \end{aligned} \quad (1,3,7)$$

Согласно приближению Борна-Оппенгеймера, имеем

$$(\nabla_A \Phi_n) \cdot (\nabla_A \varphi_n) = 0, \nabla_A^2 \varphi_n = 0.$$

Уравнение (1,3,7) упрощено до уравнения (1,3,8)

$$(\hat{T}_R + \varepsilon_m(R)) \Phi_{mv}(R) = E_{mv} \Phi_{mv}(R) \quad (1,3,8)$$

Индекс m определяет состояние электронов, а индекс v – состояние ядер. Уравнение (1,3,8) похоже на уравнение (1,3,3), но уравнение (1,3,8) является уравнением Шрёдингера для стационарного состояния ядер.

Очевидно, что с помощью адиабатического приближения мы полностью отделяем движение ядра от движения электронов. Затем можно записать волновую функцию целой системы в следующем виде:

$$\Psi_{mv}(r, R) = \Phi_{mv}(R)\varphi_m(r, R) \quad (1,3,9)$$

Функция $\Phi_{mv}(R)$ представляет собой собственную функцию оператора Гамильтона ядер $\hat{H}_N$. [22] Согласно уравнению (1,3,8), $(\hat{T}_R + \varepsilon_m(R))$ является оператором Гамильтона ядер $\hat{H}_N$, т. е. колебательно-вращательным оператором Гамильтона.

Далее, рассмотрим конкретную форму оператора Гамильтона молекулы

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_a \nabla_a^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{Aa} \frac{Z_A}{r_{Aa}} e^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} e^2 + \sum_{a>b} \frac{e^2}{r_{ab}} \quad (1,3,10)$$

Подставим (1,3,10) и (1,3,9) в (1,3,4) и получим

$$\begin{aligned} \hat{H} \Phi_{mv} \varphi_m = & -\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \Phi_{mv} \varphi_m + \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_a \nabla_a^2 - \sum_{Aa} \frac{Z_A}{r_{Aa}} e^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} e^2 \right. \\ & \left. + \sum_{a>b} \frac{e^2}{r_{ab}} \right) \Phi_{mv} \varphi_m = E \Phi_{mv} \varphi_m \end{aligned} \quad (1,3,11)$$

Из приведенного выше анализа можно получить

$$\begin{aligned} \left(-\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_m(R) \right) \Phi_{mv}(R) &= (\hat{T}_R + \varepsilon_m(R)) \Phi_{mv}(R) \\ &= \hat{H}_N \Phi_{mv}(R) \end{aligned} \quad (1,3,12)$$

$\hat{H}_N$ представляет собой колебательно-вращательный оператор Гамильтона. [26]

Адиабатическое приближение широко используется в исследованиях молекулярной структуры, физике конденсированного состояния, квантовой химии, динамике химических реакций и других областях, поскольку оно очень точно в большинстве случаев и значительно снижает сложность квантово-механической обработки.

Но существует достаточное условие для применимости адиабатического приближения: $\hbar \omega_\sigma \ll |\varepsilon_m - \varepsilon_n|$ (Частоты колебаний ядер ω_σ гораздо меньше частот, которые соответствуют электронным состояниям). [23] То есть адиабатическое приближение справедливо только в том случае, если энергия

электронного состояния достаточно отделена от других электронных состояний. Когда электронные состояния пересекаются или приближаются, приближение Борна-Оппенгеймера терпит неудачу.

2. ОСНОВЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛЫ XY_4 , СИММЕТРИИ T_d

2.1 ОПИСАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ

В общем случае колебательные энергии любой многоатомной молекулы могут быть получены в результате диагонализации матрицы $H_{vib.}$ чьи недиагональные элементы $H_{\tilde{v}v}(\tilde{v} \neq v)$ описывают соответствующие резонансные взаимодействия, а диагональные элементы H_{vv} можно записать в виде суммы двух членов:

$$H_{vv}^{n\Gamma} \equiv H_{(v_1..v_{i..},n\Gamma)(v_1..v_{i..},n\Gamma)} = E_v + W(v_1..v_{i..},n\Gamma). \quad (2,1,1)$$

Первые слагаемые E_v в диагональных элементах H_{vv} представляют собой невозмущенные колебательные энергии конкретных колебательных состояний $(v_1..v_{i..})$ в ангармоническом приближении (подробно см., *e.g.*, [5]):

$$\begin{aligned} E_v = & \sum_i \omega_i(v_i + \frac{d_i}{2}) + \sum_{i,j \geq i} x_{ij}(v_i + \frac{d_i}{2})(v_j + \frac{d_j}{2}) \\ & + \sum_{i,j \geq i, k \geq j} y_{ijk}(v_i + \frac{d_i}{2})(v_j + \frac{d_j}{2})(v_k + \frac{d_k}{2}) + \dots \end{aligned} \quad (2,1,2)$$

Индексы i, j и k нумеруют колебательные моды молекулы; ω_i , x_{ij} , и y_{ijk} — частоты гармоник и коэффициенты ангармоники соответственно; $d_i = 1$ для невырожденных ($i = 1$), $d_i = 2$ для дважды вырожденных ($i = 2$) и $d_i = 3$ для трижды вырожденных ($i = 3$ или 4) колебаний. В этом случае, как правило, конкретное колебательное состояние $(v_1..v_{i..})$ состоит из нескольких подсостояний различной симметрии Γ ($\Gamma = A_1, A_2, E, F_1$ или F_2), но E_v энергии всех из них равны между собой и не зависят от Γ -симметрии (индекс n различает возможные состояния одной и той же симметрии).

Второй член в уравнении (2,1,1), $W(v_1..v_{i..}, n\Gamma)$, просто зависит от симметрии Γ и описывает расщепление основного энергетического уровня,

уравнение (2,1,2), вызванное наличием дважды и/или трижды вырожденных колебаний в молекуле. Важно, что для асимметричных и симметричных волчков член $W(v_1..v_i.., n\Gamma)$ может быть выражен в аналитической форме как функция некоторых спектроскопических параметров и колебательных квантовых чисел. В то же время для молекул высокой симметрии (в частности, для молекул $XY_4 (T_d)$) до настоящего времени вклады $W(v_1..v_i.., n\Gamma)$ определяются только численно в результате оцифровки соответствующих матриц. Более того, в общем случае элементы этих матрицы представлены только в численном виде. Единственным исключением являются низшие колебательные состояния (состояния, принадлежащие полиадам $N \leq 2$), для которых тетраэдрические подуровневые структуры были описаны в аналитической форме в работе Хекта, [5]. Для аналитического описания состояний, принадлежащих высшим полиадам, необходимо решить три задачи:

- 1) построить операторы в симметризованной форме, отвечающие за колебательные тетраэдрические расщепления;
- (2) построить симметризованные колебательные функции состояний, которые хотелось бы рассмотреть, и
- 3) использовать такие операторы и волновые функции для построения гамильтоновой матрицы, элементами которой в данном случае будут аналитические функции набора тетраэдрических спектроскопических параметров.

2.2 ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ И РЕЗОНАНСНЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАТОРЫ В СИММЕТРИЗОВАННОЙ ФОРМЕ

Тетраэдрические колебательные операторы. Мы не будем проводить здесь специальный поиск колебательных операторов, отвечающих за колебательные тетраэдрические расщепления $W(v_1..v_i.., n\Gamma)$ в молекулах XY_4 (симметрия T_d), а отметим только те десять различных спектроскопических параметров, которые представлены в $W(v_1..v_i.., n\Gamma)$ можно упомянуть в связи

с проблемой. Это $G_{22}, G_{33}, G_{44}, G_{34}, T_{23}, T_{24}, T_{33}, T_{44}, T_{34}$ и S_{34} (подробнее см. [5]). В этом случае, если следовать схеме Хекта, см. [5], то нетрудно показать, что десять колебательных операторов, соответствующих этим тетраэдрическим параметрам, есть не что иное, как:

$$\hat{H}_{22} = d_{2222}(Q_{2_1}^2 + Q_{2_2}^2)^2 + V_3; \quad (2,2,1)$$

$$\hat{H}_{ii}^g = B\zeta_i^2 \sum_{jk} \epsilon_{ijk} (Q_j P_k - Q_k P_j)^2 + d_{iiii_s} (Q_{ix}^2 + Q_{iy}^2 + Q_{iz}^2)^2 + V_3 \quad (2,2,2)$$

где $i = 3$ или 4 , B — равновесная постоянная вращения, ζ_{2i} — коэффициенты Кориолиса, ϵ_{ijk} в уравнении (2,2,2) — полностью антисимметричный тензор;

$$\hat{H}_{34}^g = \frac{B}{2} \zeta_{34}^2 + 2B\zeta_3\zeta_4 + V_3; \quad (2,2,3)$$

$$\hat{H}_{2i} = d_{22ii_t} [Q_{2_1} Q_{2_2} (Q_{ix}^2 - Q_{iy}^2) + (Q_{2_1}^2 - Q_{2_2}^2) (Q_{ix}^2 + Q_{iy}^2 - 2Q_{iz}^2)/2\sqrt{3}] + V_3, \quad (2,2,4)$$

где снова $i = 3$ или 4 ;

$$\hat{H}_{ii}^t = d_{iiii_t} (Q_{ix}^4 + Q_{iy}^4 + Q_{iz}^4 - 3Q_{ix}^2 Q_{iy}^2 - 3Q_{ix}^2 Q_{iz}^2 - 3Q_{iy}^2 Q_{iz}^2) + V_3; \quad (2,2,5)$$

$i = 3, 4$;

$$\begin{aligned} \hat{H}_{34}^t = & d_{3344_t} [3Q_{3x}^2 Q_{4x}^2 + 3Q_{3y}^2 Q_{4y}^2 + 3Q_{3z}^2 Q_{4z}^2 \\ & - (Q_{3x}^2 + Q_{3y}^2 + Q_{3z}^2)(Q_{4x}^2 + Q_{4y}^2 + Q_{4z}^2) \\ & - 4Q_{3x} Q_{3y} Q_{4x} Q_{4y} - 4Q_{3x} Q_{3z} Q_{4x} Q_{4z} - 4Q_{3y} Q_{3z} Q_{4y} Q_{4z}] + V_3; \end{aligned} \quad (2,2,6)$$

и

$$\begin{aligned} \hat{H}_{34}^s = & d_{3344_{sb}} [(Q_{3x} Q_{4x} + Q_{3y} Q_{4y} + Q_{3z} Q_{4z})^2 \\ & - \frac{1}{3} (Q_{3x}^2 + Q_{3y}^2 + Q_{3z}^2)(Q_{4x}^2 + Q_{4y}^2 + Q_{4z}^2)] + V_3. \end{aligned} \quad (2,2,7)$$

Обозначения d -параметров в уравнениях (2,2,1)–(2,2,7) соответствуют обозначениям работы [5], а V_3 обозначает кубичную часть внутримолекулярной потенциальной функции V :

$$V \equiv V_3 + V_4 = \sum_{ijk} c_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \sum_{ijkl} d_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \quad (2,2,8)$$

Операторы (2,2,3)–(2,2,9) можно использовать и для определения спектроскопических параметров в виде аналитических функций параметров B , ζ , ω , c , d колебательного гамильтониана. Воспроизводится из Ref. [5].

Резонансные колебательные операторы. Как показано в анализе, проведенном в [11]. В работе [15] для молекул XY_4 (T_d) следует учитывать как минимум два типа сильных колебательно-резонансных взаимодействий.

А именно:

(1) взаимодействие Дарлинга–Деннисона между состояниями $|v_1; v_2 l_2; v_3 l_3, v_4 l_4; n \gamma \sigma\rangle$ и $|v_1 \pm 2; v_2 l_2; v_3 \mp 2 l_3, v_4 l_4; n' \gamma \sigma\rangle$ (n' может отличаться от n),

и

(2) взаимодействия фермиевского типа между состояниями $|v_1; v_2 l_2; v_3 l_3, v_4 l_4; n \gamma \sigma\rangle$ и $|v_1 \pm 1; v_2 l_2; v_3 \mp 1 l_3 \mp 1 (\mp 3), v_4 l_4; n' \gamma \sigma\rangle$. Соответствующие операторы имеют следующий вид:

$$\hat{H}_{DD} = d_{1133} Q_1^2 (Q_{3x}^2 + Q_{3y}^2 + Q_{3z}^2) + V_3; \quad (2,2,9)$$

и

$$\hat{H}_F = d_{1333} Q_1 Q_{3x} Q_{3y} Q_{3z} + V_3, \quad (2,2,10)$$

соответственно.

2.3 СИММЕТРИЗОВАННЫЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ

Симметризованные колебательные волновые функции (как следует из теории неприводимых тензорных множеств (см., например, [3]), молекулы CH_4 (T_d -симметрия) могут быть представлены в следующем виде:

$$\begin{aligned} &|v_1; v_2 l_2 \gamma_2; v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \gamma_{34}; n \gamma \sigma > \\ &= |v_1 > (|v_2 l_2 \gamma_2 > \otimes |v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \gamma_{34} >)_{\sigma}^{n \gamma}. \end{aligned} \quad (2,3,1)$$

Здесь $|v_1\rangle$ — элементарные невырожденные колебательные функции (см., *e. g.*, [7]). $|v_2 l_2 \gamma_2 \sigma_2\rangle$ являются симметризованными функциями дважды вырожденного гармонического осциллятора. Знак $\otimes$ обозначает тензорное произведение; γ и σ — индексы соответствующего неприводимого

представления группы симметрии T_d и ее прямой соответственно; и третья волновая функция, $|v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \gamma_{34} \sigma_{34}\rangle$, в уравнении. (2,3,1) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} |v_3 l_3, v_4 l_4, l n_l \gamma_{34} \sigma_{34}\rangle &= \sum_m^l {}^l G_{n_l \gamma_{34} \sigma_{34}}^m \sum_{|l_3 - l_4| \leq l \leq l_3 + l_4} (|v_3 l_3 \rangle \otimes |v_4 l_4 \rangle)_m^l \\ &= \sum_m^l {}^l G_{n_l \gamma_{34} \sigma_{34}}^m \sum_{|l_3 - l_4| \leq l \leq l_3 + l_4} C_{l_3 m_3 l_4 m_4}^{lm} \times |v_3 l_3 m_3 \rangle \otimes |v_4 l_4 m_4 \rangle. \end{aligned} \quad (2,3,2)$$

Функции $|v_3 l_3 m_3\rangle$ и $|v_4 l_4 m_4\rangle$ в уравнении (2,3,2) – элементарные колебательные функции трижды вырожденных гармонических осцилляторов, [7]; коэффициенты $C_{l_3 m_3 l_4 m_4}^{lm}$ — известные коэффициенты Клебша–Гордана (см., е. г., [28]); а коэффициенты ${}^l G_{n_l \gamma_{34} \sigma_{34}}^m$ являются элементами так называемой G -матрицы, обеспечивающей приведение неприводимых представлений $D^{(Jg)}$ группы симметрии $O(3)$ к неприводимым представлениям Γ ($\Gamma = A_1, A_2, E, F_1$ или F_2) группы T_d (в данной статье мы будем говорить только о редукции неприводимых представлений $D^{(Jg)}$ группы $O(3)$, имея в виду, что результат редукции представлений $D^{(Ju)}$ этой группы приводит к замене $A_1 \Leftrightarrow A_2$ и $F_1 \Leftrightarrow F_2$ в соответствующих формулах, определяющих сведение неприводимых представлений $D^{(Jg)}$ к неприводимым представлениям D^Γ группы T_d , поэтому верхний индекс g или Jg далее будем опускать). Все величины, обеспечивающие построение симметризованных колебательных волновых функций, известны в аналитической форме.

2.4 ЭЛЕМЕНТЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ G -МАТРИЦЫ

Аналитическое представление элементов G -матрицы можно найти из следующего рассмотрения. Известно (смотри [28]) что $2J+1$ вращательная функция $|Jk\rangle$ (с фиксированным J и $-J \leq k \leq J$) преобразуются в соответствии с неприводимым представлением $D^{(J)}$. Представим функции $|Jn\Gamma\sigma\rangle$, которые

преобразуются в соответствии с неприводимым представлением Γ группы симметрии T_d . В этом случае, если записать следующие соотношения:

$$|Jn\Gamma\sigma\rangle = \sum_{k=-J}^J {}^J G_{n\Gamma\sigma}^k |Jk\rangle, \quad (2,4,1)$$

тогда ясно, что значения ${}^J G_{n\Gamma\sigma}^k$ есть не что иное, как только что упомянутые G -матричные элементы. В соответствии с определением для функций $|Jk\rangle$ должны выполняться следующие соотношения:

$$R|Jk\rangle = \sum_{\tilde{k}=-J}^J D_{k\tilde{k}}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma) |\tilde{k}\rangle, \quad (2,4,2)$$

$$D_{k\tilde{k}}^{(J)} = \exp(-ik\alpha) d_{k\tilde{k}}^{(J)} \exp(-i\tilde{k}\gamma). \quad (2,4,3)$$

где $D_{k\tilde{k}}^{(J)}$ — D -функции Вигнера, (смотри [28]):

В уравнениях (2,4,2) и (2,4,3), $\mathbf{R}$ обозначает любую операцию вращения из группы $O(3)$; $d_{k\tilde{k}}^{(J)}$ — вещественные функции, которые просто выражаются через ортогональный многочлен Якоби или гипергеометрические функции, [29]; α, β, γ — углы Эйлера, [28]. Значения углов α, β, γ для операций из группы симметрии T_d можно найти, например, в [16]. С другой стороны, функции $|Jn\Gamma\sigma\rangle$, являющиеся функциями, преобразуемыми в соответствии с неприводимыми представлениями группы T_d , должны удовлетворять следующим соотношениям:

$$R|Jn\Gamma\sigma\rangle = \sum_{\tilde{\sigma}} D_{\sigma\tilde{\sigma}}^{(\Gamma)} |Jn\Gamma\tilde{\sigma}\rangle. \quad (2,4,4)$$

Здесь $D_{\sigma\tilde{\sigma}}^{(\Gamma)}$ — матрицы неприводимого представления Γ группы T_d ; операторы $\mathbf{R}$ соответствуют разным операциям из группы T_d . Из (2,4,1)–(2,4,4) можно получить следующий набор соотношений:

$$\sum_{kk'} {}^J G_{n\Gamma\sigma}^k D_{kk'}^{(J)}(\alpha\beta\gamma) |Jk'\rangle = \sum_{\sigma} D_{\sigma\sigma'}^{(\Gamma)}(\mathbf{R}) \sum_{k'} {}^J G_{n\Gamma\sigma}^{k'} |Jk'\rangle, \quad (2,4,5)$$

которые можно рассматривать как уравнения для определения значений ${}^J G_{n\Gamma\sigma}^k$. Решение системы уравнений. (3,1,5) можно найти в следующем виде:

$$\begin{aligned} {}^J G_{pF\lambda x}^k &= (-1)^{\lambda+1} \frac{\exp(i\phi_J) (1 - (-1)^J \delta_{p0})}{2\sqrt{2}} \frac{1}{(1 + \delta_{p0})^{3/2}} \\ &\times [1 - (-1)^{\lambda+p/2}] [1 - (-1)^k] d_{pk}^{(J)}(\pi/2), \end{aligned} \quad (2,4,6)$$

$$^J G_{pF\lambda\gamma}^k = \frac{\exp(i\phi_J)}{2\sqrt{2}} \frac{(1 - (-1)^J \delta_{p0})}{(1 + \delta_{p0})^{3/2}} \times [1 - (-1)^{\lambda+p/2}] (-i)^m [1 - (-1)^k] d_{pk}^{(J)}(\pi/2), \quad (2,4,7)$$

$$^J G_{pF\lambda z}^k = \frac{\exp(i\phi_J)}{2\sqrt{2}} \frac{(1 - (-1)^J \delta_{p0})}{(1 + \delta_{p0})^{3/2}} [1 - (-1)^{\lambda+p/2}] [\delta_{pk} - (-1)^J \delta_{-pk}], \quad (2,4,8)$$

$$^J G_{pA\lambda}^k = \sum_{n=L}^p \alpha_{pn}^{JA\lambda} \frac{\exp(i\chi_J)}{2\sqrt{6}} [1 - (-1)^{\lambda+n/2}] \times \{[1 + (-1)^k] [1 - (-1)^{\lambda+k/2}] d_{nk}^{(J)}(\pi/2) - (-1)^\lambda \delta_{nk} - (-1)^{\lambda+J} \delta_{-nk}\}, \quad (2,4,9)$$

$$^J G_{pE\lambda}^k = -(-1)^\lambda \sum_{n=L}^p \alpha_{pn}^{JE} \left(\frac{\exp(i\chi_J)}{4(1 + 2\delta_{\lambda 1})} \right)^{1/2} [1 + (-1)^{n/2}] \times \{[1 + (-1)^k] [1 - (-1)^{\lambda+k/2}] d_{nk}^{(J)}(\pi/2) - 2\delta_{\lambda 1} [\delta_{nk} + (-1)^J \delta_{-nk}]\}. \quad (2,4,10)$$

В уравнениях (2,4,6)–(2,4,10), $\lambda = 1, 2$; Фазы $\exp(i\phi_J)$ и $\exp(i\chi_J)$ выбираются так, чтобы $\exp(i\phi_J) = -i\exp(i\chi_J) = 1$ для нечетного J и $\exp(i\phi_J) = i\exp(i\chi_J) = i$ для даже J . Величины $d_{nk}^{(J)}(\pi/2)$ известны из теории углового момента. [28]:

$$d_{nk}^{(J)}(\pi/2) = (-1)^{n+k} \frac{1}{2^J} \left(\frac{(J+n)!(J-n)!}{(J+k)!(J-k)!} \right)^{1/2} \sum_r (-1)^r \binom{J+k}{r} \binom{J-k}{r+n-k}. \quad (2,4,11)$$

и коэффициенты $\alpha_{pn}^{J\Gamma}$ ($\Gamma = A_1, A_2, E$), уравнения. (2,4,9)–(2,4,10), можно получить из следующих рекуррентных соотношений:

$$\begin{aligned} (\alpha_{pp}^{J\Gamma})^{1/2} &= 1 + \delta_{p0} (-1)^J + [4(-1)^\Gamma - 6\delta_{\Gamma E}] d_{pp}^{(J)}(\pi/2) \\ &- \sum_{l=L}^{p-4} \sum_{i \leq l (j \leq l)} \alpha_{li}^{J\Gamma} \alpha_{lj}^{J\Gamma} [4(-1)^\Gamma - 6\delta_{\Gamma E}]^2 d_{pi}^{(J)}(\pi/2) d_{pj}^{(J)}(\pi/2), \end{aligned} \quad (2,4,12)$$

$$\alpha_{pn}^{J\Gamma} = -\alpha_{pp}^{J\Gamma} \sum_{i \geq n}^{p-4} \sum_{j \leq i} \alpha_{ij}^{J\Gamma} \alpha_{in}^{J\Gamma} [4(-1)^\Gamma - 6\delta_{\Gamma E}] d_{pj}^{(J)}(\pi/2). \quad (2,4,13)$$

Индекс p в уравнениях. (2,4,6)–(2,4,13) принимает значения $0, 2, 4, \dots, J$ (или $J - 1$); индекс L в уравнениях. (2,4,10) и (2,4,12) равно нулю при $\Gamma = A_1$ или E и $L = 2$ при $\Gamma = A_2$; $n = L + 4, L + 8, \dots, p$; индексы i, j, l кратны 4, когда $\Gamma = A_1$ или E , и четны, но не кратны 4, когда $\Gamma = A_2$. Важно также отметить, что полученные ${}^J G_{n\Gamma\sigma}^k$ значения удовлетворяют всем условиям, которым должны удовлетворять элементы G -матрицы, а именно (2,4,12). для любого фиксированного значения J матрица с элементами ${}^J G_{n\Gamma\sigma}^k$ унитарна, и (2,4,13). фазы выбираются таким образом, чтобы отношения,

$${}^J G_{n\Gamma\sigma}^{-k} = (-1)^k ({}^J G_{n\Gamma\sigma}^k)^*$$

(см., например, [14]), которым должны удовлетворять коэффициенты ${}^J G_{n\Gamma\sigma}^k$.

3. СХЕМА СИММЕТРИЗАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ МОЛЕКУЛЫ XY_4 (T_d)

3.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИММЕТРИЗОВАННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ДВАЖДЫ-ВЫРОЖДЕННОГО ОСЦИЛЛЯТОРА НА ГРУППЕ ТЕТРАЭДРА

Группа молекулярной симметрии молекулы XY_4 , согласно теории, изоморфна точечной группе T_d . При этом, набор элементов группы и представления таковы, что она включает как подгруппу группу C_{3v} более низкой симметрии. Это означает, что подмножества, образованные проекциями дважды-вырожденных координат, векторы, соответствующие различным состояниям системы преобразуются по неприводимым представлениям группы C_{3v} . Редукция множеств полной ортогональной группы на неприводимые представления группы C_{3v} осуществляется, так же с помощью G -матрицы, но для группы C_{3v} . Мы не будем подробно останавливаться на виде этой матрицы и приводить ее здесь, т.к. ее можно найти в литературе, к примеру в [27]. Мы приведем только классификацию симметризованных колебательных волновых функций.

$$|v \ 0 \ A_1 > = |v \ 0 >$$

$$|v \ 6p \neq 0 \ A_1 > = \frac{1}{\sqrt{2}}(|v \ 6p > + |v - 6p >)$$

$$|v \ 6p \ A_2 > = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|v \ 6p > - |v - 6p >)$$

$$|v \ 6p + 1 \ E_1 > = \frac{1}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 1 > - |v - (6p + 1) >)$$

$$|v \ 6p + 1 \ E_2 > = \frac{i}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 1 > + |v - (6p + 1) >)$$

$$|v \ 6p + 2 \ E_2 > = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 2 > - |v - (6p + 2) >)$$

$$|v \ 6p + 2 \ E_1 > = \frac{1}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 2 > + |v - (6p + 2) >)$$

$$|v \ 6p + 3 \ A_1 > = \frac{1}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 3 > - |v - (6p + 3) >)$$

$$|v \ 6p + 4 \ E_1 > = \frac{1}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 4 > + |v - (6p + 4) >)$$

$$|v \ 6p + 3 \ A_2 > = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 3 > + |v - (6p + 3) >)$$

$$|v \ 6p + 4 \ E_2 > = \frac{i}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 4 > - |v - (6p + 4) >)$$

$$|v \ 6p + 5 \ E_1 > = \frac{1}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 5 > - |v - (6p + 5) >)$$

$$|v \ 6p + 5 \ E_2 > = -\frac{i}{\sqrt{2}}(|v \ 6p + 5 > + |v - (6p + 5) >)$$

Здесь p – произвольное целое положительное число.

Приведем пример функций двумерного осциллятора, симметризованных на подгруппе C_{3v} :

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=0)}^{A_1} = \Psi_{8,0}$$

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=2)}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{8,2} + \Psi_{8,-2})$$

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=2)}^{E_2} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\Psi_{8,2} - \Psi_{8,-2})$$

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=4)}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{8,4} + \Psi_{8,-4})$$

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=4)}^{E_2} = \frac{i}{\sqrt{2}}(\Psi_{8,4} - \Psi_{8,-4})$$

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=6)}^{A_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{8,6} + \Psi_{8,-6})$$

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=6)}^{A_2} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\Psi_{8,6} - \Psi_{8,-6})$$

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=8)}^{E_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{8,8} + \Psi_{8,-8})$$

$$\Psi_{(v_2=8, l_2=8)}^{E_2} = \frac{-i}{\sqrt{2}}(\Psi_{8,8} - \Psi_{8,-8})$$

Следует отметить, что для вычисления волновых функций, попадающих в полиады до $V=4$ необходимо определить волновые функции до значений квантов возбуждения $V_2 = 8$.

3.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПРИВОДИМЫХ ПОДМНОЖЕСТВ ВЕКТОРОВ СОСТОЯНИЙ ТРИЖДЫ-ВЫРОЖДЕННОГО ОСЦИЛЛЯТОРА

На следующем этапе необходимо выполнить проецирование неприводимых представлений группы вращений $SO(3)$ на группу тетраэдра T_d .

Использование аналитического вида матрицы редукции, приведенной в Параграфе 2.4 позволяет получить информацию о количестве неприводимых представлений и их симметриях для всякого характерного числа J представления $D^{(J)}$. Результатом этого приведения мы будем иметь суперпозиционное представление волновых функций на группе для одномерных, двумерных и трехмерных представлений всех симметрий. Для примера, на рисунке 1 приведен результат такого приведения для $J=5$.

$$\begin{aligned}
 & J=5 \\
 [0, F, 1, x], &=, -\frac{3}{16}\sqrt{7}\phi_{5,-5} + \frac{1}{16}\sqrt{7}\sqrt{5}\phi_{5,-3} - \frac{1}{16}\sqrt{5}\sqrt{6}\phi_{5,-1} + \frac{1}{16}\sqrt{5}\sqrt{6}\phi_{5,1} \\
 & - \frac{1}{16}\sqrt{7}\sqrt{5}\phi_{5,3} + \frac{3}{16}\sqrt{7}\phi_{5,5} \\
 [0, F, 1, y], &=, -\frac{3}{16}I\sqrt{7}\phi_{5,-5} - \frac{1}{16}I\sqrt{7}\sqrt{5}\phi_{5,-3} - \frac{1}{16}I\sqrt{5}\sqrt{6}\phi_{5,-1} - \frac{1}{16}I\sqrt{5}\sqrt{6}\phi_{5,1} \\
 & - \frac{1}{16}I\sqrt{7}\sqrt{5}\phi_{5,3} - \frac{3}{16}I\sqrt{7}\phi_{5,5} \\
 [0, F, 1, z], &=, \phi_{5,0} \\
 [2, F, 2, x], &=, \\
 & \frac{1}{8}\sqrt{5}\sqrt{3}\phi_{5,-5} + \frac{1}{8}\sqrt{3}\phi_{5,-3} - \frac{1}{8}\sqrt{2}\sqrt{7}\phi_{5,-1} + \frac{1}{8}\sqrt{2}\sqrt{7}\phi_{5,1} - \frac{1}{8}\sqrt{3}\phi_{5,3} - \frac{1}{8}\sqrt{5}\sqrt{3}\phi_{5,5} \\
 [2, F, 2, y], &=, -\frac{1}{8}I\sqrt{5}\sqrt{3}\phi_{5,5} + \frac{1}{8}I\sqrt{3}\phi_{5,3} + \frac{1}{8}I\sqrt{2}\sqrt{7}\phi_{5,1} + \frac{1}{8}I\sqrt{2}\sqrt{7}\phi_{5,-1} \\
 & + \frac{1}{8}I\sqrt{3}\phi_{5,-3} - \frac{1}{8}I\sqrt{5}\sqrt{3}\phi_{5,-5} \\
 [2, F, 2, z], &=, \frac{1}{2}\sqrt{2}\phi_{5,-2} + \frac{1}{2}\sqrt{2}\phi_{5,2} \\
 [4, F, 1, x], &=, \\
 & -\frac{1}{16}\sqrt{5}\phi_{5,-5} - \frac{9}{16}\phi_{5,-3} - \frac{1}{16}\sqrt{2}\sqrt{21}\phi_{5,-1} + \frac{1}{16}\sqrt{2}\sqrt{21}\phi_{5,1} + \frac{9}{16}\phi_{5,3} + \frac{1}{16}\sqrt{5}\phi_{5,5} \\
 [4, F, 1, y], &=, -\frac{1}{16}I\sqrt{5}\phi_{5,-5} + \frac{9}{16}I\phi_{5,-3} - \frac{1}{16}I\sqrt{2}\sqrt{21}\phi_{5,-1} - \frac{1}{16}I\sqrt{2}\sqrt{21}\phi_{5,1} \\
 & + \frac{9}{16}I\phi_{5,3} - \frac{1}{16}I\sqrt{5}\phi_{5,5} \\
 [4, F, 1, z], &=, \frac{1}{2}\sqrt{2}\phi_{5,-4} + \frac{1}{2}\sqrt{2}\phi_{5,4} \\
 [4, E, 1, 0], &=, \frac{1}{2}I\sqrt{2}\phi_{5,-4} - \frac{1}{2}I\sqrt{2}\phi_{5,4} \\
 [4, E, 2, 0], &=, -\frac{1}{2}I\sqrt{2}\phi_{5,-2} + \frac{1}{2}I\sqrt{2}\phi_{5,2}
 \end{aligned}$$

Рисунок 1 – Симметризованные на группе T_d волновые функции представления $D^{(5)}$ группы $SO(3)$.

Как можно видеть из приведенного примера, размерность подмножества представления $D^{(5)}$ неприводимого на группе $SO(3)$ сохраняется, однако, как и следовало ожидать, на группе T_d оно становится приводимым и состоит из четырех подмножеств, обозначенных $0F1$, $2F2$, $4F1$ и $4E$, которые, в свою очередь, неприводимы относительно операций из группы T_d .

3.3 АЛГОРИТМИЗАЦИЯ ПРАВИЛА СВЯЗЫВАНИЯ СИММЕТРИЗОВАННЫХ ТЕНЗОРНЫХ ВЕЛИЧИН. СИММЕТРИЗОВАННЫЕ ФУНКЦИИ МОЛЕКУЛЫ XY_4 (T_d)

Симметризованные базисные функции четырех колебательных мод необходимо составить в произведение, которое записывается по правилу связывания неприводимых тензорных величин. Для произведения двух таких величин это правило запишется:

$$[\Psi^{(\gamma_1)} \times \Psi^{(\gamma_2)}]_j^{(n\Gamma)} = \sum_{i_1 i_2} F_{(n\Gamma)j}^{(\gamma_1) i_1 (\gamma_2) i_2} \Psi_{i_1}^{(\gamma_1)} \Psi_{i_2}^{(\gamma_2)}, \quad (3,3,1)$$

где $F_{(n\Gamma)j}^{(\gamma_1) i_1 (\gamma_2) i_2} \equiv \langle \gamma_1 i_1 \gamma_2 i_2 | n\Gamma j \rangle \equiv \left(\begin{matrix} \gamma_1 \gamma_2 & n\Gamma \\ i_1 i_2 & j \end{matrix} \right)$ – коэффициенты

Клебша-Гордана, которые связаны с 3-гамма символами, известными из теории групп (смотри, например, [27]). Следует отметить, что входящие в формулу (3,3,1) 3-гамма символы обладают симметричными свойствами, которые должны быть учтены.

Согласно приведенному правилу, для состояний рассматриваемой молекулы XY_4 подуровни возбужденных состояний кластеризуются в отдельные подмножества. Размер таких кластеров иногда достигает 20 состояний. Рассмотрение и определение функций, в таких условиях, становится трудоемкой объемной задачей.

Для решения поставленной задачи правила связывания были записаны в общем виде в отдельную подпрограмму, которая в автоматическом режиме выполняет вычисления для всякого подуровня определенной симметрии.

Входящими величинами в программе являются значения квантовых чисел, внешняя симметрия подуровня, а также размерность подмножества состояний для него. Вся информация о симметризованных базисных функциях, а также необходимые коэффициенты Клебша-Гордана помещены в управляющий файл.

<pre> 7.2 nu1+nu2+nu3+3nu4 [7] + resonances - > NS:=7: # No4 # nu1+nu2+nu3+3nu4 F1= E X (F2 X F2)^F1 # nu1 nu2 nu3 3nu4 ### vneshnie vxodiaschie ##### VE[1]:=1: GR[1]:=F1:IGR[1]:=z: V2[1]:= 1: L2[1]:=1: G2[1]:= E: IG2[1]:=pl[G2[1]]: V3[1]:= 1: L3[1]:=1: G3[1]:=F2: IG3[1]:=pl[G3[1]]: V4[1]:= 3: L4[1]:=3: G4[1]:=A1: IG4[1]:=pl[G4[1]]: G34[1]:=F2:IG34[1]:=pl[G34[1]]: # No5 # nu1+nu2+nu3+3nu4 F1= E X (F2 X F2)^F1 # nu1 nu2 nu3 3nu4 ### vneshnie vxodiaschie ##### VE[2]:=1: GR[2]:=F1:IGR[2]:=z: V2[2]:= 1: L2[2]:=1: G2[2]:= E: IG2[2]:=pl[G2[2]]: V3[2]:= 1: L3[2]:=1: G3[2]:=F2: IG3[2]:=pl[G3[2]]: V4[2]:= 3: L4[2]:=3: G4[2]:=F1: IG4[2]:=pl[G4[2]]: G34[2]:=F1:IG34[2]:=pl[G34[2]]: # No6 # nu1+nu2+nu3+3nu4 F1= E X (F2 X F2)^F1 # nu1 nu2 nu3 3nu4 ### vneshnie vxodiaschie ##### VE[3]:=1: GR[3]:=F1:IGR[3]:=z: V2[3]:= 1: L2[3]:=1: G2[3]:= E: IG2[3]:=pl[G2[3]]: V3[3]:= 1: L3[3]:=1: G3[3]:=F2: IG3[3]:=pl[G3[3]]: V4[3]:= 3: L4[3]:=3: G4[3]:=F1: IG4[3]:=pl[G4[3]]: G34[3]:=F2:IG34[3]:=pl[G34[3]]: # No7 # nu1+nu2+nu3+3nu4 F1= E X (F2 X F2)^F1 # nu1 nu2 nu3 3nu4 ### vneshnie vxodiaschie ##### VE[4]:=1: GR[4]:=F1:IGR[4]:=z: V2[4]:= 1: L2[4]:=1: G2[4]:= E: IG2[4]:=pl[G2[4]]: V3[4]:= 1: L3[4]:=1: G3[4]:=F2: IG3[4]:=pl[G3[4]]: V4[4]:= 3: L4[4]:=3: G4[4]:=F2: IG4[4]:=pl[G4[4]]: G34[4]:=F1:IG34[4]:=pl[G34[4]]: </pre>	<pre> # No8 # nu1+nu2+nu3+3nu4 F1= E X (F2 X F2)^F1 # nu1 nu2 nu3 3nu4 ### vneshnie vxodiaschie ##### VE[5]:=1: GR[5]:=F1:IGR[5]:=z: V2[5]:= 1: L2[5]:=1: G2[5]:= E: IG2[5]:=pl[G2[5]]: V3[5]:= 1: L3[5]:=1: G3[5]:=F2: IG3[5]:=pl[G3[5]]: V4[5]:= 3: L4[5]:=3: G4[5]:=F2: IG4[5]:=pl[G4[5]]: G34[5]:=F2:IG34[5]:=pl[G34[5]]: # No9 # nu1+nu2+nu3+3nu4 F1= E X (F2 X F2)^F1 # nu1 nu2 nu3 3nu4 ### vneshnie vxodiaschie ##### VE[6]:=1: GR[6]:=F1:IGR[6]:=z: V2[6]:= 1: L2[6]:=1: G2[6]:= E: IG2[6]:=pl[G2[6]]: V3[6]:= 1: L3[6]:=1: G3[6]:=F2: IG3[6]:=pl[G3[6]]: V4[6]:= 3: L4[6]:=1: G4[6]:=F2: IG4[6]:=pl[G4[6]]: G34[6]:=F1:IG34[6]:=pl[G34[6]]: # No10 # nu1+nu2+nu3+3nu4 F1= E X (F2 X F2)^F1 # nu1 nu2 nu3 3nu4 ### vneshnie vxodiaschie ##### VE[7]:=1: GR[7]:=F1:IGR[7]:=z: V2[7]:= 1: L2[7]:=1: G2[7]:= E: IG2[7]:=pl[G2[7]]: V3[7]:= 1: L3[7]:=1: G3[7]:=F2: IG3[7]:=pl[G3[7]]: V4[7]:= 3: L4[7]:=1: G4[7]:=F2: IG4[7]:=pl[G4[7]]: G34[7]:=F2:IG34[7]:=pl[G34[7]]: </pre>
---	---

Рисунок 2 – Пример задания входящих данных для состояния $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 3\nu_4$ (F_1). Количество подуровней, составляющих тетраэдрическую структуру в кластере – 7.

```

Maple 12 - [vfp.mws - [Server 1]]
File Edit View Insert Format Spreadsheet Window Help

> fd3 := fopen("VF.RES", WRITE);
fprintf(fd3, "
    NS:= % d: ", NS):
for ins from 1 to NS do
v1:=VE[ins]:
#####
    gr :=GR[ins]: igr:= IGR[ins]:
v2:=V2[ins]: l2:= L2[ins]: g2:= G2[ins]: ig2:=IG2[ins]:
v3:=V3[ins]: l3:= L3[ins]: g3:= G3[ins]: ig3:=IG3[ins]:
v4:=V4[ins]: l4:= L4[ins]: g4:= G4[ins]: ig4:=IG4[ins]:
    g34:=G34[ins]:ig34:=IG34[ins]:
#####
print('##### function ` ,ins,`#####`);
QQ:=0:
for a2 in a[ig2] do
for a34 in a[ig34] do
for a3 in a[ig3] do
for a4 in a[ig4] do
    QQ:=QQ+ SQ[gr]*C[gr,igr,g34,a34,g2,a2]*phi2[v2,l2,g2,a2]*
SQ[g34]*C[g34,a34,g3,a3,g4,a4]*phi[v3,l3,g3,a3]*phi4[v4,l4,g4,a4]:
    print(
g34,a34,g3 ,a3 ,g4,a4,` ` ,
gr,igr,g34,a34,g2,a2,` ` ,
SQ[gr]*C[gr,igr,g34,a34,g2,a2]*phi2[v2,l2,g2,a2]*
SQ[g34]*C[g34,a34,g3,a3,g4,a4]*phi[v3,l3,g3,a3]*phi4[v4,l4,g4,a4]):
od:
od:
od:
od:
` #####`;
QQ:=simplify(expand(QQ));
#####
print('##### begin QQ ` , ins,`#####`);
print(QQ);
print('##### end QQ ` , ins,`#####`);
fprintf(fd3, "
Vl[ %d ]:= [", ins):
g(QQ):
fprintf(fd3, "
]: "):
fprintf(fd3, "
IVl[ %d ]:= [", ins):
giv(QQ):
fprintf(fd3, "
]: "):
fprintf(fd3, "

```

Рисунок 3 – Алгоритмическая схема определения симметризованной волновой функции.

Реализация выполнена в рамках классического рабочего листа аналитической среды MAPLE.

Как результат, мы получаем симметризованную волновую функцию для заданного конкретного подуровня определенной симметрии с конкретным количеством квантов возбуждения.

$$\begin{aligned}
1). & -\frac{1}{2}\psi_{1,1,0}\psi_{1,1}\xi_{3,3,-2} + \frac{1}{2}\psi_{1,1,0}\psi_{1,1}\xi_{3,3,2} - \frac{1}{2}\psi_{1,1,0}\psi_{1,-1}\xi_{3,3,-2} + \frac{1}{2}\psi_{1,1,0}\psi_{1,-1}\xi_{3,3,2} \\
2). & \frac{1}{8}I\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{5}\xi_{3,3,-1} - \frac{1}{8}I\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{5}\xi_{3,3,1} \\
& - \frac{1}{8}I\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{3}\xi_{3,3,3} - \frac{1}{8}I\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{3}\xi_{3,3,-3} \\
& + \frac{1}{8}I\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{3}\xi_{3,3,-3} + \frac{1}{8}I\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{3}\xi_{3,3,3} \\
& - \frac{1}{8}I\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{5}\xi_{3,3,-1} + \frac{1}{8}I\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{5}\xi_{3,3,1} \\
3). & \frac{1}{8}\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{5}\xi_{3,3,-1} + \frac{1}{8}\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{3}\xi_{3,3,-3} - \frac{1}{8}\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{3}\xi_{3,3,3} \\
& - \frac{1}{8}\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{5}\xi_{3,3,1} + \frac{1}{8}\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{5}\xi_{3,3,-1} \\
& - \frac{1}{8}\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{5}\xi_{3,3,1} - \frac{1}{8}\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{3}\xi_{3,3,3} \\
& + \frac{1}{8}\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{3}\xi_{3,3,-3} \\
4). & \frac{1}{8}I\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{5}\xi_{3,3,3} + \frac{1}{8}I\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{3}\xi_{3,3,1} + \frac{1}{8}I\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{3}\xi_{3,3,-1} \\
& - \frac{1}{8}I\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{5}\xi_{3,3,-3} - \frac{1}{8}I\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{3}\xi_{3,3,-1} \\
& + \frac{1}{8}I\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{5}\xi_{3,3,-3} - \frac{1}{8}I\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{5}\xi_{3,3,3} \\
& - \frac{1}{8}I\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{3}\xi_{3,3,1} \\
5). & \frac{1}{8}\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{3}\xi_{3,3,1} - \frac{1}{8}\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{3}\xi_{3,3,-1} - \frac{1}{8}\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{3}\xi_{3,3,-1} \\
& + \frac{1}{8}\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{3}\xi_{3,3,1} - \frac{1}{8}\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{5}\xi_{3,3,3} \\
& + \frac{1}{8}\psi_{1,1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{5}\xi_{3,3,-3} - \frac{1}{8}\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,-1}\sqrt{5}\xi_{3,3,3} \\
& + \frac{1}{8}\psi_{1,-1}\sqrt{2}\psi_{1,1,1}\sqrt{5}\xi_{3,3,-3} \\
6). & \frac{1}{2}I\psi_{1,1}\psi_{1,1,-1}\xi_{3,1,1} + \frac{1}{2}I\psi_{1,-1}\psi_{1,1,1}\xi_{3,1,-1} - \frac{1}{2}I\psi_{1,1}\psi_{1,1,1}\xi_{3,1,-1} \\
& - \frac{1}{2}I\psi_{1,-1}\psi_{1,1,-1}\xi_{3,1,1} \\
7). & \frac{1}{2}\psi_{1,1}\psi_{1,1,-1}\xi_{3,1,-1} - \frac{1}{2}\psi_{1,1}\psi_{1,1,1}\xi_{3,1,1} + \frac{1}{2}\psi_{1,-1}\psi_{1,1,-1}\xi_{3,1,-1} - \frac{1}{2}\psi_{1,-1}\psi_{1,1,1}\xi_{3,1,1}
\end{aligned}$$

Рисунок 4 – Волновые функции подуровней состояния $v_1+v_2+v_3+3v_4(F_1)$.

4. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ РАСЩЕПЛЕНИЙ МОЛЕКУЛЫ XY₄ (T_d)

4.1 БАЗОВЫЕ МАТРИЧНЫЕ ОТ ОПЕРАТОРОВ КООРДИНАТ И ОПЕРАТОРЫ ВОЗМУЩЕНИЯ

В основе вычислений, производимых на третьем этапе заложены правила вычисления матричных элементов от операторов координат (одномерного, дважды вырожденного и трижды вырожденного осцилляторов) и, также, правила связывания симметризованных тензорных величин. Все структурные единицы, в этой части выполнены в виде подпрограмм в MAPLE. Для примера, на рисунке 5 и 6 приведены подпрограммы для вычисления матричных элементов от операторов координаты q_z трижды вырожденного осциллятора.

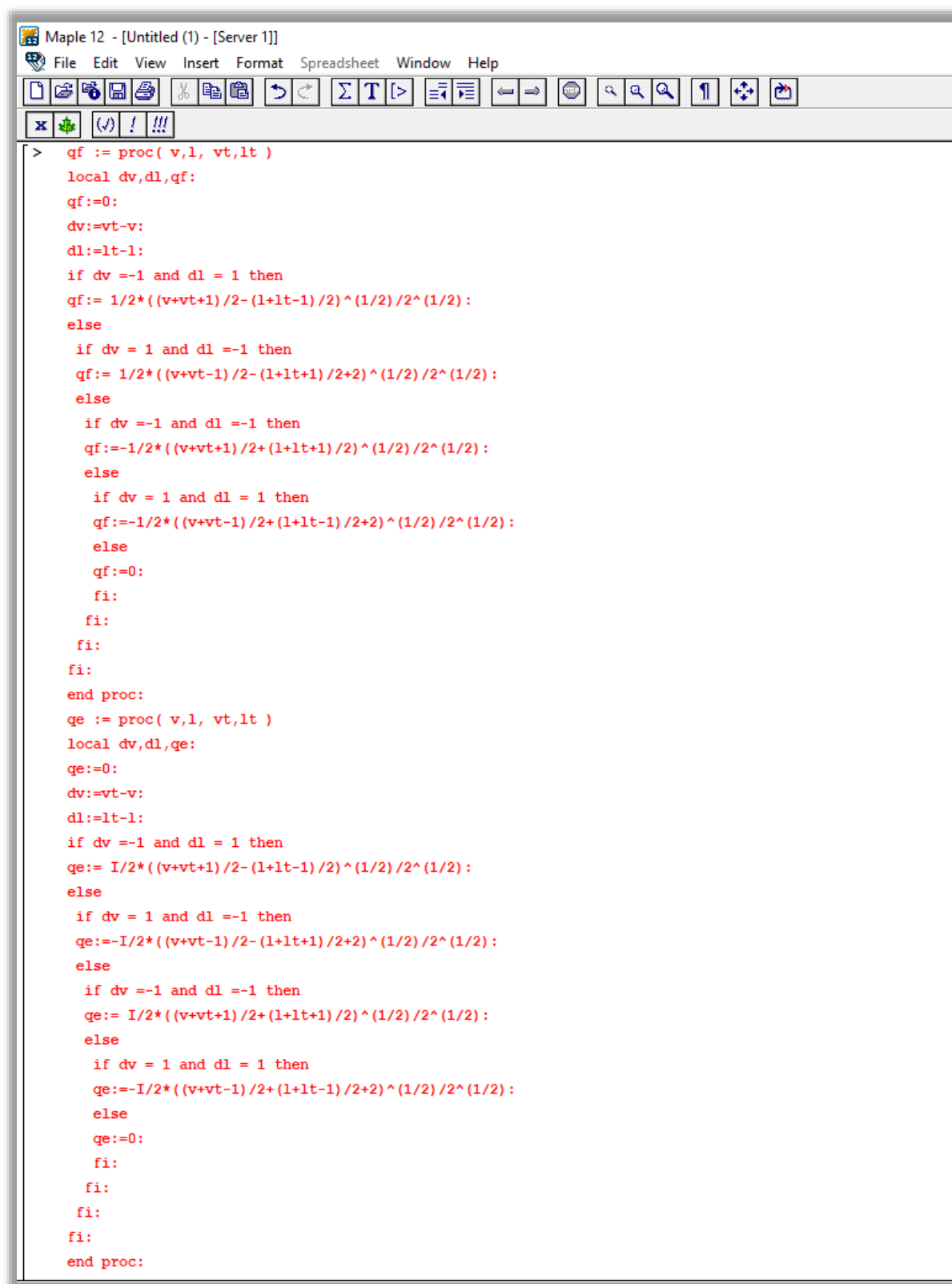
```

> qz := proc( v,l,m, vt,lt,mt )
local dv,dl,dm,qz:
qz:=0:
dv:=vt-v: dl:=lt-l: dm:=mt-m:
if dv=-1 and dl=-1 and dm=0 then
qz:=- ((v+vt+1)/2+(1+lt+1)/2+1)^(1/2)/2^(1/2)*((1+lt+1)/2-m)^(1/2)*
((1+lt+1)/2+m)^(1/2)/(2*(1+lt+1)/2-1)^(1/2)/(2*(1+lt+1)/2+1)^(1/2):
else
if dv= 1 and dl= 1 and dm=0 then
qz:=- ((v+vt-1)/2+(1+lt-1)/2+3)^(1/2)/2^(1/2)*((1+lt-1)/2-m+1)^(1/2)*
((1+lt-1)/2+m+1)^(1/2)/(2*(1+lt-1)/2+1)^(1/2)/(2*(1+lt-1)/2+3)^(1/2):
else
if dv=-1 and dl= 1 and dm=0 then
qz:= ((v+vt+1)/2-(1+lt-1)/2)^(1/2)/2^(1/2)*((1+lt-1)/2-m+1)^(1/2)*
((1+lt-1)/2+m+1)^(1/2)/(2*(1+lt-1)/2+1)^(1/2)/(2*(1+lt-1)/2+3)^(1/2):
else
if dv= 1 and dl=-1 and dm=0 then
qz:= ((v+vt-1)/2-(1+lt+1)/2+2)^(1/2)/2^(1/2)*((1+lt+1)/2-m)^(1/2)*
((1+lt+1)/2+m)^(1/2)/(2*(1+lt+1)/2-1)^(1/2)/(2*(1+lt+1)/2+1)^(1/2):
else
qz:=0:
fi:
fi:
fi:
fi:
end proc:
qz(v,l,m,v+1,l+1,m):

```

$$-\frac{\sqrt{v+3+l}\sqrt{2}\sqrt{l+1-m}\sqrt{l+1+m}}{2\sqrt{2l+1}\sqrt{2l+3}}$$

Рисунок 5 – Подпрограмма вычисления матричного элемента от первой степени оператора q_z трижды вырожденного осциллятора.



```

> qf := proc( v,l, vt,lt )
local dv,dl,qf:
qf:=0:
dv:=vt-v:
dl:=lt-l:
if dv =-1 and dl = 1 then
qf:= 1/2*( (v+vt+1)/2-(1+lt-1)/2)^(1/2)/2^(1/2):
else
if dv = 1 and dl =-1 then
qf:= 1/2*( (v+vt-1)/2-(1+lt+1)/2+2)^(1/2)/2^(1/2):
else
if dv =-1 and dl =-1 then
qf:=-1/2*( (v+vt+1)/2+(1+lt+1)/2)^(1/2)/2^(1/2):
else
if dv = 1 and dl = 1 then
qf:=-1/2*( (v+vt-1)/2+(1+lt-1)/2+2)^(1/2)/2^(1/2):
else
qf:=0:
fi:
fi:
fi:
fi:
end proc:
qe := proc( v,l, vt,lt )
local dv,dl,qe:
qe:=0:
dv:=vt-v:
dl:=lt-l:
if dv =-1 and dl = 1 then
qe:= I/2*( (v+vt+1)/2-(1+lt-1)/2)^(1/2)/2^(1/2):
else
if dv = 1 and dl =-1 then
qe:=-I/2*( (v+vt-1)/2-(1+lt+1)/2+2)^(1/2)/2^(1/2):
else
if dv =-1 and dl =-1 then
qe:= I/2*( (v+vt+1)/2+(1+lt+1)/2)^(1/2)/2^(1/2):
else
if dv = 1 and dl = 1 then
qe:=-I/2*( (v+vt-1)/2+(1+lt-1)/2+2)^(1/2)/2^(1/2):
else
qe:=0:
fi:
fi:
fi:
fi:
end proc:

```

Рисунок 6 – Подпрограмма вычисления матричных элементов от первой степени операторов q_e , q_f дважды вырожденного осциллятора.

Для вычисления матричных элементов от операторов тетраэдрических расщеплений необходимо записать вклады в гамильтониан, которые, по сути, относятся к операторам функции потенциальной энергии и являются операторами возмущения. Использование правил тензорного связывания также необходимо в данном случае, поскольку различные степени дважды-, трижды-вырожденных координат возможно получить только как результат их прямого произведения.

Операторы, ответственные за тетраэдрические расщепления подуровней:

$$t_{2\alpha} = q_e(q_{\alpha x}^2 - q_{\alpha y}^2) + \frac{1}{2\sqrt{3}}(q_e^2 - q_f^2)(q_{\alpha x}^2 + q_{\alpha y}^2 - 2q_{\alpha z}^2) \quad (4,1,1)$$

$$t_{\alpha\alpha} = q_{\alpha x}^4 + q_{\alpha y}^4 + q_{\alpha z}^4 - 3q_{\alpha x}^2 q_{\alpha y}^2 - 3q_{\alpha x}^2 q_{\alpha z}^2 - 3q_{\alpha y}^2 q_{\alpha z}^2 \quad (4,1,2)$$

где $\alpha = 3,4$

$$s_{34} = (q_{3x}q_{4x} + q_{3y}q_{4y} + q_{3z}q_{4z})(q_{3x}q_{4x} + q_{3y}q_{4y} + q_{3z}q_{4z}) \quad (4,1,3)$$

$$t_{34} = 3(q_{3x}^4 + q_{3y}^4 + q_{3z}^4) - (q_{3x}^2 + q_{3y}^2 + q_{3z}^2)(q_{4x}^2 + q_{4y}^2 + q_{4z}^2) - 4(q_{3x}q_{3y}q_{4x}q_{4y} + q_{3x}q_{3z}q_{4x}q_{4z} + q_{3x}q_{3z}q_{4y}q_{4z}) \quad (4,1,4)$$

$$g_{34} = (q_{3x}p_{3y} - q_{3y}p_{3x})(q_{4x}p_{4y} - q_{4y}p_{4x}) + (q_{3x}p_{3z} - q_{3z}p_{3x})(q_{4x}p_{4z} - q_{4z}p_{4x}) + (q_{3y}p_{3z} - q_{3z}p_{3y})(q_{4y}p_{4z} - q_{4z}p_{4y}) \quad (4,1,5)$$

4.2 МАТРИЦА ГАМИЛЬТониАНА ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ ТИПА СФЕРИЧЕСКОГО ВОЛЧКА $\text{XY}_4 (\text{T}_d)$

Процедура расчета матрицы гамильтониана также реализована в программной среде MAPLE. Для определения поправок нам было достаточно первого порядка теории возмущений. В данном случае поправки в колебательные энергии мы оцениваем из вкладов, имеющих $\mathcal{H}^2$ порядок

малости по отношению к колебаниям. В виду громоздкости процедуры мы не приводим ее. Результирующий вид для систем подуровней – матрицы, содержащие недиагональные элементы. Однако, как показали, расчеты ненулевые вклады от некоторых операторов возможны и в диагональные блоки.

Пример матрицы гамильтониана для резонирующих состояний $v_2+2v_3+v_4(F_1)/v_1+v_2+v_3+v_4(F_1)$, параметрически зависящей от спектроскопических постоянных $G_{22}, G_{33}, G_{44}, G_{34}, T_{23}, T_{24}, T_{34}, T_{33}, T_{44}, S_{34}$.

$v_2 + 2v_3 + v_4(F_1)$					$v_1 + v_2 + v_3 + v_4(F_1)$	
$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 2, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 1, l_4 = 1$	$l_2 = 1, l_3 = 1, l_4 = 1$
$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $-8T_{23} - 8T_{24} + 12T_{33}$ $+\frac{8}{3}S_{34} + 4T_{34}$	$\frac{1}{5}\sqrt{10}(8T_{23} + 8T_{24})$ $-12T_{33} - 2T_{34}$ $+3G_{34} - \frac{46}{12}S_{34}$	$-\frac{4}{3}i\sqrt{6}T_{23}$	0	$\frac{1}{5}\sqrt{15}(\frac{13}{4}S_{34} - 8T_{24})$ $+12T_{33} + 2G_{34}$ $+\frac{16}{3}T_{34} - 8T_{23}$	0	0
$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $-\frac{28}{3}T_{23} - 3G_{34}$ $-\frac{4}{3}T_{24} + \frac{14}{3}S_{34}$	$\frac{16}{15}i\sqrt{15}T_{23}$	$-\frac{4}{5}\sqrt{30}(T_{23} + T_{24})$	$\frac{4}{5}\sqrt{6}(T_{23} + 3T_{24})$ $-5T_{33} - \frac{2}{3}T_{34}$	0	$-\frac{1}{20}\sqrt{15}K_{1333}$	
	$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $-\frac{16}{3}T_{23} + \frac{16}{3}T_{24} + 8T_{33}$ $-\frac{10}{3}S_{34} - \frac{4}{3}T_{34}$	$\frac{1}{3}i\sqrt{2}(4T_{34} - S_{34} - 2G_{34})$	$\frac{8}{5}i\sqrt{10}T_{23}$	0	0	
		$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $+\frac{8}{3}(T_{23} + T_{34} - T_{24})$ $-2T_{33} - \frac{13}{3}S_{34} + \frac{2}{3}G_{34}$	$-\frac{8}{3}\sqrt{5}(T_{23} + T_{24})$	$-\frac{1}{12}i\sqrt{6}K_{1333}$	0	
			$G_{22} + 6G_{33} + 2G_{44}$ $-\frac{22}{3}T_{23} - \frac{16}{3}T_{24} + 4T_{33}$ $+\frac{4}{3}S_{34} + 4T_{34} + 2G_{34}$	0	$-\frac{1}{20}\sqrt{10}K_{1333}$	
				$G_{22} + 2G_{33} + 2G_{44}$ $-4T_{23} - 4T_{24}$ $-\frac{10}{3}S_{34} - G_{34}$	$4i\sqrt{3}(T_{23} - T_{24})$	
					$G_{22} + 2G_{33} + 2G_{44}$ $+4T_{23} + 4T_{24}$ $+\frac{2}{3}S_{34} - 4T_{34} + G_{34}$	

Рисунок 7 – Пример матрицы гамильтониана для резонирующих подуровней состояний $v_2+2v_3+v_4 / v_1+v_2+v_3+v_4$ симметрии F_1 .

По поводу присутствующих спектроскопических постоянных можно отметить, что есть несколько возможностей для из определения: *ab initio* расчеты и полуэмпирический подход. Во втором случае использование именно наших аналитических расчетов необходимо для формулировки и решения обратной задачи.

Полученный аналитический вид матрицы энергии имеет универсальное представление, которое можно использовать для любой молекулы, подходящей по типу: сферический волчок XY_4 (симметрии T_d).

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
150Б95	Гун Цзядин

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	ОЭФ
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	03.03.02 «Физика»

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	- материально-технические затраты, - энергетические, - финансовые - информационные - человеческие
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Знакомство и установление норм и нормативов расходования ресурсов
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Знакомство с системой налогообложения, со ставками налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	- Потенциальные потребители результатов исследования; - Проведение анализа конкурентоспособности.
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	- цели и результаты проекта; - организационная структура проекта.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	- Структура работ в рамках научного исследования; - Разработка графика проведения научного исследования; - Бюджет научно-технического исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений;
2. SWOT- анализ;
3. График проведения и бюджет НИ;
4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН ШБИП ТПУ	Верховская Марина Витальевна	К.Э.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Гун Цзядин		

5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

Темой настоящей ВКР является: «Определение тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий методом теории возмущений для молекулы сферического волчка группы T_d ». Проанализированы колебательные энергетические структуры молекулярных систем с высокой вырожденностью с помощью модели эффективного колебательного гамильтониана. Эта модель предполагает использование в качестве нулевого приближения модели гармонического осциллятора. В случае тетраэдрических молекул это одномерный, дважды- и трижды-вырожденные осцилляторы. Использование теории возмущений, в проекционной формулировке, позволяет построить эффективный колебательный гамильтониан для подмножеств резонирующих состояний.

В процессе поиска источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов, оценка коммерческой ценности работы является необходимым условием. Помимо превышения технических параметров над предыдущими разработками необходимо понимать коммерческую привлекательность научного исследования.

Целью выполнения финансово-экономической части выпускной квалификационной работы является формирование навыков оценки результата научной работы и поиск источников финансирования для проведения научного исследования. Данный раздел, предусматривает рассмотрение следующих задач:

- Оценка коммерческого потенциала разработки;
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет бюджета научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

5.1 ОЦЕНКА КОММЕРЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОЗИЦИИ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ

5.1.1 АНАЛИЗ КОНКУРЕНТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

Альтернатив подобным исследованиям нет, за исключением исследований по схожей тематике, выполненных в научных лабораториях, являющихся нашими партнерами. На настоящий момент в литературе подобные исследования не представлены. По этой причине, мы полагаем, что наши результаты имеют определенную новизну и научную значимость.

5.1.2 SWOT-АНАЛИЗ

SWOT – Strengths, Weaknesses, Opportunities Threats (сильные, слабые стороны, возможности, угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта.

SWOT-анализ дает возможность определения и структурирования сильных и слабых стороны проводимого исследования, а также потенциальных возможностей и угроз. Достичь этого получается путем сравнения внутренних сильных и слабых сторон проекта с возможностями, которые дает ему рынок. На основе SWOT-анализа можно сделать вывод о дальнейшем развитии научной работы, который в конечном итоге позволяет разумно распределить ресурсы по сегментам.

В целом, процедура проведения SWOT-анализа можно свести к заполнению матрицы, так называемой «матрицы SWOT-анализа». Для этого необходимо вносить сильные и слабые стороны проекта в соответствующие ячейки матрицы, это в свою очередь также помогает определить рыночные возможности и угрозы.

Сильные стороны проекта — то, в чем оно преуспело или какая-то особенность, предоставляющая дополнительные возможности. Сила может заключаться в имеющемся опыте, доступе к уникальным ресурсам, наличии

передовой технологии и современного оборудования, высокой квалификации исследователей, достижении уникальных результатов, и т.п.

Слабые стороны проекта — это отсутствие чего-то важного для функционирования проекта или то, что пока не удастся по сравнению с другими проектами и поэтому ставит участников научной работы в неблагоприятное положение. В качестве примера слабых сторон можно привести недостаток финансирования, низкий уровень ресурсов или оборудования и т.п.

Рыночные возможности — это благоприятные обстоятельства, которые участники проекта могут использовать для получения преимущества. В качестве примера рыночных возможностей можно привести ухудшение позиций ваших конкурентов, резкий рост интереса в научном обществе к исследуемой проблеме, появление новых технологий производства вашей продукции и т.п. Следует отметить, что возможностями с точки зрения SWOT-анализа являются не все возможности, которые существуют на рынке, а только те, которые могут использовать участники проекта.

Рыночные угрозы — события, наступление которых может оказать неблагоприятное воздействие на исследования проекта. Примеры рыночных угроз: выход на рынок новых конкурентов, изменение курса валют и в следствии увеличение стоимости оборудования и т.п.

При использовании интерактивной матрицы (таблица 5.1.2.1) становится намного проще понять различные комбинации взаимосвязей областей SWOT. Полученную матрицу можно использовать в качестве одной из основ при оценивании возможностей стратегического выбора. Для анализа интерактивных таблиц удобно представить их в форме записи коррелирующих слабых сторон и возможностей, или сильных сторон и возможностей и т.д. в определенном виде: B1C1C2C3; B2C1C2C3. Каждая из записей представляет собой возможные пути реализации проекта. В таблице факторы помечают следующим образом: соответствие слабых сторон возможностям знаком

минус «-»; соответствие сильных сторон возможностям знаком плюс «+»; при возникновении сомнений в выборе знака обозначается знаком «0».

Таблица 5.1.2.1 – Интерактивная матрица работы

Сильные стороны проекта							
Возможности проекта		C1	C2	C3	C4	C5	C6
	B1	+	+	+	-	+	0
	B2	0	+	+	+	+	+
	B3	0	+	+	+	+	+
	B4	+	+	+	+	+	+
	B5	+	+	+	+	+	+

Итоговая матрица по SWOT-анализу представлена в бакалаврской ВКР. Итоги SWOT-анализа учтены при проработке структуры работ, выполненных в рамках научно-исследовательского проекта.

Таблица 5.1.2.2 – SWOT-анализ

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Наличие бюджетного финансирования С2. Актуальность тематики С3. Высокая точность полученных результатов С4. Использование собственной разработки программного обеспечения С5. Оригинальность решения поставленной задачи С6. Наличие всех материалов для исследования	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Сложность исследования Сл2. Недостаток экспериментального оборудования Сл3. Программное обеспечение с закрытым исходным кодом Сл4. Узконаправленные исследования Сл5. Долгое ожидание результатов спектроскопического анализа
Возможности: В1. Отсутствие конкурентных исследований по подобной тематике В2. Интерес к подобным исследованиям со стороны иностранных партнеров В3. Возможность появления новых методов анализа, расчета и моделирования В4. Расширение лаборатории В5. Высокая стоимость результатов исследования	– Возможность снижения стоимости производимого исследования и тем самым получение экологичности технологии – Продолжение расширения лаборатории – Сотрудничество с иностранными коллегами позволяет расширить область знаний, повысить квалификацию персонала, найти новых потенциальных потребителей результатов спектроскопии высокого разрешения.	– Нужно развивать новые методы исследования, для того чтобы уменьшить трудоёмкость работы. – Интерес зарубежных партнеров предоставляет доступ к коллективным исследованиям, доп. финансированию и доступ к большому количеству экспериментальных установок.

Угрозы: У1. Отсутствие спроса на результаты исследования У2. Появление конкурирующих исследований У3. Задержки финансирования У4. Ограничение точности эксперимента У5. Повышение издержек	Заявленная экономичность и энергоэффективность может быть не оправдана при отсутствии спроса на новые технологии и несвоевременном финансировании научного исследования. Хотя тематика исследований актуальна в настоящее время, и мы имеем оригинальные решения поставленной задачи молекулярной спектроскопии высокого разрешения.	Отсутствие необходимых экспериментальных данных и длительность периода исследований может привести к отсутствию спроса на новые данные. Поэтому мы должны развивать новые методы исследования. При необходимости можно стремиться к сотрудничеству с другими научными центрами. —
--	--	--

Приведение анализа показало, что на этапе разработки технология имеет высокий шанс на коммерциализацию, в случае наличия интереса у партнеров и удачно выполненных исследованиях. Тем не менее, в случае затягивания по времени процедуры перехода разработки в стадию коммерциализации, не исключено снижение спроса на готовую технологию.

5.2 ПЛАНИРОВАНИЕ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ РАБОТ

5.2.1 СТРУКТУРА РАБОТ В РАМКАХ НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Планирование комплекса научно-исследовательских работ осуществляется в порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение количества исполнителей для каждой из работ;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

Для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательных действий необходимо составить календарный график выполнения НИОКР.

Таблица 5.2.1 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка задания на ВКР	1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	Руководитель
	2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	Руководитель
Выбор способа решения поставленной задачи	3	Выбор методов исследования	Руководитель Инженер
	4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	Инженер
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Проведение полуэмпирических исследований	Инженер
	6	Обработка полученных результатов	Инженер
Обобщение и оценка результатов	7	Оценка правильности полученных результатов	Руководитель Инженер
Оформление отчета по НИР	8	Оформление пояснительной записки	Руководитель Инженер

5.2.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРУДОЕМКОСТИ ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТ И РАЗРАБОТКА ГРАФИКА ПРОВЕДЕНИЯ

При проведении научных исследований основную часть стоимости разработки составляют трудовые затраты, поэтому определение трудоемкости проводимых работ является важным этапом составления сметы.

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости использована следующая формула:

$$t_{\text{ож}i} = \frac{3t_{\text{min}i} + 2t_{\text{max}i}}{5}, \quad (2.2.1)$$

где $t_{\text{ож}i}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы, человеко-дни;
 $t_{\text{min}i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни;
 $t_{\text{max}i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы, человеко-дни.

Зная величину ожидаемой трудоемкости, можно определить продолжительность каждой i -ой работы в рабочих днях T_{pi} , при этом учитывается параллельность выполнения работ разными исполнителями. Данный расчёт позволяет определить величину заработной платы.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}, \quad (2.2.2)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, рабочие дни; $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, человеко-дни; $Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

Перевод длительности каждого этапа из рабочих в календарные дни, осуществляется при помощи следующей формулы:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал}$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях; T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях; $k_{кал}$ – коэффициент календарности. Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}}$$

где $T_{кал}$ – количество календарных дней в году; $T_{вых}$ – количество выходных дней в году; $T_{пр}$ – количество праздничных дней в году.

В 2022 году 366 календарных дней, из них 52 выходных дня и 14 праздничных дней. Тогда коэффициент календарности равен:

$$k_{кал} = \frac{366}{366 - 52 - 14} = 1,22$$

Таблица 5.2.2.1 – Временные показатели проведения научного исследования

Таблица 3.2.2.1 Временные показатели проведения научного исследования													
№	Название работ	Трудоёмкость работ						Исполнители		Т _р , раб. дн.		Т _р , кал. дн.	
		t _{min} , чел.-дн.		t _{max} , чел.-дн.		T _{ож} , чел.-дн.							
		Р	И	Р	И	Р	И	Р	И	Р	И	Р	С
1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	2	-	5	-	3,2	-	+	-	3,2	-	3,2	-

2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	3	-	5	-	3,8	-	+	-	3,8	-	4	-
3	Выбор методов исследования	6	6	12	12	9,6	9,6	+	+	9,6	9,6	6	6
4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	-	12	-	16	-	14,8	-	+	-	14,8	-	17
5	Проведение полуэмпирических исследований	-	50	-	63	-	55,2	-	+	-	55,2	-	71
6	Обработка полученных результатов	-	6	-	11	-	7,4	-	+	-	7,4	-	9
7	Оценка правильности полученных результатов	9	9	12	12	10	10	+	+	10	10	12	12
8	Оформление пояснительной записки	5	18	10	17	7	23,4	+	+	3,8	13,2	5	17

Примечание: Р – научный руководитель, С – студент.

На основе таблицы составлен календарный план-график выполнения проекта с использованием диаграммы Ганта (таблица 5.2.2.2).

Таблица 5.2.2.2 – Календарный план-график проведения НИОКР

№	Вид работ	Исполнитель	Продолжительность выполнения работ																	
			январь			февраль			март			апрель			май			июнь		
			Декады (10 дней)																	
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	
1	Формулирование цели и задач, определение темы научного исследования	Р		■																
2	Составление и утверждение задания на ВКР, утверждение плана-графика	р		■																
3	Выбор методов исследования	Р,И		■	■															
4	Подбор и изучение научно-технической литературы по теме	И				■	■													
5	Проведение полуэмпирических исследований	И						■	■	■	■	■	■							

Таблица 5.3.1 – Материальные затраты

Наименование материалов	Цена за ед., руб.	Кол-во, ед.	Сумма, руб.
Комплекс канцелярских принадлежностей	340	4	1 200
Картридж для лазерного принтера	3 490	1	3 490
Итого:			8 290

5.3.2 РАСЧЕТ АМОРТИЗАЦИИ СПЕЦИАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

При выполнении научно-исследовательского проекта использовался ПЭВМ - DNS. Срок полезного использования данного ноутбука по паспорту составляет 3 года.

Таблица 5.3.2 – Затраты на оборудование

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Срок полезного использования, лет	Цены единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1	ПЭВМ	1	3	30	30
Итого				30 тыс. руб.	

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации определяется по следующей формуле:

$$H_A = \frac{1}{n},$$

где n – срок полезного использования в годах.

Амортизация определяется по следующей формуле:

$$A = \frac{H_A \cdot I}{12} \cdot m,$$

где I – итоговая сумма, тыс. руб.; m – время использования, мес.

Рассчитаем норму амортизации для ноутбука, с учётом того, что срок полезного использования составляет 3 года:

$$H_A = \frac{1}{n} = \frac{1}{3} = 0,33.$$

Общую сумму амортизационных отчислений находим следующим образом:

$$A = \frac{H_{AI}}{12} \cdot m = \frac{0,33 \cdot 30000}{12} \cdot 3 = 2475 \text{ руб.}$$

5.3.3 ОСНОВНАЯ И ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЗАРАБОТНАЯ ПЛАТА ИСПОЛНИТЕЛЕЙ ТЕМЫ

Основная заработная плата $З_{осн}$ одного работника рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p, \quad (3.3.1)$$

где $З_{дн}$ – среднедневная заработная плата, руб.; T_p – продолжительность работ, выполняемых работником, раб.дн.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

Для шестидневной рабочей недели (рабочая неделя руководителя):

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_{\partial}} = \frac{51285 \cdot 10,3}{246} = 2147,3 \text{ руб.}, \quad (3.3.2)$$

где $З_m$ – месячный должностной оклад работника, руб.; F_{∂} – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дней; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

- при отпуске в 28 раб. дня – $M = 11,2$ месяца, 5-дневная рабочая неделя;
- при отпуске в 56 раб. дней – $M = 10,3$ месяца, 6-дневная рабочая неделя.

Для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$З_{дн} = \frac{З_m \cdot M}{F_{\partial}} = \frac{33150 \cdot 11,2}{213} = 1743,1 \text{ руб.}, \quad (3.3.3)$$

Должностной оклад работника за месяц:

– для руководителя:

$$З_m = З_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_{\partial}) k_p = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 51285 \text{ руб.} \quad (3.3.4)$$

– для студента:

$$З_m = З_{мс} \cdot (1 + k_{np} + k_{\partial}) k_p = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,2) \cdot 1,3 = 33150 \text{ руб.}, \quad (3.3.5)$$

где Z_{mc} – заработная плата, согласно тарифной ставке, руб.; k_{np} – премиальный коэффициент, равен 0,3; k_{∂} – коэффициент доплат и надбавок, равен 0,2; k_p – районный коэффициент, равен 1,3 (для г. Томска).

Таблица 5.3.3.1 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	52/14	104/14
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	48/5	24/10
Действительный годовой фонд рабочего времени	246	213

Таблица 5.3.3.2 – Расчет основной заработной платы исполнителей

Исполнители НИ	$Z_{mc}, руб$	k_{np}	k_{∂}	k_p	$Z_m, руб$	$Z_{\partial n}, руб$	$T_p, раб.дн.$	$Z_{ocn}, руб$
Руководитель	26300	0,3	0,2	1,3	51285	2147,3	13,5	28988,6
Инженер	17000	0,3	0,2	1,3	33150	1743,1	68,5	119402,4
Итого:								148391

Дополнительная заработная плата определяется по формуле:

– для руководителя:

$$Z_{\partial on} = k_{\partial on} \cdot Z_{ocn} = 0,15 \cdot 28988,6 = 4348,3 \text{ руб.} \quad (3.3.6)$$

– для студента:

$$Z_{\partial on} = k_{\partial on} \cdot Z_{ocn} = 0,15 \cdot 119402,4 = 17910,4 \text{ руб.}, \quad (3.3.7)$$

где $k_{\partial on}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимаем равным 0,15).

5.3.4 ОТЧИСЛЕНИЯ ВО ВНЕБЮДЖЕТНЫЕ ФОНДЫ (СТРАХОВЫЕ ОТЧИСЛЕНИЯ)

Отчисления во внебюджетные фонды определяется по формуле:

– для руководителя:

$$З_{внеб} = k_{внеб} (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (28988,6 + 4348,3) = 10001,1 \text{ руб.} \quad (3.4.1)$$

– для инженера:

$$З_{внеб} = k_{внеб} (З_{осн} + З_{доп}) = 0,3 \cdot (119402,4 + 17910,4) = 41193,8 \text{ руб.}, \quad (3.4.2)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2020 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

5.3.5 НАКЛАДНЫЕ РАСХОДЫ

Накладные расходы включают в себя следующие расходы: печать ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи и т.д. Сумма 5 статьи затрат, рассчитанных выше, приведена в таблице ниже и используются для расчета накладных расходов.

Таблица 5.3.5 – Группировка затрат по статьям

Статьи					
1	2	3	4	5	6
Амортизация	Сырье, материалы	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого без накладных расходов
2 475	8 290	148 391	2 2258,7	51 194,9	248 883,1

Величина накладных расходов определяется по следующей формуле:

$$З_{накл} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{нр}, \quad (3.5.1)$$

где $k_{нр}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величина коэффициента принимается равной 0,2.

5.3.6 БЮДЖЕТНАЯ СТОИМОСТЬ

На основании полученных данных по отдельным статьям затрат составляется калькуляция плановой себестоимости НИ «Определение тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий методом теории возмущений для молекулы сферического волчка группы Td» по форме, приведенной в таблице 5.3.6.

Таблица 5.3.6 – Группировка затрат по статьям

№	Наименование статьи	Сумма, руб.	Примечание
1	Материальные затраты НИР	8 290	Пункт 4.2.3.1
2	Затраты на специальное оборудование	30 000	Пункт 4.2.3.2
3	Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	148 391	Пункт 4.2.3.3
4	Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	22 258,7	Пункт 4.2.3.3
5	Отчисления во внебюджетные фонды	51 194,9	Пункт 4.2.3.4
6	Накладные расходы	49 776,6	Пункт 4.2.3.5
Бюджет затрат НИР	309 911,2	Сумма ст. 1- 6	

ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ

В результате выполнения целей раздела можно сделать следующие выводы:

1. В ходе анализа возможных конкурентных технических решений было установлено, что альтернативных способов проведения исследований инфракрасных спектров высокого разрешения не обнаружено.

2. В ходе планирования для руководителя и студента был разработан график реализации этапа работ, который позволяет оценивать и планировать рабочее время исполнителей. Определено следующее: общее количество дней для выполнения работ составляет 102 дней; общее количество дней, в течение которых работал студент, составляет 98 дней; общее количество дней, в течение которых работал руководитель, составляет 20 дней;

3. Для оценки затрат на реализацию проекта разработан проектный бюджет, который составляет 309 911,2 руб.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
150Б95	Гун Цзядин

ШКОЛА	ИЯТШ	Отделение	ОЭФ
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	03.03.02 Физика

Тема дипломной работы: «Определение тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий методом теории возмущений для молекулы сферического волчка группы T_d »

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

- Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, <u>алгоритм</u>, методика, рабочая зона) и области его применения) Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности - специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; - организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	Объект исследования – алгоритм, позволяющий производить аналитические вычисления волновых функций и операторов для квантовомеханического объекта – молекулы определенного типа XU_4, симметрии T_d. Область применения – спектроскопия высокого разрешения, атмосферная оптика, астрофизика, физика полупроводников, химия сверхчистых соединений, и др. Правовое обеспечение и организационные мероприятия согласно ГОСТ 12.4.299-2015 и ТК РФ от 30.12.2001. №197-ФЗ. Законодательные и нормативные документы: 1. Федеральный закон №426-ФЗ от 28.12.2013г. 2. СанПиН 2.2.4.584-96. 3. ГОСТ 12.1.003-83. 4. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. 5. ГОСТ 12.1.002-84.11.ГОСТР 22.0.01-94. 6. ГОСТ 12.0.004-90. 7. Федеральный закон № 426-ФЗ от 28.12.2013 г. 8. Федеральный закон № 421-ФЗ от 28.12.2013 г. 9. Федеральный закон № 123-ФЗ от 22.07.2008 г. 10. Конституция Российской Федерации.
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность Анализ показателей шума и вибрации - установление соответствия показателей нормативному требованию; Анализ показателей микроклимата - показатели температурные, скорости движения воздуха, запыленности. Анализ освещенности рабочей зоны	- Во всех аудиториях и лабораториях учебного учреждения соблюдаются нормативы показателей допустимые в офисном помещении согласно ГОСТ 12.1.003-83. Средний уровень шума составляет <45 дБ. - Температурные условия обеспечиваются в соответствии с требованиями СанПиН 2.2.4.584-96. Общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 8-часового рабочего дня. - Все помещения, в которых производилась работа удовлетворяют требованиям освещенности, указанным в СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03; - Согласно ГОСТ 12.1.002-84.11.ГОСТР 22.0.01-94 все помещения, в которых выполнялась работа
--	--

Анализ электробезопасности • наличие электроисточников, характер их опасности; • установление класса электроопасности помещения, а также безопасные номиналы тока, напряжения, сопротивления заземления. • при расчете заземления указать схему размещения заземлителя согласно проведенному расчету. Анализ пожарной безопасности • присутствие горючих материалов, тем самым, присутствие повышенной степени пожароопасности. • категории пожароопасности помещения, марки огнетушителей, их назначение. • Разработать схему эвакуации при пожаре.	относятся к 1-категории опасности. Исполнителей можно отнести к «неэлектротехническому персоналу», прошедшие инструктаж на рабочем месте. • Согласно Федеральному закону № 123-ФЗ от 22.07.2008 г. учебные корпуса и лаборатории имеют категорию Д - малой пожароопасности помещения. Марки огнетушителей и все пожарные рукава проверены и перемотаны;
2. Экологическая безопасность: • защита селитебной зоны • анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); • анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); • анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); • разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.	Род деятельности и результаты не влияют каким-либо образом на атмосферу, гидросферу и литосферу Земли.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: • перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; • выбор наиболее типичной ЧС; • разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; • разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.	По роду деятельности и результатов чрезвычайные ситуации маловероятны.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	16.02.2023г.
--	--------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ТПУ	Сечин Александр Иванович	Д.Т.Н.		07.05.2023г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
150Б95	Гун Цзядин		07.05.2023г.

6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

Тема, представленной ВКР «Определение тетраэдрических расщеплений и резонансных взаимодействий методом теории возмущений для молекулы сферического волчка группы T_d ». Научно-исследовательская работа носит теоретический характер и посвящена исследованию свойств молекул типа сферический волчок. Изучение спектроскопических свойств молекул такого типа является сложной задачей, поскольку, в силу симметрии молекулы являются бездипольными, имеют множество колебательных мод различных симметрий. Однако, в инфракрасном поглощении разрешены переходы только на колебательные состояния симметрии F_2 . Для изучения полос (или соответствующих возбужденных состояний), образованных переходами на колебательные состояния других симметрий есть только две возможности : (1) Они могут проявиться из-за сильного резонансного взаимодействия с полосами «разрешенными» в поглощении за счет квантового смешения состояний и, как следствие, эффекта переноса интенсивностей; (2) Состояния симметрий A_1 , A_2 , E , F_1 можно рассчитать/предсказать, используя полуэмпирические методы. Представленная работа посвящена частичной реализации (2) возможности, а именно той ее теоретической основе, которая составляет базу для таких расчетов.

Использование результатов представленной работы возможно в спектроскопических сообществах, занимающихся спектроскопией, как теоретической, так и прикладной. Прикладное применение возможно в области атмосферной оптики, астрофизике, физике и химии сверхчистых соединений и др.

Работа имеет фундаментальный характер, поскольку углубляет понимание и знание об окружающем мире и законах его развития. Именно в этом содержится её социальная значимость. Так же работа имеет выход на приложения. Актуальность работы на данный момент не вызывает сомнений,

поскольку до настоящего времени высоковозбужденные состояния для молекул такого типа, $\text{XY}_4(\text{T}_d)$, не изучены и не представлены в литературе.

6.1 ПРАВОВЫЕ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1.1 СПЕЦИАЛЬНЫЕ (ХАРАКТЕРНЫЕ ДЛЯ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ИССЛЕДОВАТЕЛЯ) ПРАВОВЫЕ НОРМЫ ТРУДОВОГО ЗАКОНОДАТЕЛЬСТВА)

Правовой основой законодательства в области обеспечения безопасности жизнедеятельности является Конституция – основной закон государства. Законы и иные правовые акты, принимаемые в Российской Федерации, не должны ей противоречить.

Другими источниками права в области обеспечения безопасности жизнедеятельности в техносфере являются:

- Федеральные законы;
- Указы Президента Российской Федерации;
- Постановления Правительства Российской Федерации;
- Приказы, директивы, инструкции, наставления и другие нормативные акты министерств и ведомств;
- Правовые акты субъектов Российской Федерации и муниципальных образований (указы, постановления);
- Приказы (распоряжения) руководителя.

Государственный надзор и контроль в организациях осуществляют специально уполномоченные на то государственные органы и инспекции в соответствии с федеральными законами.

Законодательством РФ регулируются отношения между организацией и работниками, касающиеся оплаты труда, трудового распорядка, социальных отношений, особенности регулирования труда женщин, детей, людей с ограниченными способностями и др.

Продолжительность рабочего дня не должна превышать 40 часов в неделю. Для работников до 16 лет – не более 24 часов в неделю, от 16 до 18 лет – не более 35 часов, как и для инвалидов I и II группы. Для работников, работающих на местах, отнесенных к вредным условиям труда 3 и 4 степени – не более 36 часов.

Организация обязана предоставлять ежегодные отпуска продолжительностью 28 календарных дней. Для работников, занятых на работах с опасными или вредными условиями, предусматривается дополнительный отпуск.

Работнику в течение рабочего дня должен предоставляться перерыв не более двух часов и не менее 30 минут, который в рабочее время не включается. Всем работникам предоставляются выходные дни, работа в выходные дни производится только с письменного согласия работника.

6.1.2 ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ МЕРОПРИЯТИЯ ПРИ КОМПОНОВКЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ ИССЛЕДОВАТЕЛЯ

Рабочее место при эксплуатации персонального компьютера необходимо оборудовать исходя из соображений техники безопасности.

Рабочие места с компьютерами должны размещаться таким образом, чтобы расстояние от экрана одного видеомонитора до тыла другого было не менее 2,0 м, а расстояние между боковыми поверхностями видеомониторов – не менее 1,2 м. Рабочие места с персональными компьютерами по отношению к световым проемам должны располагаться так, чтобы естественный свет падал сбоку, преимущественно слева. Оконные проемы в помещениях должны быть оборудованы регулируемыми устройствами типа: жалюзи, занавесей, и др. Рабочая мебель для пользователей компьютерной техникой должна отвечать следующим требованиям:

- высота рабочей поверхности стола должна регулироваться в пределах 680 - 800 мм; при отсутствии такой возможности высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм;

- рабочий стол должен иметь пространство для ног высотой не менее 600 мм, глубиной на уровне колен не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног не менее 650 мм;

- рабочий стул (кресло) должен быть подъемно - поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также - расстоянию спинки от переднего края сиденья;

- рабочее место должно быть оборудовано подставкой для ног, имеющей ширину не менее 300 мм, глубину не менее 400 мм, регулировку по высоте в пределах до 150 мм и по углу наклона опорной поверхности подставки до 20 градусов; поверхность подставки должна быть рифленой и иметь по переднему краю бортик высотой 10 мм;

- рабочее место с персональным компьютером должно быть оснащено легко перемещаемым пюпитром для документов.

6.2 ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Социальная ответственность или корпоративная социальная ответственность это ответственность перед людьми и данными им обещаниями, когда организация учитывает интересы коллектива и общества, возлагая на себя ответственность за влияние их деятельности на заказчиков, поставщиков, работников, акционеров (IC CSR 26000:2011).

Данная научно-исследовательская работа выполнялась в помещении 10 корпуса Томского Политехнического университета в кабинете 337. Помещение оснащено видео-дисплейными терминалами(ВДТ), персональными электронно-вычислительными машинами(ПЭВМ), компьютерными столами, стульями, кофе машиной и противопожарной сигнализацией. Помещение относится к классу помещений без повышенной

опасности, так как отсутствуют условия, создающие повышенную или особо повышенную опасность.

Для того, чтобы обеспечивать производственную безопасность необходимо проанализировать воздействия на человека вредных и опасных производственных факторов, которые возможно возникают при разработке или эксплуатации проекта.

Все производственные факторы классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические и психофизические. Для данной работы целесообразно рассмотреть физические и психофизические вредные и опасные факторы производства, характерные как для рабочей зоны программиста, как разработчика рассматриваемой в данной работе системы, так и для рабочей зоны пользователя готового продукта – врача-оператора ПЭВМ.

Таблица 6.2.1 – Вредные и опасные производственные факторы при выполнении работ за ПЭВМ

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-74)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Работа за ПЭВМ	1) Повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны; 2) Повышенный уровень электромагнитных излучений 3) Недостаточная освещенность рабочей зоны. 4) Монотонный режим работы	1) Опасность поражения электрическим током; 2) Опасность возникновения пожара.	1) СанПиН 2.2.4.548-96; 2) СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03; 3) СП 52.13330.2011[3]; 4) ГОСТ Р 12.1.019-2009 ССБТ; 5) СНиП 21-01-97.

6.3 АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ТРУДА НА РАБОЧЕМ МЕСТЕ

Рабочее место располагается на 3 этаже 10 корпуса ТПУ, в аудитории 337. Помещение представляет собой комнату размером 5,4 м на 4,4 м, высотой 3,0 м, 1 окно выходящее на север, в помещении находится (4 компьютера, 5 человек).

Рабочее место при эксплуатации персонального компьютера необходимо оборудовать исходя из соображений техники безопасности.

Рабочие места с компьютерами должны размещаться таким образом, чтобы расстояние от экрана одного видеомонитора до тыла другого было не

менее 2,0 м, а расстояние между боковыми поверхностями видеомониторов - не менее 1,2 м. Рабочие места с персональными компьютерами по отношению к световым проемам должны располагаться так, чтобы естественный свет падал сбоку, преимущественно слева. Оконные проемы в помещениях должны быть оборудованы регулируемыми устройствами типа: жалюзи, занавесей, и др. Рабочая мебель для пользователей компьютерной техникой должна отвечать следующим требованиям:

- высота рабочей поверхности стола должна регулироваться в пределах 680 - 800 мм; при отсутствии такой возможности высота рабочей поверхности стола должна составлять 725 мм;

- рабочий стол должен иметь пространство для ног высотой не менее 600 мм, глубиной на уровне колен не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног не менее 650 мм;

- рабочий стул (кресло) должен быть подъемно - поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также - расстоянию спинки от переднего края сиденья;

- рабочее место должно быть оборудовано подставкой для ног, имеющей ширину не менее 300 мм, глубину не менее 400 мм, регулировку по высоте в пределах до 150 мм и по углу наклона опорной поверхности подставки до 20 градусов; поверхность подставки должна быть рифленой и иметь по переднему краю бортик высотой 10 мм;

- рабочее место с персональным компьютером должно быть оснащено легко перемещаемым пюпитром для документов.

6.4 АНАЛИЗ ОПАСНЫХ И ВРЕДНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ

6.4.1 МИКРОКЛИМАТ

Микроклиматические параметры—это сочетание температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха. Эти параметры в

значительной степени влияют на функциональную деятельность человека, его самочувствие здоровье, а также и на надежность работы вычислительной техники.

Оптимальные и допустимые значения параметров микроклимата приведены в таблице 6.4.1.

Таблица 6.4.1 – Оптимальные и допустимые нормы микроклимата

Период года	Температура, °С					Относительная влажность, %			
	Оптим- альная	Допустимая на рабочих местах				Оптимала- льная	Допустима- мая	Оптимала- льн ая, не более	Допсти- мая, Не более
		Верхняя		Нижняя					
		Пост.	Не пост.	Пост.	Не пост.				
Холодный	22-24	25	26	21	18	40-60	75	0.1	0.1
Теплый	23-25	28	30	22	20	40-60	70	0.1	0.1

Повышенная влажность воздуха ($\varphi > 85\%$) затрудняет терморегуляцию организма, т.к. происходит снижения испарения пота, а пониженная влажность ($\varphi < 20\%$) вызывает пересыхание слизистых оболочек дыхательных путей.

6.4.2 УРОВЕНЬ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Уровень электромагнитных излучений на рабочем месте оператора ПЭВМ является вредным фактором производственной среды, величины параметров которого определяются СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03.

Нарушения в организме человека при воздействии электромагнитных полей незначительных напряжений носят обратимый характер. При воздействии полей, имеющих напряженность выше предельно допустимого уровня, развиваются нарушения со стороны нервной, сердечно-сосудистой систем, органов пищеварения и некоторых биологических показателей крови. Допустимые уровни воздействия электрического поля представлены в таблице 6.4.2.

Таблица 6.4.2 – Допустимые уровни воздействия электрического поля

ПДУ, кВ/м	Условия облучения
0.5	внутри жилых зданий
0.0	на территории зоны жилой застройки
0.0	в населенной местности вне зоны жилой застройки; (земли городов в пределах городской черты в границах их перспективного развития на 10 лет, пригородные и зеленые зоны, курорты, земли поселков городского типа в пределах поселковой черты и сельских населенных пунктов в пределах черты этих пунктов) а также на территории огородов и садов;
0.0	на участках пересечения воздушных линий электропередачи с автомобильными дорогами I – IV категорий;
5.0	в ненаселенной местности (незастроенные местности, хотя бы и часто посещаемые людьми, доступные для транспорта, и сельскохозяйственные угодья);
0.0	в труднодоступной местности (недоступной для транспорта и сельскохозяйственных машин) и на участках, специально выгороженных для исключения доступа населения.

Согласно СанПиН 2.4.1340-03 напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг ВДТ по электрической составляющей должна быть не более:

в диапазоне частот 5 Гц – 2 кГц – 25 В/м;

в диапазоне частот 2 – 400 кГц – 2.5 В/м.

6.4.3 ОСВЕЩЕННОСТЬ

Недостаточное освещение низкого качества способствует утомляемости зрения, что способствует его снижению, а порой и ведет к слепоте. Недостаточное освещение участков рабочих мест может стать причиной травматизма. Для рассматриваемого нами случая источниками вредного фактора воздействия могут служить недостаточное количество естественного освещения; слишком интенсивное или недостаточное искусственное освещение.

Естественное освещение источником, которого служит поток энергии солнца, является наиболее гигиеничным. Тем не менее, его, как правило, недостаточно для нормальной работы в лаборатории, поэтому на рабочих местах оказываются задействованы источники искусственного освещения. Они могут быть обеспечены по средствам использования люминесцентных ламп ЛВ (белого цвета) мощностью 20, 40, 80 Вт. На рабочих местах с искусственным источником освещения установлена допустимая

освещенность, в соответствии с действующей санитарной нормой и правил СНиП 23-05-95.

«Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03» устанавливают минимально допустимую освещенность рабочей поверхности в производственных помещениях в соответствии с видом деятельности. Согласно СНиП 23-05-95 зрительную работу делят на 8 разрядов в зависимости от размера объекта и условий зрительной работы. Примем четвертый разряд зрительной работы (средней точности). Для зрительной работы четвертого разряда приемлемые значения минимальной освещенности рабочей поверхности в производственном помещении в согласии со СНиП 23-05-95 отражены в таблице 5.4.3. На рабочей поверхности необходимо отсутствие резких теней, наличие которых создаёт неравномерно освещенные рабочие поверхности и способствует искажению размеров и форм объектов различия.

Таблица 6.4.3 – Нормирование значения освещенности на рабочих местах производственных помещений при искусственном освещении

Характер зрительн. работы	Наименьший размер объекта, мм	Подразряд зрительной работы	Контраст объекта различия с фоном	Характер фона	Освещенность, лк	
					Комбинированное	Общее
Средняя точность (4 разряд зрительной работы)	0,5-1,0	а	Малый	Темный	750	300
		б	Малый	Средний	500	200
			Средний	Темный	500	200
		в	Малый	Светлый	400	200
			Средний	Светлый	400	200
			Большой	Темный	400	200
		г	Средний	Светлый	300	150
			Большой	Светлый	300	150
			Большой	Средний	300	150

В соответствии со СНиП 23-05-95 газоразрядные лампы, принято использовать в качестве основного источника света. Главными преимуществами подобных ламп в сравнении с лампами накаливания это высокая светоотдача – 40–110 лм/Вт, более длительный срок эксплуатации (до 8000–12000ч), получение светового потока с необходимым спектром излучения. Так же, люминесцентные лампы, рекомендованы для применения

в производственных помещениях, обеспечивая необходимый уровень освещения, сохраняя зрение, снижая утомляемость, повышая работоспособность. С другой стороны, пульсацию светового потока, слепящее действие – все следует учесть при производственном процессе. С целью снижения коэффициента пульсации люминесцентных ламп их необходимо подключать в трехфазные электрические сети.

Метод коэффициента светового потока позволяет рассчитать общий равномерный световой поток искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности, учитывает световые потоки, отражённые от потолка и стен. Длина помещения $A = 5,4$ м, ширина $B = 4,4$ м, высота $= 3,0$ м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1$ м. В соответствии со СНиП 23-05-95 учитывая разряд зрительной работы, следует обеспечить освещенность не меньше чем $E=300$ лк.

Площадь помещения: $S = A \times B = 23,76 \text{ м}^2$.

Недавно побеленные стены с окнами обладают коэффициентом отражения, без штор $R_C=30\%$, для потолка недавно побеленного $R_{II}=50\%$. При малом выделении пыли в помещении коэффициент запаса равен $K_z=1,5$. Для люминесцентных ламп характерен коэффициент неравномерности $Z=1,1$.

Рассчитываем систему общего люминесцентного освещения.

Выбираем светильники типа ОД, $\lambda = 1,4$. Приняв $h_c = 0,5$ м, определяем расчетную высоту:

$$h = H - h_c - h_{pn} = 3 - 0,5 - 0,8 = 1,7 \text{ м};$$

Расстояние между светильниками:

$$L = \lambda \cdot h = 1,4 \cdot 1,7 = 2,38 \text{ м};$$

Расстояние от крайнего ряда светильников до стены:

$$L/3 = 0,79 \text{ м}.$$

Определяем количество рядов светильников и количество светильников в ряду:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{(B - \frac{2}{3}L)}{L} + 1 = \frac{(4,4 - \frac{2}{3} \cdot 2,38)}{2,38} + 1 = 2,18 \approx 2.$$

$$n_{\text{св}} = \frac{(A - \frac{2}{3}L)}{l_{\text{св}} + 0,5} = \frac{(24 - 23 \cdot 4,5)}{1,23 + 0,5} = 2,20 \approx 2.$$

Размещаем светильники в три ряда. В каждом ряду можно установить 2 светильников типа ОД мощностью 40 Вт (с длиной 1,23 м), при этом разрывы между светильниками в ряду составят 50 см. Изображаем в масштабе план помещения и размещения на нем светильников (рис. 6.4.3). Учитывая, что в каждом светильнике установлено две лампы, общее число ламп в помещении $N = 8$.

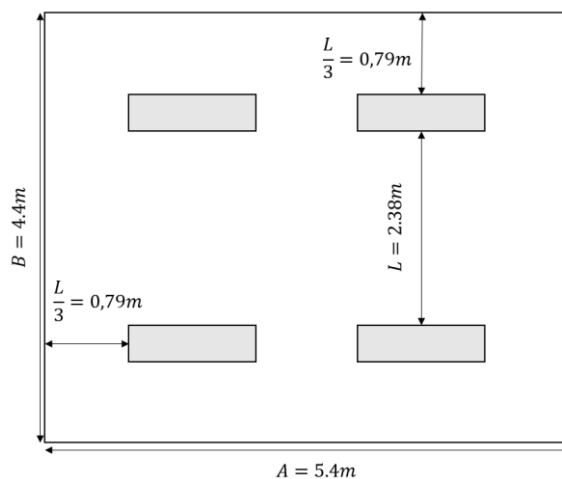


Рисунок 6.4.3 – План помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами

Находим индекс помещения

$$i = S / h(A + B) = 23,76 / (1,7(5,4 + 4,4)) = 1,43.$$

По литературарам определяем коэффициент использования светового потока: $\eta = 0,51$.

Определяем потребный световой поток ламп в каждом из рядов:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 23,76 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{8 \cdot 0,51} = 2882 \text{ лм}$$

По литературарам выбираем ближайшую стандартную лампу – ЛТБ 40 Вт с потоком 2850 лм. Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{л.станд}} - \Phi_{\text{л.расч}}}{\Phi_{\text{л.станд}}} \cdot 100\% \leq 20\%$$

Получаем: $-10\% \leq 1.12\% \leq +20\%$

Таким образом, полученный световой поток светильника соответствует пределам необходимого диапазона.

6.4.4 ШУМ

Источниками вредного шума на представленном рабочем месте могут служить работающие персональные компьютеры, вентиляция, кондиционер.

Наличие сильного шума вызывает проблемы с распознаванием цветовых сигналов, понижает скорость восприятия цвета, остроту зрения, может вызвать зрительную дезадаптацию, а также способствует нарушениям восприятия визуальной информации и понижает способность выполнения координированных движений. Производительность труда при этом уменьшается на 5 – 12%. Длительное шумовое воздействие с уровнем звукового давления 90 дБ понижает производительность труда на 30 – 60%. Согласно ГОСТ 12.1.003-83 с изм. 1999 г. эквивалентный уровень звука не должен превышать 50 дБА. В таблице 6.4.4 приведены допустимые уровни звукового давления на рабочем месте.

Таблица 6.4.4 – Допустимы уровни звукового давления на рабочем месте

Вид деятельности	Частота, Гц							
	Уровень звукового давления, дБ							
	62	125	250	500	1000	2000	4000	8000
Научная деятельность, проектирование	71	61	54	49	45	42	40	38

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ.

СКЗ:

1.устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;

2.изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения;

3.применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения (в качестве материала можно использовать минеральную вату, гипсокартон, стекловату, базальтовую вату, древесное волокно, вспененный полиэтилен и др.);

СИЗ:

применение спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

Наибольший уровень шума в нашей лаборатории у работающего кондиционера, составляющий 40 дБА. В рабочем помещении, по замерам, уровень звука составляет 25-40 дБА, в зависимости от того, работает кондиционер или нет. Соответственно уровень звука находится в номе. Для дальнейшего его снижения можно предложить следующие мероприятия: – применить звукопоглощающее покрытие стен; – экранировка рабочего места; – установка менее шумного кондиционера.

6.4.5 ЭЛЕКТРОБЕЗОПАСНОСТЬ

Лаборатория относится к помещению без повышенной опасности поражения электрическим током (в которой отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность).

Помещение без повышенной опасности (сухое, хорошо отапливаемое, помещение с токонепроводящими полами, с температурой 18–20 °С, с влажностью 40–50%. Электробезопасность является опасным фактором и обычно она связана со следующими источниками:

- поражение электрическим током;
- статическое электричество;
- молниезащита.

Мероприятия защиты при электробезопасности следующие:

- отключать электрооборудование при его ремонте;
- периодически снимать электростатическое напряжение, касаясь пальцами рук, заземленных поверхностей;
- для безопасности во время гроз необходимо удостовериться о наличие молниеотвода, и того факта, что все розетки в кабинете заземлены.

В отличие от других источников опасности электрический ток нельзя обнаружить без специального оборудования и приборов, поэтому воздействие его на человека чаще всего неожиданно.

Следствия воздействия электрического тока на тело человека приведены в таблице 6.4.5.

Таблица 6.4.5 –Воздействие электрического тока на тело человека

Вид воздействия	Следствие	Виды электротравм
Термическое	Ожоги отдельных участков тела, нагрев внутренних органов	Электрический ожог, электрический знак, металлизация кожи
Биологическое	Разложение и возбуждение живых тканей, судорожное сокращение мышц	Механические повреждения
Электролитическое	Разложение крови и других жидкостей, нарушение их физико-химического состава	Электрический удар

Особое внимание необходимо уделять защите от статического электричества. Для его снижения применяют специальное покрытие полов, которое выполнено из линолеума антистатического поливинилхлоридного. К другому методу защиты можно отнести нейтрализацию зарядов ионизированным воздухом.

6.4.6 ОПАСНОСТЬ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОЖАРА

Возникновение пожара является опасным производственным фактором, т.к. пожар на предприятии наносит большой материальный ущерб, а также часто сопровождается травмами и несчастными случаями. Причём пожары

приводят к полной потере информации и большим трудностям восстановления всей информации в полном объеме. Регулирование пожаробезопасности производится СНиП 21-01-97.

Возможные виды источников воспламенения:

- Искра при разряде статического электричества;
- Искры от электрооборудования;
- Искры от удара и трения;
- Открытое пламя.

Согласно требованиям, в офисе необходимо вести журнал регистрации противопожарного инструктажа, инструкцию о мерах пожарной безопасности и инструкцию о порядке действий персонала при пожаре. Здание должно соответствовать требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, порошковых или углекислотных огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу (рисунок 6.4.6).



Рисунок 6.4.6 – План эвакуации из лаборатории

6.5 ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

В данном разделе рассматривается воздействие на окружающую среду деятельности по данному исследованию.

Данное исследование программного обеспечения и работа за ПЭВМ не являются экологически опасными работами, потому что результат, который выполнялся в данной работе, а также объекты, на которых будет реализоваться его использование операторами ПЭВМ относятся к предприятиям пятого класса.

Люминесцентные лампы, применяющиеся для искусственного освещения рабочих мест, также требуют особой утилизации, т.к. в них присутствует от 10 до 70 мг ртути, которая относится к чрезвычайно-опасным химическим веществам и может стать причиной отравления живых существ, а также загрязнения атмосферы, гидросферы и литосферы. Сроки службы таких ламп составляют около 5-ти лет, после чего их необходимо сдавать на переработку в специальных пунктах приема. Юридические лица обязаны сдавать лампы на переработку и вести паспорт для данного вида отходов.

6.6 БЕЗОПАСНОСТЬ В ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЯХ

Лаборатория расположена в городе Томск с континентально-циклоническим климатом и природные явления (землетрясения, наводнения, засухи, ураганы и т. д.), в данном городе отсутствуют. Возможными ЧС на объекте в данном случае в городе Томск могут быть сильные морозы и диверсия. Для Сибири в зимнее время года характерны морозы и метели. В результате порывов ветра могут быть обрывы линий электропитания, из-за чего возможны перебои в электроснабжении; перегрузки, которые могут стать причиной пожара. Для предотвращения подобных ситуаций необходима организация системы аварийного электропитания, по возможности проведение линии электроснабжения под землей. Низкие температуры могут привести к авариям систем теплоснабжения. В случае переморозив труб должны быть предусмотрены запасные обогреватели. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась. В последнее время, в связи с внешней политикой страны,

возможны проявления диверсии. Угрозы могут быть как ложным, так и действительными, поэтому необходимы меры предосторожности по этому поводу. В качестве мер безопасности могут быть приняты следующие действия—установка системы видеонаблюдения и круглосуточной охраны, сохранение конфиденциальной информации о охранной системе. Необходимо так же проводить информирование должностных лиц и тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

6.7 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ИЛИ ВЫВОДЫ ПО РАЗДЕЛУ

В заключении хотелось бы отметить, что целью раздела «Социальная ответственность», в данном случае, является ознакомление с основами безопасности труда на рабочем месте. В целом, знание и соблюдение нормативов допустимых для сотрудников является залогом успешной плодотворной работы. Поскольку выполненная работа является теоретической, то выработать какие-либо дополнительные рекомендации не представляется возможным, поскольку из смысла работы они не следуют. Характер работы не предполагает каких-либо специальных условий и использование каких-либо специальных приборов и оборудования.

Также, следует отметить, что все требующиеся условия и нормативы соблюдены на рабочем месте, в именно, в учебном учреждении и в офисных кабинетах согласно ГОСТ и ФЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ПО РАЗДЕЛУ «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

[1] СН 245-71. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий.

[2] ГОСТ 12.11.005-88. Общие санитарно-технические требования к воздуху рабочей зоны.

[3] СНиП 23-05-95. Естественное и искусственное освещение.

[4] СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.

[5] СанПиН 2.2.2.542-96. Гигиенические требования к видеодисплейным терминалам, персональным электронно-вычислительным машинам и организации работ.

[6] ГОСТ 12.1.009 – 2009. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения.

[7] ГОСТ 12.1.030 – 81. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление.

[8] ГОСТ 12.1.038-82 (2001). Электробезопасность. Предельно допустимые значения прикосновения и токов.

[9] НПБ 105-03. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности.

[10] СНиП 21-01-97. Пожарная безопасность зданий и сооружений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе аналитического представления элементов G -матрицы получены симметризованные колебательные волновые функции всех симметрий для молекул типа сферический волчок группы T_d . Всего 1948 симметризованных волновых функций (249, 157, 402, 525 и 615 симметрии A_1 , A_2 , E , F_1 и F_2 соответственно), принадлежащих полиадам $N = 2, 5, 3, 3, 5$ и 4 ($N = \nu_1 + 1/2\nu_2 + \nu_3 + 1/2\nu_4$) были рассчитаны в данной работе. Получены тетраэдрические ращепления для подуровней состояний, построены матрицы гамильтониана, соответствующих систем. Для молекулы метана это соответствует колебательным состояниям, расположенным в области $6000\text{--}12000\text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что, непосредственно, диссертантом выполнены части связанные с алгоритмизацией подпрограмм расчета матричных элементов для операторов координат одномерных, двумерных, трехмерных осцилляторов, что составляет примерно 30% всей процедуры. Вклад диссертанта в создание процедуры симметризации волновых функций можно оценить 40%. В части расчетов диссертантом выполнен расчет 720 волновых функций для состояний различных симметрий, что составляет 37% от всех выполненных расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Boudon, V. Spherical top theory and molecular spectra / V. Boudon, J. P. Champion, T. Gabard, [et al.]. – Text : electronic // Handbook of High-Resolution Spectroscopy. – 2011. – Vol. 3. – P. 1437–1460. – DOI: 10.1002/9780470749593.
- [2] Moret-Bailly, J. Interpretation of rotation-vibration spectra of molecules with tetrahedral or octahedral symmetry / J. Moret-Bailly // Cahiers de Physique. – 1961. – Vol. 5. – P. 237–314.
- [3] Fano, U. Irreducible Tensorial Sets / U. Fano, G. Racah. – New York : Academic Press, 1959. – 180 p. – ISBN 978-1483253848.
- [4] Wigner, E. P. Group Theory / E. P. Wigner. – New York : Academic Press, 1959. – 372 p. – ISBN 978-0127505503.
- [5] Hecht, K. T. The vibration-rotation energies of tetrahedral XY_4 molecules: Part I. Theory of spherical top molecules / K. T. Hecht. – Text : electronic // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1960. – Vol. 5. – P. 355–389. – DOI: 10.1016/0022-2852(61)90102-3.
- [6] Champion, J. P. Developpement complet de l'hamiltonien de vibration-rotation adapté à l'étude des interactions dans les molécules toupies sphériques. Application aux bandes ν_2 et ν_4 de $^{12}\text{CH}_4$ / J. P. Champion. – Text : electronic // Canadian Journal Physics. – 1977. – Vol. 55. – P. 1802–1828. – DOI: 10.1139/p77-221.
- [7] Nielsen, H. H. The vibration-rotation energies of molecules / H. H. Nielsen. – Text : electronic // Reviews of Modern Physics. – 1951. – Vol. 23. – P. 90–136. – DOI: 10.1103/RevModPhys.23.90.
- [8] Watson, J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules / J. K. G. Watson. – Text : electronic // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – Vol. 46. – P. 1935–1949. – DOI: 10.1063/1.1840957.
- [9] Kwan, Y. Y. The interacting states of an asymmetric top molecule XY_2 of the group C_{2v} : Application to five interacting states (101), (021), (120), (200), and (002)

- of H_2^{16}O / Y. Y. Kwan. – Text : electronic // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1978. – Vol. 71. – P. 260–280. – DOI: 10.1016/0022-2852(78)90085-1.
- [10] Papousek, D. Molecular Vibrational–Rotational Spectra / D. Papousek, M. R. Aliev. – Amsterdam : Elsevier, 1982. – 323 p. – ISBN 978-0444997377.
- [11] Ulenikov, O. N. High–resolution Fourier transform spectra of CH_2D_2 : Pentade of the lowest interacting vibrational bands ν_4 (A_1), ν_7 (B_1), ν_9 (B_2), ν_5 (A_2), and ν_3 (A_1) / O. N. Ulenikov, R. N. Tolchenov, M. Koivusaari, [et al.]. – Text : electronic // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1994. – Vol. 167. – P. 109–130. – DOI: 10.1006/jmsp.1994.1221.
- [12] Ulenikov, O. N. High–resolution study of the $2\nu_5$ hybrid band of the CHD_3 molecule / O. N. Ulenikov, A. B. Malikova, S. Alanko, [et al.]. – Text : electronic // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1996. – Vol. 179. – P. 175–194. – DOI: 10.1006/jmsp.1996.0196.
- [13] Ulenikov, O. N. Precise study of the lowest vibration–rotational bands ν_5 and ν_3/ν_6 of the CHD_3 molecule / O. N. Ulenikov, G. A. Onopenko, N. E. Tyabaeva, [et al.]. – Text : electronic // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1997. – Vol. 186. – P. 293–313. – DOI: 10.1006/jmsp.1997.7431.
- [14] Moret-Bailly, J. Clebsch–Gordan coefficients adapted to cubic symmetry / J. Moret-Bailly, L. Gautier, J. Montagutelli. – Text : electronic // Journal of Molecular Spectroscopy. – 1965. – Vol. 15. – P. 355–377. – DOI: 10.1016/0022-2852(65)90151-7.
- [15] Ulenikov, O. N. Survey of the high resolution infrared spectrum of methane ($^{12}\text{CH}_4$ and $^{13}\text{CH}_4$): Partial vibrational assignment extended towards 12000 cm^{-1} / O. N. Ulenikov, E. S. Bekhtereva, S. Albert, [et al.]. – Text : electronic // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – Vol. 141. – P. 234–302. – DOI: 10.1063/1.4899263.
- [16] Hougen, J. T. Methane Symmetry Operations / J. T. Hougen. – Washington D.C. : National Bureau of Standards, 1976.
- [17] Wilson, E. B. The Vibration-Rotation Energy Levels of Polyatomic Molecules I. Mathematical Theory of Semirigid Asymmetrical Top Molecules / E.

- B. Wilson, J. B. Howard. – Text : electronic // The Journal of Chemical Physics. – 1936. – Vol. 4. – P. 260–268. – DOI: 10.1063/1.1749833.
- [18] Whitaker, E. T. A Treatise on the Analytical Dynamics of Particles and Rigid Bodies / E. T. Whitaker. – London : Cambridge University Press, 1927. – 456 p. – ISBN 978-0-521-35883-5.
- [19] Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem / E. Schrödinger. – Text : electronic // Annalen der Physik. – 1926. – Vol. 384. – P. 361–376. – DOI: 10.1002/andp.19263840404.
- [20] Dennison, D. M. The Vibrational Levels of Linear Symmetrical Triatomic Molecules / D. M. Dennison. – Text : electronic // Physical Review. – 1932. – Vol. 41. – P. 304–312. – DOI: 10.1002/10.1103/PhysRev.41.721.
- [21] Shaffer, W. H. Degenerate Modes of Vibration and Perturbations in Polyatomic Molecules / W. H. Shaffer. – Text : electronic // Reviews of Modern Physics. – 1944. – Vol. 16. – P. 245–259. – DOI: 10.1103/RevModPhys.16.245.
- [22] Wu, G. Z. Molecular vibration spectroscopy Principle and research / G. Z. Wu. – Beijing : Tsinghua University Press, 2001. – 250 p. – ISBN 7-302-04995-5.
- [23] Давыдов, А. С. Квантовая механика : учебник / А. С. Давыдов. – Москва : Издательство «НАУКА», 1973. – 704 с. – Текст : непосредственный.
- [24] Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer. – Text : electronic // Annalen der Physik – 1927. – Vol. 389. – P. 457–484. – DOI: 10.1002/andp.19273892002.
- [25] Epstein, Saul T. Ground-State Energy of a Molecule in the Adiabatic Approximation / Saul T. Epstein. – Text : electronic // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 44. – P. 836–837. – DOI: 10.1063/1.1726771.
- [26] Zhang, Y. W. Molecular spectroscopy / Y. W. Zhang – Hefei : University of Science and Technology of China Press, 1988. – 350 p. – ISBN 7-312-00053-3.
- [27] Makushkin, Y. S. Symmetry and Its Applications to the Problems of Molecular Vibration–Rotation Spectroscopy, Parts I and II, / Y. S. Makushkin, O. N. Ulenikov, A. E. Cheglov. – Tomsk : Tomsk State University Press, 1990. –

248 p (Part I). – 224 p (Part II). – ISBN 5-7511-0391-2 (Part I). – ISBN 5-7511-0405-6 (Part II).

[28] Varshalovitch, D. A. Quantum Theory of Angular Momentum / D. A. Varshalovitch, A. N. Moskalev, V. K. Khersonsky, – Singapore : World Scientific, 1988. – 528 p. – ISBN 978-9971-5-0107-5.

[29] Abramowitz, M. Handbook of Mathematical Functions With Formuias, Graphs, and Mathematical Tables / M. Abramowitz, I. A. Stegun. [et al.] – Washington D.C. : National Bureau of Standards, 1964. – 1046 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Известно,

$$\begin{aligned}\dot{\alpha}_j &= p_{\alpha_j} - (\gamma_j \omega_\beta - \beta_j \omega_\gamma); \\ \dot{\beta}_j &= p_{\beta_j} - (\alpha_j \omega_\gamma - \gamma_j \omega_\alpha); \\ \dot{\gamma}_j &= p_{\gamma_j} - (\beta_j \omega_\alpha - \alpha_j \omega_\beta);\end{aligned}\quad (1,1)$$

$$\dot{Q}_s = p_s + \Sigma_\alpha \omega_\alpha A_s^{(\alpha)}; \quad (1,2)$$

$$P_\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial \omega_\alpha} \right) = I_{\alpha\alpha} \omega_\alpha - I_{\alpha\beta} \omega_\beta - I_{\alpha\gamma} \omega_\gamma - \Sigma_s A_s^{(\alpha)} \dot{Q}_s + \Sigma_j (\beta_j \dot{\gamma}_j - \dot{\beta}_j \gamma_j); \quad (1,3)$$

$$2T = \Sigma_\alpha P_\alpha \omega_\alpha + \Sigma_s p_s \dot{Q}_s + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j} \dot{\alpha}_j + p_\Xi^2 + p_H^2 + p_Z^2; \quad (1,4)$$

Окончательные формулы:

$$2T = \Sigma_\alpha (P_\alpha - \Pi_\alpha) \omega_\alpha + \Sigma_s p_s^2 + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j}^2 + p_\Xi^2 + p_H^2 + p_Z^2; \quad (1,5)$$

$$\Pi_\alpha = -\Sigma_s A_s^{(\alpha)} p_s + \Sigma_j (\beta_j p_{\gamma_j} - \gamma_j p_{\beta_j}); \quad (1,6)$$

$$P_\alpha - \Pi_\alpha = I_{\alpha\alpha}' \omega_\alpha - I_{\alpha\beta}' \omega_\beta - I_{\alpha\gamma}' \omega_\gamma; \quad (1,7)$$

$$I_{\alpha\alpha}' = I_{\alpha\alpha} - \Sigma_s \left(A_s^{(\alpha)} \right)^2 - \Sigma_j (\beta_j^2 + \gamma_j^2); \quad (1,8)$$

$$I_{\alpha\beta}' = I_{\alpha\beta} + \Sigma_s A_s^{(\alpha)} A_s^{(\beta)} - \Sigma_j \alpha_j \beta_j; \quad (1,9)$$

Отметим, что уравнение (1,4) отличается от уравнении (1,5) частью $\Sigma_s p_s \dot{Q}_s + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j} \dot{\alpha}_j$ (знумеровывается (1)). Подставим уравнения (1,1) и (1,2) в часть (1) для замены $\dot{Q}_s$ и $\dot{\alpha}_j$ и получим для (1):

$$\begin{aligned}\Sigma_s p_s \dot{Q}_s + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j} \dot{\alpha}_j \\ = \Sigma_s p_s^2 + \Sigma_s \Sigma_\alpha p_s A_s^{(\alpha)} \omega_\alpha + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j}^2 - \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j} (\gamma_j \omega_\beta - \beta_j \omega_\gamma)\end{aligned}$$

Далее, рассмотрим часть $\Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j} (\gamma_j \omega_\beta - \beta_j \omega_\gamma)$.

$$\begin{aligned}\Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j} (\gamma_j \omega_\beta - \beta_j \omega_\gamma) \\ = \Sigma_j [p_{\alpha_j} (\gamma_j \omega_\beta - \beta_j \omega_\gamma) + p_{\gamma_j} (\beta_j \omega_\alpha - \alpha_j \omega_\beta) + p_{\beta_j} (\alpha_j \omega_\gamma - \gamma_j \omega_\alpha)] \\ = \Sigma_j \Sigma_\alpha (p_{\gamma_j} \beta_j - p_{\beta_j} \gamma_j) \omega_\alpha\end{aligned}$$

Тогда ,

$$(1) = \Sigma_s p_s^2 + \Sigma_s \Sigma_\alpha p_s A_s^{(\alpha)} \omega_\alpha + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j}^2 - \Sigma_j \Sigma_\alpha (p_{\gamma_j} \beta_j - p_{\beta_j} \gamma_j) \omega_\alpha \\ = \Sigma_s p_s^2 + \Sigma_j \Sigma_\alpha p_{\alpha_j}^2 + (-\Sigma_\alpha \Pi_\alpha \omega_\alpha)$$

$$P_\alpha - \Pi_\alpha = I_{\alpha\alpha} \omega_\alpha - I_{\alpha\beta} \omega_\beta - I_{\alpha\gamma} \omega_\gamma + \Sigma_s A_s^{(\alpha)} (p_s - \dot{Q}_s) \\ + \Sigma_j \left[\beta_j (\dot{\gamma}_j - p_{\gamma_j}) - \gamma_j (\dot{\beta}_j - p_{\beta_j}) \right]$$

Известно, что

$$p_s - \dot{Q}_s = -\Sigma_\alpha A_s^{(\alpha)} \omega_\alpha ; \dot{\gamma}_j - p_{\gamma_j} = \alpha_j \omega_\beta - \beta_j \omega_\alpha ; \dot{\beta}_j - p_{\beta_j} = \gamma_j \omega_\alpha - \alpha_j \omega_\beta$$

То есть,

$$P_\alpha - \Pi_\alpha = \left[I_{\alpha\alpha} - \Sigma_s \left(A_s^{(\alpha)} \right)^2 - \Sigma_j (\beta_j^2 + \gamma_j^2) \right] \omega_\alpha \\ - \left[I_{\alpha\beta} + \Sigma_s A_s^{(\alpha)} A_s^{(\beta)} - \Sigma_j \alpha_j \beta_j \right] \omega_\beta \\ - [I_{\alpha\gamma} + \Sigma_s A_s^{(\alpha)} A_s^{(\gamma)} - \Sigma_j \alpha_j \gamma_j] \omega_\gamma = I_{\alpha\alpha}' \omega_\alpha - I_{\alpha\beta}' \omega_\beta - I_{\alpha\gamma}' \omega_\gamma \quad (1,10)$$

Следовательно, преобразование уравнения (1,4) в (1,5) справедливо.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Прежде всего, имеем

$$V_0 = \Sigma_{s\sigma} (\lambda_s/2) Q_{s\sigma}^2, \text{ где } \lambda_s = (2\pi c \omega_s)^2; \quad (2,1)$$

$$\Sigma_s l_{is}^{(\alpha)} Q_s = M_i^{\frac{1}{2}} \delta \alpha_i' \quad (2,2)$$

$$\Sigma_i \Sigma_\alpha l_{is}^{(\alpha)} l_{is'}^{(\alpha)} = \delta_{ss'} \quad (2,3)$$

т. е. сейчас единица измерения частоты колебания- s^{-1} , и V_0 -потенциальная энергия.

Так как для нулевого приближения нормальные координаты $Q_{s\sigma}/q_{s\sigma}$ включаются только в колебательной задаче, и запишем стационарное уравнение Шредингера для колебания

$$\hat{T}\psi + \hat{V}_0\psi = E_s\psi \quad (2,4)$$

Из классической механики известно, что кинетическая энергия для ядер имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_\alpha M_i \dot{\alpha}_{i'}^2 = \frac{1}{2} \sum_i \sum_\alpha \left(\sum_s l_{is\sigma}^{(\alpha)} \dot{Q}_{s\sigma} \right) \left(\sum_{s'} l_{is'\sigma'}^{(\alpha)} \dot{Q}_{s'\sigma'} \right) \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \sum_i \sum_\alpha l_{is\sigma}^{(\alpha)} l_{is'\sigma'}^{(\alpha)} \dot{Q}_{s\sigma} \dot{Q}_{s'\sigma'} \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \sum_{s'\sigma'} \delta_{s\sigma, s'\sigma'} \dot{Q}_{s\sigma} \dot{Q}_{s'\sigma'} = \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \dot{Q}_{s\sigma}^2 \quad (2,5)
 \end{aligned}$$

Далее, импульс, сопряженный с нормальными координатами

$$P_{s\sigma} = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_{s\sigma}} = \frac{\partial \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \dot{Q}_{s\sigma}^2}{\partial \dot{Q}_{s\sigma}} = \dot{Q}_{s\sigma} \quad (2,6)$$

$$T = \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \dot{Q}_{s\sigma}^2 = \frac{1}{2} \sum_{s\sigma} P_{s\sigma}^2 \quad (2,7)$$

Подстановка соотношений (2,1) и (2,6) в уравнение (2,4) дает:

$$\frac{1}{2} \sum_{s\sigma} \hat{P}_{s\sigma}^2 \psi + \sum_{s\sigma} \left(\frac{\lambda_s}{2} \right) \hat{Q}_{s\sigma}^2 \psi = E_s \psi \quad (2,8)$$

И сделаем известную замену $Q_{s\sigma} = (\hbar^2 / \lambda_s)^{1/4} q_{s\sigma}$

$$\hat{P}_{s\sigma}^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_{s\sigma}^2} = -\hbar^2 \left(\frac{\lambda_s}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial^2}{\partial q_{s\sigma}^2} = \left(\frac{\lambda_s}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{p}_{s\sigma}^2$$

Уравнение Шредингера для колебаний имеет общий вид:

$$\frac{\lambda_s^{\frac{1}{2}} \hbar}{2} \sum_{s\sigma} \left[\frac{\hat{p}_{s\sigma}^2}{\hbar^2} + \hat{q}_{s\sigma}^2 \right] \psi(q_{s\sigma}) = E_s \psi(q_{s\sigma}) \quad (2,9)$$

Естественно, что для одномерного линейного гармонического осциллятора уравнение может быть записано как:

$$\frac{\lambda_s^{\frac{1}{2}} \hbar}{2} \left[\frac{\hat{p}_s^2}{\hbar^2} + \hat{q}_s^2 \right] \psi(q_s) = E_s \psi(q_s) \quad (2,10)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Согласно результатам, приведенным в Приложении 2, стационарное уравнение Шредингера для двухмерного гармонического осциллятора имеет следующий вид:

$$\frac{\lambda_s^{\frac{1}{2}} \hbar}{2} [\frac{\hat{p}_{s_1}^2}{\hbar^2} + \hat{q}_{s_1}^2 + \frac{\hat{p}_{s_2}^2}{\hbar^2} + \hat{q}_{s_2}^2] \psi(q_{s_1}, q_{s_2}) = E_s \psi(q_{s_1}, q_{s_2}) \quad (3,1)$$

Для того, чтобы решить уравнение (3,1), необходимо сделать замену:

$$q_{s_1} = r_s \cos \chi_s, q_{s_2} = r_s \sin \chi_s, \quad (3,2)$$

Производные новых координат от старых координат могут быть записаны в виде матрицы:

$$\begin{pmatrix} dq_{s_1} \\ dq_{s_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi_s & -r_s \sin \chi_s \\ \sin \chi_s & r_s \cos \chi_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dr_s \\ d\chi_s \end{pmatrix} \quad (3,3)$$

и соответствующая обратная матрица:

$$\begin{pmatrix} dr_s \\ d\chi_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi_s & \sin \chi_s \\ -\frac{1}{r_s} \sin \chi_s & \frac{1}{r_s} \cos \chi_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dq_{s_1} \\ dq_{s_2} \end{pmatrix} \quad (3,4)$$

Исходя из приведенного выше соотношения, сопряженные импульсы можно представить с помощью новых координат

$$\hat{p}_{s_1} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{s_1}} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r_s} \frac{\partial r_s}{\partial q_{s_1}} + \frac{\partial}{\partial \chi_s} \frac{\partial \chi_s}{\partial q_{s_1}} \right) = -i\hbar \left(\cos \chi_s \frac{\partial}{\partial r_s} - \frac{1}{r_s} \sin \chi_s \frac{\partial}{\partial \chi_s} \right) \quad (3,5)$$

$$\hat{p}_{s_2} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{s_2}} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r_s} \frac{\partial r_s}{\partial q_{s_2}} + \frac{\partial}{\partial \chi_s} \frac{\partial \chi_s}{\partial q_{s_2}} \right) = -i\hbar \left(\sin \chi_s \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{1}{r_s} \cos \chi_s \frac{\partial}{\partial \chi_s} \right) \quad (3,6)$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_{s_1}^2 &= -\hbar^2 \left(\cos^2 \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} + \frac{2 \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial \chi_s} - \frac{2 \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \chi_s} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sin^2 \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{1}{r_s^2} \sin^2 \chi_s \frac{\partial^2}{\partial \chi_s^2} \right) \\ \hat{p}_{s_2}^2 &= -\hbar^2 \left(\sin^2 \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} - \frac{2 \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial \chi_s} + \frac{2 \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \chi_s} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cos^2 \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{1}{r_s^2} \cos^2 \chi_s \frac{\partial^2}{\partial \chi_s^2} \right) \end{aligned}$$

Для двухмерного линейного гармонического осциллятора окончательная форма уравнения Шредингера выглядит следующим образом:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} + \frac{1}{r_s} \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{1}{r_s^2} \frac{\partial^2}{\partial \chi_s^2} + \left[\left(\frac{2E}{\hbar \lambda_s^{1/2}} \right) - r_s^2 \right] \right\} \psi(r_s, \chi_s) = 0 \quad (3,7)$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Аналогично, стационарное уравнение Шредингера для трехмерного гармонического осциллятора имеет следующий вид:

$$\frac{\lambda_s \frac{1}{2} \hbar}{2} \left[\frac{\hat{p}_{s1}^2}{\hbar^2} + \hat{q}_{s1}^2 + \frac{\hat{p}_{s2}^2}{\hbar^2} + \hat{q}_{s2}^2 + \frac{\hat{p}_{s3}^2}{\hbar^2} + \hat{q}_{s3}^2 \right] \psi(q_{s1}, q_{s2}, q_{s3}) = E_s \psi(q_{s1}, q_{s2}, q_{s3}) \quad (4,1)$$

В отличие от дважды вырожденного гармонического осциллятора, для замены требуются три независимые новые координаты r_s , θ_s и χ_s .

$$q_{s,1} = r_s \sin \theta_s \cos \chi_s, q_{s,2} = r_s \sin \theta_s \sin \chi_s \text{ и } q_{s,3} = r_s \cos \theta_s. \quad (4,2)$$

Далее, здесь используем метод, отличный от метода, указанного в Приложении 3. Дифференцирование от новых координат можно рассматривать как оператор

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_s} &= \frac{\partial q_{s1}}{\partial r_s} \frac{\partial}{\partial q_{s1}} + \frac{\partial q_{s2}}{\partial r_s} \frac{\partial}{\partial q_{s2}} + \frac{\partial q_{s3}}{\partial r_s} \frac{\partial}{\partial q_{s3}} \\ &= \sin \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial}{\partial q_{s1}} + \sin \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial}{\partial q_{s2}} + \cos \theta_s \frac{\partial}{\partial q_{s3}} \\ \frac{\partial}{\partial \theta_s} &= \frac{\partial q_{s1}}{\partial \theta_s} \frac{\partial}{\partial q_{s1}} + \frac{\partial q_{s2}}{\partial \theta_s} \frac{\partial}{\partial q_{s2}} + \frac{\partial q_{s3}}{\partial \theta_s} \frac{\partial}{\partial q_{s3}} \\ &= \sin \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial}{\partial q_{s1}} + \sin \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial}{\partial q_{s2}} + \cos \theta_s \frac{\partial}{\partial q_{s3}} \\ \frac{\partial}{\partial \chi_s} &= \frac{\partial q_{s1}}{\partial \chi_s} \frac{\partial}{\partial q_{s1}} + \frac{\partial q_{s2}}{\partial \chi_s} \frac{\partial}{\partial q_{s2}} + \frac{\partial q_{s3}}{\partial \chi_s} \frac{\partial}{\partial q_{s3}} \\ &= -r_s \sin \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial}{\partial q_{s1}} + r_s \sin \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial}{\partial q_{s2}} \end{aligned} \quad (4,3)$$

То есть дифференциальные операторы для новых координат могут быть представлены в виде линейных комбинаций дифференциальных операторов старых координат. И приведена следующая матричная форма:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r_s} \\ \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ \frac{\partial}{\partial \chi_s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta_s \cos \chi_s & \sin \theta_s \sin \chi_s & \cos \theta_s \\ r_s \cos \theta_s \cos \chi_s & r_s \cos \theta_s \sin \chi_s & -r_s \sin \theta_s \\ -r_s \sin \theta_s \sin \chi_s & r_s \sin \theta_s \cos \chi_s & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q_{s1}} \\ \frac{\partial}{\partial q_{s2}} \\ \frac{\partial}{\partial q_{s3}} \end{pmatrix} \quad (4,4)$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial q_{s1}} \\ \frac{\partial}{\partial q_{s2}} \\ \frac{\partial}{\partial q_{s3}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta_s \cos \chi_s & \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s} & -\frac{\sin \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \\ \sin \theta_s \sin \chi_s & \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s} & \frac{\cos \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \\ \cos \theta_s & -\frac{\sin \theta_s}{r_s} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial r_s} \\ \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ \frac{\partial}{\partial \chi_s} \end{pmatrix} \quad (4,5)$$

Очевидно, операторы импульсов, сопряженных с нормальными координатами, могут быть записаны в следующем виде:

$$\hat{p}_{s1} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{s1}} = -i\hbar \left[\sin \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} - \frac{\sin \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} \right] \quad (4,6)$$

$$\hat{p}_{s2} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{s2}} = -i\hbar \left[\sin \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} + \frac{\cos \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} \right] \quad (4,7)$$

$$\hat{p}_{s3} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_{s3}} = -i\hbar \left[\cos \theta_s \frac{\partial}{\partial r_s} - \frac{\sin \theta_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \right] \quad (4,8)$$

Чтобы получить выражения квадрата оператора импульса, выполним следующее вычисление:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s1}} \right) &= \sin \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} - \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial \theta_s} + \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \theta_s} \\ &+ \frac{\sin \chi_s}{r_s^2 \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} - \frac{\sin \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \chi_s} \\ \frac{\partial r_s}{\partial q_{s1}} &= \sin \theta_s \cos \chi_s \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s1}} \right) &= \cos \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial}{\partial r_s} + \sin \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \theta_s} - \frac{\sin \theta_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ &+ \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s^2} - \frac{\sin \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \chi_s} + \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s \sin^2 \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial q_{s_1}} = \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \chi_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_1}} \right) &= -\sin \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial}{\partial r_s} + \sin \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial^2}{\partial \chi_s \partial r_s} - \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ &+ \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \chi_s} - \frac{\cos \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} - \frac{\sin \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \chi_s^2} \\ \frac{\partial \chi_s}{\partial q_{s_1}} &= -\frac{\sin \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_{s_1}^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_{s_1}^2} = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial q_{s_1}} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_1}} \right) \\ &= -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial r_s}{\partial q_{s_1}} \left[\frac{\partial}{\partial r_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_1}} \right) \right] + \frac{\partial \theta_s}{\partial q_{s_1}} \left[\frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_1}} \right) \right] + \frac{\partial \chi_s}{\partial q_{s_1}} \left[\frac{\partial}{\partial \chi_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_1}} \right) \right] \right\} \\ &= -\hbar^2 \left[\sin^2 \theta_s \cos^2 \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} + \frac{\cos^2 \theta_s \cos^2 \chi_s}{r_s^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s^2} \right. \\ &+ \frac{\sin^2 \chi_s}{r_s^2 \sin^2 \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \chi_s^2} - \frac{2 \sin \theta_s \cos \theta_s \cos^2 \chi_s}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial \theta_s} + \frac{\cos \theta_s \sin^2 \chi_s}{r_s^2 \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ &+ \frac{2 \sin \theta_s \cos \theta_s \cos^2 \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial r_s} + \frac{2 \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s^2 \sin^2 \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} \\ &+ \frac{\cos^2 \theta_s \cos^2 \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{\sin^2 \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial r_s} - \frac{2 \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \chi_s \partial r_s} \\ &\left. - \frac{2 \cos \theta_s \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s^2 \sin \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \chi_s} \right] \end{aligned} \tag{4,9}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_2}} \right) &= \sin \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} - \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial \theta_s} + \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \theta_s} \\ &- \frac{\cos \chi_s}{r_s^2 \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} + \frac{\cos \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \chi_s} \\ \frac{\partial r_s}{\partial q_{s_2}} &= \sin \theta_s \sin \chi_s \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_2}} \right) &= \cos \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial}{\partial r_s} + \sin \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \theta_s} - \frac{\sin \theta_s \sin \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ &\quad + \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s^2} - \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s \sin^2 \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} + \frac{\cos \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \chi_s} \\ \frac{\partial \theta_s}{\partial q_{s_2}} &= \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \chi_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_2}} \right) &= \sin \theta_s \cos \chi_s \frac{\partial}{\partial r_s} + \sin \theta_s \sin \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s \partial \chi_s} + \frac{\cos \theta_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ &\quad + \frac{\cos \theta_s \sin \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \chi_s} - \frac{\sin \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} + \frac{\cos \chi_s}{r_s \sin \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \chi_s} \\ \frac{\partial \chi_s}{\partial q_{s_2}} &= \frac{\cos \chi_s}{r_s \sin \theta_s}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{p}_{s_2}^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_{s_2}^2} = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial q_{s_2}} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_2}} \right) \\ &= -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial r_s}{\partial q_{s_2}} \left[\frac{\partial}{\partial r_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_2}} \right) \right] + \frac{\partial \theta_s}{\partial q_{s_2}} \left[\frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_2}} \right) \right] + \frac{\partial \chi_s}{\partial q_{s_2}} \left[\frac{\partial}{\partial \chi_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_2}} \right) \right] \right\} \\ &= -\hbar^2 \left[\sin^2 \theta_s \sin^2 \chi_s \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} + \frac{\cos^2 \theta_s \sin^2 \chi_s}{r_s^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s^2} + \frac{\cos^2 \chi_s}{r_s^2 \sin^2 \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \chi_s^2} \right. \\ &\quad - \frac{2 \sin \theta_s \cos \theta_s \sin^2 \chi_s}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial \theta_s} + \frac{\cos \theta_s \cos^2 \chi_s}{r_s^2 \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} \\ &\quad + \frac{2 \sin \theta_s \cos \theta_s \sin^2 \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial r_s} - \frac{2 \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s^2 \sin^2 \theta_s} \frac{\partial}{\partial \chi_s} \\ &\quad + \frac{2 \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \chi_s \partial r_s} + \frac{\cos^2 \theta_s \sin^2 \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{\cos^2 \chi_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial r_s} \\ &\quad \left. + \frac{2 \cos \theta_s \sin \chi_s \cos \chi_s}{r_s^2 \sin \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial \chi_s} \right] \end{aligned} \tag{4,10}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial r_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_3}} \right) &= \cos \theta_s \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} + \frac{\sin \theta_s}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial \theta_s} - \frac{\sin \theta_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial r_s} \\ \frac{\partial r_s}{\partial q_{s_3}} &= \cos \theta_s\end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta_s} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_3}} \right) = -\sin \theta_s \frac{\partial}{\partial r_s} + \cos \theta_s \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial r_s} - \frac{\cos \theta_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} - \frac{\sin \theta_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s^2}$$

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial q_{s_3}} = -\frac{\sin \theta_s}{r_s}$$

$$\frac{\partial \chi_s}{\partial q_{s_3}} = 0$$

$$\begin{aligned} \hat{p}_{s_3}^2 &= -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial q_{s_3}^2} = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial q_{s_3}} \left(\frac{\partial}{\partial q_{s_3}} \right) \\ &= -\hbar^2 \left[\cos^2 \theta_s \frac{\partial^2}{\partial r_s^2} + \frac{2 \sin \theta_s \cos \theta_s}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial \theta_s} - \frac{2 \sin \theta_s \cos \theta_s}{r_s} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s \partial r_s} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sin^2 \theta_s}{r_s} \frac{\partial}{\partial r_s} + \frac{\sin^2 \theta_s}{r_s^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_s^2} \right] \end{aligned} \quad (4,11)$$

Подстановка уравнений (4,9), (4,10), (4,11) и замены (4,2) в уравнение Шредингера (4,1) дает окончательную форму:

$$\begin{aligned} &\left[\frac{1}{r_s^2} \frac{\partial}{\partial r_s} (r_s^2 \frac{\partial}{\partial r_s}) + \frac{1}{r_s^2 \sin \theta_s} \frac{\partial}{\partial \theta_s} (\sin \theta_s \frac{\partial}{\partial \theta_s}) + \frac{1}{r_s^2 \sin^2 \theta_s} \frac{\partial^2}{\partial \chi_s^2} + \left(\frac{2E}{\hbar \lambda_s^{1/2}} \right) \right. \\ &\quad \left. - r_s^2 \right] \psi(r_s, \theta_s, \chi_s) = 0 \end{aligned} \quad (4,12)$$