

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.194

Параметризация матричных элементов оператора эффективного дипольного момента в случае молекул типа асимметричного волчка. Приложение к молекуле NO₂

В.И. Перевалов, А.А. Лукашевская*

Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

Поступила в редакцию 17.03.2014 г.

Предложена новая параметризация матричных элементов оператора эффективного дипольного момента для молекул типа асимметричного волчка. Она базируется на введении факторов Германа–Уоллиса для матричных элементов. Преимущество этой новой параметризации состоит в использовании параметров матричных элементов, которые явным образом описывают зависимость главного параметра от вращательных квантовых чисел J и K . Обсуждается применение этого подхода к молекуле NO₂ с незамкнутой электронной оболочкой.

Ключевые слова: интенсивность линии, матричные элементы эффективного дипольного момента, асимметричный волчок, двуокись азота, NO₂; line intensity, effective dipole moment matrix elements, asymmetric top, nitrogen dioxide, NO₂.

Введение

Для вычисления интенсивностей спектральных линий молекул типа асимметричного волчка в рамках метода эффективных операторов в настоящее время широко используется параметризация матричных элементов эффективного дипольного момента, предложенная У.-М. Flaud и Н.С. Samu-Реугет [1, 2]. Параметризация базируется на выражении для оператора Z -компоненты эффективного дипольного момента в пространственно-фиксированной системе координат в терминах декартовых компонент эффективного дипольного момента и оператора углового момента в молекулярно-фиксированной системе координат, а также направляющих косинусов.

В настоящей статье предложена модифицированная параметризация оператора эффективного дипольного момента. Она базируется на введении факторов Германа–Уоллиса для матричных элементов. Преимущество этой новой параметризации состоит в использовании параметров матричных элементов, которые явным образом описывают зависимость главного параметра от вращательных квантовых чисел J и K . Эта параметризация применена к молекуле NO₂ с незамкнутой электронной оболочкой.

* Валерий Иннокентьевич Перевалов (vip@lts.iao.ru), Анастасия Александровна Лукашевская (nastya_1@sibmail.com).

Интенсивность линии

Рассмотрим невозмущенную полосу симметричной трехатомной изогнутой вытянутой молекулы. Такая молекула имеет группу симметрии C_{2v} . Для этого типа молекул обычно используется представление I^r (рис. 1).

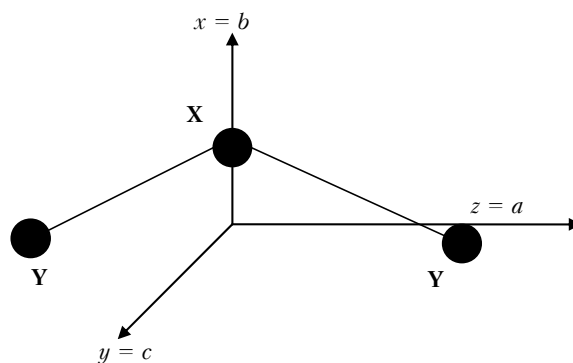


Рис. 1. Представление I^r для трехатомной изогнутой вытянутой молекулы XY₂

Интенсивность линии поглощения $S_{b \leftarrow a}(T)$ в см⁻¹/(молек. · см⁻²) на колебательно-вращательном переходе $b \leftarrow a$ дается хорошо известным выражением

$$S_{b \leftarrow a}(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} C_{v_{b \leftarrow a}} \frac{\exp(-hcE_a / kT)}{Q(T)} \times [1 - \exp(-hcv_{b \leftarrow a} / kT)] W_{b \leftarrow a}, \quad (1)$$

где T – опорная температура; C – доля рассматриваемого изотопа в образце газа; $\nu_{b \leftarrow a}$ – волновое число, соответствующее колебательно-вращательно-му переходу $b \leftarrow a$; E_a – энергия нижнего состояния; c – скорость света; h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; $Q(T)$ – статистическая сумма; $W_{b \leftarrow a}$ – квадрат момента перехода. В рамках метода эффективных операторов квадрат момента перехода между состояниями $V'J'K'_aK'_c \leftarrow \leftarrow VJK_aK_c$, которые задаются индексом колебательно-го состояния V , вращательными квантовыми числами J и K_aK_c , дается следующим выражением:

$$\begin{aligned} W_{V'J'K'_aK'_c \leftarrow VJK_aK_c} &= \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{MM'} \left| \langle \Psi_{V'J'K'_aK'_cM'}^{eff} | M_{\alpha}^{eff} | \Psi_{VJK_aK_cM}^{eff} \rangle \right|^2 = \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{MM'} \left| \sum_{KK'} \langle V'J' | C_{K'_aK'_c}^{K'} | VJ \rangle \langle VJ | C_{K_aK_c}^K \times \right. \\ &\quad \left. \times \langle V' | \langle J'K'M' | M_{\alpha}^{eff} | JKM \rangle | V \rangle \right|^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где сумма берется по магнитным квантовым числам верхнего и нижнего состояний M и M' и по компонентам эффективного дипольного момента пространственно-фиксированной системы координат α . Коэффициенты разложения $\langle V'J' | C_{K'_aK'_c}^K | VJ \rangle$ определяют собственную функцию эффективного гамильтониана, соответствующую нижнему состоянию

$$\Psi_{VJK_aK_cM}^{eff} = \sum_K \langle V'J' | C_{K'_aK'_c}^K | VJ \rangle | JKM \rangle. \quad (3)$$

Аналогично коэффициенты разложения $\langle V'J' | C_{K'_aK'_c}^{K'} | VJ \rangle$ определяют собственную функцию эффективного гамильтониана, соответствующую верхнему состоянию. Здесь $|V\rangle$ и $|JKM\rangle$ – собственные функции гармонических осцилляторов и жесткого симметричного волчка. Мы используем сферические компоненты оператора эффективного дипольного момента и комбинации Ванга собственных функций жесткого симметричного волчка.

Компонента оператора эффективного дипольного момента в пространственно-фиксированной системе координат M_{α}^{eff} получается из компоненты дипольного момента M_{α} тем же самым унитарным преобразованием

$$M_{\alpha}^{eff} = e^{iS} M_{\alpha} e^{-iS}, \quad (4)$$

что и эффективный гамильтониан H^{eff} из колебательно-вращательного гамильтониана H_{VR} :

$$H^{eff} = e^{iS} H_{VR} e^{-iS}. \quad (5)$$

В соотношениях (2) и (4) α , β и γ нумеруют сферические компоненты оператора дипольного момента. В молекулярно-фиксированной системе координат эти компоненты определены как

$$\mu_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x + i\mu_y), \quad (6)$$

$$\mu_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x - i\mu_y), \quad (7)$$

$$\mu_0 = \mu_z, \quad (8)$$

где μ_x, μ_y, μ_z – декартовы компоненты оператора дипольного момента. Соотношение (4) может быть представлено в следующем виде:

$$M_{\alpha}^{eff} = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1,0,-1} [D_{\beta\alpha}^{(1)} \mu_{\beta}^{eff}]_{+} = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1,0,-1} (D_{\beta\alpha}^{(1)} \mu_{\beta}^{eff} + \mu_{\beta}^{eff} D_{\beta\alpha}^{(1)}), \quad (9)$$

где $D_{\beta\alpha}^{(1)}$ – D -функции Вигнера; μ_{β}^{eff} – сферические компоненты эффективного дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат. Эти компоненты для трехатомной изогнутой вытянутой молекулы симметрии C_{2v} (см. рис. 1) до квадратичных членов по угловому моменту представлены в Приложении I.

После вычисления матричных элементов в соотношении (2) с использованием соотношения (9) и соотношений, представленных в Приложении I, и после суммирования по индексам α , M и M' получаем следующее выражение для квадрата момента перехода:

$$\begin{aligned} W_{V'J'K'_aK'_c \leftarrow VJK_aK_c} &= \\ &= (2J+1) \left| \sum_{KK'} \langle V'J' | C_{K'_aK'_c}^{K+\Delta K} | VJ \rangle \langle VJ | C_{K_aK_c}^K | M_{\Delta V}^{|\Delta K|} \right. \\ &\quad \left. \times (1 + F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K)) \Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K) \right|^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $\Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K)$ равен коэффициенту Клебша–Гордана $(1 \Delta K J K | J + \Delta J K + \Delta K)$ для $\Delta K = 0, \pm 1$. Выражения для $\Delta K = \pm 2$ и $\Delta K = \pm 3$ представлены в Приложении II, а выражения для функций типа Германа–Уоллиса $F_{\Delta J \Delta K}^{\Delta V}(J, K)$ даны ниже. Для кратности здесь и далее мы используем обозначение $|\Delta V\rangle \equiv |\Delta V_1 \Delta V_2 \Delta V_3\rangle$. В случае трехатомных изогнутых вытянутых молекул симметрии C_{2v} существуют следующие правила отбора для матричных элементов оператора эффективного дипольного момента:

$$\Delta K = 0, 2, 4, \dots \text{ для } \Delta V_3 = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$$

и

$$\Delta K = 1, 3, 5, \dots \text{ для } \Delta V_3 = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$$

Таким образом, для трехатомных изогнутых вытянутых молекул симметрии C_{2v} для полос с нечетным значением $|\Delta V_3|$ существуют ненулевые матричные элементы только с четным значением $|\Delta K|$.

Напомним, что V_3 есть колебательное квантовое число антисимметричного валентного колебания.

Матричный элемент с $\Delta K = 0$:

$$F_{\Delta J=\pm 1 \Delta K=0}^{\Delta V}(J, K) = b_m^{\Delta V} m + d_m^{\Delta V} m^2 + d_K^{\Delta V} K^2, \quad (11)$$

$$F_{\Delta J=0 \Delta K=0}^{\Delta V}(J, K) = d_{JQ}^{\Delta V} J(J+1) + d_K^{\Delta V} K^2, \quad (12)$$

где $m = -J$ для P -ветви и $m = J+1$ для R -ветви.

Матричный элемент с $\Delta K = \pm 2$:

$$F_{\Delta J=\pm 1 \Delta K=\pm 2}^{\Delta V}(J, K) = {}^2b_m^{\Delta V} m \pm {}^2b_K^{\Delta V} (K \pm 1), \quad (13)$$

$$F_{\Delta J=0 \Delta K=\pm 2}^{\Delta V}(J, K) = \pm {}^2b_K^{\Delta V} (K \pm 1). \quad (14)$$

Для полос с четным значением $|\Delta V_3|$ в случае трехатомных изогнутых вытянутых молекул симметрии C_{2v} существуют ненулевые матричные элементы только с нечетным значением $|\Delta K|$.

Матричный элемент с $\Delta K = \pm 1$:

$$F_{|\Delta J|=1 \Delta K=\pm 1}^{\Delta V}(J, K) = b_m^{\Delta V} m \pm b_K^{\Delta V} (2K \pm 1) + d_m^{\Delta V} m^2 \pm d_{mK}^{\Delta V} m(2K \pm 1) + d_K^{\Delta V} (2K \pm 1)^2, \quad (15)$$

$$F_{|\Delta J|=0 \Delta K=\pm 1}^{\Delta V}(J, K) = \pm b_K^{\Delta V} (2K \pm 1) + d_{JQ}^{\Delta V} J(J+1) + d_K^{\Delta V} (2K \pm 1)^2. \quad (16)$$

Когда эффективный дипольный момент рассматривается только до квадратичных членов по угловому моменту, то функции типа Германа–Уоллиса не появляются для матричных элементов с $\Delta K = \pm 3$. Параметры матричных элементов $M_{\Delta V}^{|\Delta K|}$, $b_m^{\Delta V}$, $d_m^{\Delta V}$, $d_K^{\Delta V}$, $b_K^{\Delta V}$, $d_{JQ}^{\Delta V}$, $d_{mK}^{\Delta V}$, ${}^2b_m^{\Delta V}$, ${}^2b_K^{\Delta V}$ могут быть выражены через параметры оператора эффективного дипольного момента, представленного в Приложении I. Однако в рамках обычного полуэмпирического подхода в расчете интенсивностей линий эти параметры могут быть получены их непосредственной подгонкой к экспериментальным интенсивностям линий.

Каждый параметр в соотношениях (11)–(16) представляет собой явную и простую зависимость функции типа Германа–Уоллиса от вращательных квантовых чисел. Как раз это является преимуществом предложенной в настоящей статье параметри-

зации матричных элементов оператора эффективного дипольного момента по сравнению с опубликованной ранее в [1, 2].

Молекула NO₂

Рассмотрим молекулу NO₂, которая имеет один неспаренный электрон, что приводит к спин-вращательному взаимодействию в этой молекуле и вследствие к дублетной структуре линий. Колебательные уровни энергии NO₂ группируются в кластеры (полиады) вследствие приближенного соотношения между гармоническими частотами $\omega_3 \approx \omega_1 \approx 2\omega_2$. Эффективный гамильтониан для полиады колебательных состояний в этой молекуле в явном виде учитывает спин-вращательное взаимодействие и колебательно-вращательные резонансные взаимодействия, наиболее важными из которых являются резонансы Корнелиса первого и второго порядков. Собственные функции эффективного гамильтониана для данной полиады $P = 2V_1 + V_2 + 2V_3$ (V_1, V_2, V_3 – колебательные квантовые числа) в базе собственных функций гармонических осцилляторов $|V_1 V_2 V_3\rangle$ и связанных собственных функций $(|N_0 K\rangle \times |S\sigma\rangle)_M^J$ жесткого симметричного волчка $|N_0 K\rangle$ и оператора электронного спина $|S\sigma\rangle$ могут быть представлены следующим выражением:

$$\begin{aligned} & {}^{(P)}\Psi_{VN K_a K_c S\sigma J M}^{eff} = \\ & = \sum_{2V_1 + V_2 + 2V_3 = P} \sum_{N_0 K} {}^{(PJ)}C_{VN K_a K_c S\sigma J M}^{V_1 V_2 V_3 N_0 K} |V_1 V_2 V_3\rangle (|N_0 K\rangle \times |S\sigma\rangle)_M^J. \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь J – квантовое число полного углового момента; N – квантовое число вращательного момента; S – квантовое число электронного спинового момента; K и σ – квантовые числа соответственно проекций вращательного и спинового моментов на ось z молекулярно-фиксированной системы координат. Мы используем приближение, принятое в работах [3, 4], в рамках которого пренебрегают вкладом спин-вращательного взаимодействия в оператор эффективного дипольного момента. В этом приближении квадрат момента перехода между состояниями $V' N' K'_a K'_c J' \leftarrow V N K_a K_c J$ может быть представлен в следующем виде:

$$\begin{aligned} W_{V' N' K'_a K'_c J' \leftarrow V N K_a K_c J} & = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \sum_{MM'} \left| \sum_{2V_1 + V_2 + 2V_3 = P} \sum_{2\Delta V_1 + \Delta V_2 + 2\Delta V_3 = \Delta P} \sum_{N_0 K} \sum_{N'_0 K'_0} C_{V' N' K'_a K'_c J'}^{V_1 + \Delta V_1 V_2 + \Delta V_2 V_3 + \Delta V_3 N'_0 K'_0} \times \right. \\ & \times C_{V N K_a K_c J}^{V_1 V_2 V_3 N_0 K} \langle V_1 + \Delta V_1 V_2 + \Delta V_2 V_3 + \Delta V_3 | \langle (|N'_0 K'_0\rangle \times |S'\sigma'\rangle)_{M'}^{J'} [D_{\beta\alpha}^{(1), eff}]_{\pm} | (|N_0 K\rangle \times |S\sigma\rangle)_M^J \rangle |V_1 V_2 V_3\rangle \left. \right|^2. \end{aligned} \quad (18)$$

В обозначении спин-вращательных состояний мы опускаем спиновые квантовые числа, имея в виду соотношение $J = N \pm 1/2$.

Вычисление матричных элементов в соотношении (18) было приведено с помощью теоремы Вигнера–Эккарта:

$$\left\langle \left(\langle N'_0 K' | \times \langle S' \sigma' | \right)_{M'}^J \left[D_{\beta\alpha, \mu_\beta}^{(1), eff} \right]_+ \left(|N_0 K\rangle \times |S\sigma\rangle \right)_M^J \right\rangle = (1\alpha J M | J' M') \left\langle \left(\langle N'_0 K' | \times \langle S' \sigma' | \right)^J \left[D_{\beta\gamma, \mu_\beta}^{(1), eff} \right]_+ \left(|N_0 K\rangle \times |S\sigma\rangle \right)^J \right\rangle, \quad (19)$$

где $(1\alpha J M | J' M')$ – коэффициент Клебша–Гордана. Отметим, что в соотношении (19) символ γ имеет произвольное значение. Приведенный матричный элемент в соотношении (19) может быть представлен в виде произведений двух приведенных матричных элементов

$$\begin{aligned} & \left\langle \left(\langle N'_0 K' | \times \langle S' \sigma' | \right)^J \left[D_{\beta\gamma, \mu_\beta}^{(1), eff} \right]_+ \left(|N_0 K\rangle \times |S\sigma\rangle \right)^J \right\rangle = \\ & = \sqrt{\frac{(2J+1)(2J'+1)}{2}} (-1)^{N'_0+2J'+J+1/2} \begin{Bmatrix} N'_0 & J' & 1/2 \\ J & N_0 & 1 \end{Bmatrix} \times \\ & \times \left\langle N'_0 K' \left[D_{\beta\gamma, \mu_\beta}^{(1), eff} \right]_+ | N_0 K \right\rangle \langle S' || 1 || S \rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь обозначение $\begin{Bmatrix} N'_0 & J' & 1/2 \\ J & N_0 & 1 \end{Bmatrix}$ используется для $6J$ -символа. Применив соотношения

$$\left\langle N'_0 K' \left[D_{\beta\gamma}^{(1)} \right] | N_0 K \right\rangle = \sqrt{\frac{2N_0+1}{2N'_0+1}} (1\beta N_0 K | N'_0 K') \quad (21)$$

и

$$\langle S' || 1 || S \rangle = 1 \quad (22)$$

и выполнив суммирование по α, β, M, M' в соотношении (18), можно представить выражение квадрата момента перехода в следующем виде:

$$\begin{aligned} W_{V'N'K'_a K'_c J' \leftarrow V N K_a K_c J} &= (2J'+1) \left| \sum_{2V_1+V_2+2V_3=P} \sum_{2\Delta V_1+\Delta V_2+2\Delta V_3=\Delta P} \sum_{N_0 N'_0} \sum_{K \Delta K} C_{V'N'K'_a K'_c J'}^{V_1+\Delta V_1 V_2+\Delta V_2 V_3+\Delta V_3 N'_0 K+\Delta K} C_{V N K_a K_c J}^{V_1 V_2 V_3 N_0 K} \right. \\ & \times G(J, J', N_0, N'_0) M_{\Delta V}^{|\Delta K|} (1 + F_{\Delta N_0 \Delta K}^{\Delta V} (N_0, K)) \Phi_{\Delta N_0 \Delta K} (N_0, K) \left. \right|^2. \end{aligned} \quad (23)$$

Для того чтобы получить выражение (23), использовалось хорошо известное соотношение

$$\sum_{\alpha M M'} (1\alpha J M | J' M')^2 = (2J'+1). \quad (24)$$

Функции $\Phi_{\Delta N_0 \Delta K} (N_0, K)$ и $F_{\Delta N_0 \Delta K}^{\Delta V} (N_0, K)$ идентичны тем, что обсуждались в предыдущем разделе, а функция $G(J, J', N_0, N'_0)$, появившаяся в выражении (23) вследствие пересвязывания базисных

функций в соотношении (20) при вычислении матричных элементов, дается следующим выражением:

$$G(J, J', N_0, N'_0) = (-1)^{N'_0+2J'+J+1/2} \times \sqrt{\frac{(2J+1)(2J'+1)(2N_0+1)}{2(2N'_0+1)}} \begin{Bmatrix} N'_0 & J' & 1/2 \\ J & N_0 & 1 \end{Bmatrix}. \quad (25)$$

Эти функции для различных величин ΔJ и ΔN_0 представлены в Приложении III. Выражение (23) показывает, что интенсивности линий молекулы NO₂ с открытой электронной оболочкой описываются тем же самым набором параметров матричных элементов эффективного дипольного момента, что и интенсивности линий обычной молекулы симметрии C_{2v} с замкнутой электронной оболочкой. Этот факт следует из принятого приближения, в рамках которого не учитываются вклады от спин-вращательного взаимодействия в оператор эффективного дипольного момента [3, 4].

Пример расчета

Сравним результаты расчетов, выполненных с использованием двух различных наборов параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента для взаимодействующих полос 2v₂ + v₃, 4v₂ и 2v₃ молекулы NO₂. Измеренные интенсивности линий этих полос представлены в [5]. При подгонке параметров матричных элементов оператора эффективного дипольного момента к измеренным интенсивностям линий мы использовали собственные функции глобального эффективного гамильтониана [6]. Статистическая сумма была взята из работы [7]. Как и в работе [5], мы выполнили невзвешенную подгонку, используя метод наименьших квадратов, т.е. всем экспериментальным интенсивностям приписывался одинаковый вес.

Подогнанный набор параметров представлен в таблице, где дано сравнение с набором параметров, полученным в работе [5].

Качество подгонки такое же, однако невязки для отдельных линий немного разнятся (рис. 2). Это может быть объяснено тем фактом, что в подгонках использовались слегка различающиеся наборы входных данных. По сравнению с работой [5] мы не использовали интенсивности неразрешенных дублетов.

**Параметры эффективного дипольного момента (10^{-2} Д)
для триады взаимодействующих полос $2\nu_2 + \nu_3$, $4\nu_2$ и $2\nu_3$
в молекуле NO_2**

Параметр	Настоящая работа	Perrin et al. [5]*
M_{021}^0	0,3266(56)	0,3297(30)
M_{002}^1	-0,1149(32)	-0,1146(26)
$b_J^{002}M_{002}^1$	-0,00804(28)	-0,00808(22)
$b_K^{002}M_{002}^1$	0,00748(42)	0,00711(47)

* Пересчитаны с использованием соотношений (26)–(29).

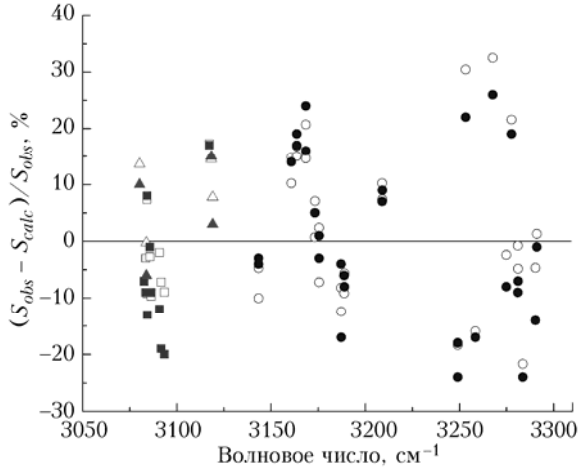


Рис. 2. Невязки между измеренными [5] и рассчитанными интенсивностями линий молекулы NO_2 : $2\nu_2 + \nu_3$ (светлые квадраты – настоящий расчет, темные квадраты – расчет [5]), $4\nu_2$ (светлые треугольники – настоящий расчет, темные треугольники – расчет [5]), $2\nu_3$ (светлые кружки – настоящий расчет, темные кружки – расчет [5])

Для сравнения двух наборов параметров оператора эффективного дипольного момента мы получили соотношения между ними:

$$M_{012}^0 = \sqrt{2} {}^{(000)(021)}\mu_z, \quad (26)$$

$$M_{002}^1 = -{}^{(000)(002)}\mu_x; \quad (27)$$

$$b_J^{002}M_{002}^1 = -2 {}^{(000)(002)}\mu_{z,y}, \quad (28)$$

$$b_K^{002}M_{002}^1 = {}^{(000)(002)}\mu_{z,y} + {}^{(000)(002)}\mu_{y,z}. \quad (29)$$

Параметры, используемые в работе [5], определены следующими выражениями:

$${}^{(000)(021)}\mu_z^{eff} = {}^{(000)(021)}\mu_z\Phi_z, \quad (30)$$

$${}^{(000)(002)}\mu_x^{eff} = {}^{(000)(002)}\mu_x\Phi_x + {}^{(000)(002)}\mu_{y,z} [i\Phi_y, N_z]_+ + {}^{(000)(002)}\mu_{z,y} [i\Phi_z, N_y]_+, \quad (31)$$

где Φ_α ($\alpha = x, y, z$) – направляющие косинусы.

Как следует из таблицы, между двумя наборами параметров наблюдается очень хорошее согласие.

Заключение

Предложенная модифицированная параметризация матричных элементов оператора эффективного дипольного момента в случае молекул типа асимметричного волчка базируется на введении факторов Германа–Уоллиса для матричных элементов. Каждый параметр фактора Германа–Уоллиса описывает в явном и простом виде зависимость главного параметра матричного элемента эффективного дипольного момента от вращательных квантовых чисел. В этом заключается преимущество используемой параметризации от традиционной, предложенной в работах Y.-M. Flaud и H.C. Samy-Peyret [1, 2]. Нами были рассмотрены трехатомные изогнутые вытянутые симметричные молекулы. Полученные результаты могут быть применены к любой молекуле типа асимметричного волчка, если использовать разрешенные симметрией величины ΔK в соотношении (10) и соответствующие им функции $\Phi_{\Delta N_0 \Delta K}(N_0, K)$ и $F_{\Delta N_0 \Delta K}^{\Delta V}(N_0, K)$, определенные в настоящей работе. Предложенный подход был применен для молекулы NO_2 с незамкнутой электронной оболочкой.

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Сферические компоненты оператора эффективного дипольного момента в молекулярно-фиксированной системе координат для трехатомных молекул симметрии C_{2V} , записанные с точностью до квадратичных членов по оператору углового момента.

Переходы с нечетным ΔV_3

$$\mu_0^{eff} = \{M_{\Delta V} + M_{\Delta V}^{JJ}J^2 + M_{\Delta V}^{KK}J_z^2 + M_{\Delta V}^{xy}(J_+^2 + J_-^2)\}(A^+ + A),$$

$$\mu_1^{eff} = ({}^+M_{\Delta V}J_+ + {}^-M_{\Delta V}J_-)(A^+ - A) +$$

$$+ \left\{ {}^+M_{\Delta V}^z J_+ \left(J_z + \frac{1}{2} \right) + {}^-M_{\Delta V}^z \left(J_z + \frac{1}{2} \right) J_- \right\} (A^+ + A),$$

$$\mu_{-1}^{eff} = ({}^-M_{\Delta V}J_+ + {}^+M_{\Delta V}J_-)(A^+ - A) +$$

$$+ \left\{ {}^-M_{\Delta V}^z J_+ \left(J_z + \frac{1}{2} \right) + {}^+M_{\Delta V}^z \left(J_z + \frac{1}{2} \right) J_- \right\} (A^+ + A).$$

Переходы с четным ΔV_3

$$\mu_0^{eff} = M_{\Delta V}^\pm (J_+ + J_-)(A^+ - A) +$$

$$+ M_{\Delta V}^{\pm z} \left[J_+ \left(J_z + \frac{1}{2} \right) + \left(J_z + \frac{1}{2} \right) J_- \right] (A^+ + A),$$

$$\mu_1^{eff} = \{M_{\Delta V} + M_{\Delta V}^{JJ}J^2 + M_{\Delta V}^{KK}J_z^2 + M_{\Delta V}^{++}J_+^2 + M_{\Delta V}^{--}J_-^2\} \times$$

$$\times (A^+ + A) + M_{\Delta V}^z J_z (A^+ - A),$$

$$\mu_{-1}^{eff} = -\{M_{\Delta V} + M_{\Delta V}^{JJ}J^2 + M_{\Delta V}^{KK}J_z^2 + M_{\Delta V}^{--}J_+^2 + M_{\Delta V}^{++}J_-^2\} \times$$

$$\times (A^+ + A) + M_{\Delta V}^z J_z (A^+ - A).$$

Здесь $M_{\Delta V}$, $M_{\Delta V}^{JJ}$, $M_{\Delta V}^{KK}$, $M_{\Delta V}^{xy}$, $M_{\Delta V}^{++}$, $M_{\Delta V}^{--}$, ${}^+M_{\Delta V}$, ${}^-M_{\Delta V}$, ${}^+M_{\Delta V}^z$, ${}^-M_{\Delta V}^z$, $M_{\Delta V}^\pm$, $M_{\Delta V}^{\pm z}$, $M_{\Delta V}^\pm$ – параметры оператора

эффективного дипольного момента; J – оператор углового момента; J_x, J_y, J_z – операторы проекций углового момента на оси x, y и z молекулярно-фиксированной системы координат; $J_{\pm} = J_x \mp iJ_y$;

$$\Delta V \rightarrow (\Delta V_1, \Delta V_2, \Delta V_3),$$

где V_1, V_2 и V_3 – колебательные квантовые числа; $A^{\pm} = a_1^{\Delta V_1} a_2^{\Delta V_2} a_3^{\Delta V_3}$ – колебательный оператор с $a_i^{\Delta V_i} = (a_i^{\pm})^{\Delta V_i}$ для положительных ΔV_i и $a_i^{\Delta V_i} = (a_i^{\pm})^{\Delta V_i}$ для отрицательных ΔV_i ; a_i^+ и a_i^- – операторы рождения и уничтожения колебательных квантов; A – оператор, эрмитово-сопряженный оператору A^+ .

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Выражения для функций $\Phi_{\Delta J \Delta K}(J, K)$

Матричные элементы с $\Delta K = \pm 2$:

$$\Phi_{\Delta J=1 \Delta K=\pm 2}(J, K) = \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)(J \pm K + 3)}{2(J+1)(2J+1)}},$$

$$\Phi_{\Delta J=0 \Delta K=\pm 2}(J, K) = \pm \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \mp K - 1)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}{2J(J+1)}},$$

$$\Phi_{\Delta J=-1 \Delta K=\pm 2}(J, K) = \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \mp K - 1)(J \mp K - 2)(J \pm K + 1)}{2J(2J+1)}}.$$

Матричные элементы с $\Delta K = \pm 3$:

$$\Phi_{\Delta J=0 \Delta K=\pm 3}(J, K) = \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \mp K - 1)(J \mp K + 1)(J \pm K + 2)(J \pm K + 3)(J \pm K + 4)}{2J(J+1)(2J+1)}},$$

$$\Phi_{\Delta J=0 \Delta K=\pm 3}(J, K) = \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \mp K - 1)(J \mp K - 2)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)(J \pm K + 3)}{2J(J+1)}},$$

$$\Phi_{\Delta J=-1 \Delta K=\pm 3}(J, K) = \pm \sqrt{\frac{(J \mp K)(J \mp K - 1)(J \mp K - 2)(J \mp K - 3)(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)}{2J(2J+1)}}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Выражения для функций $G(J, J', N_0, N'_0)$

N'_0	J'	J	$G(J, J', N_0, N'_0)$
1	2	3	4
$N_0 - 1$	$J' = N'_0 + \frac{1}{2}$	$J = N_0 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{N_0 + 1}{2N_0 - 1}}$
	$J' = N'_0 - \frac{1}{2}$	$J = N_0 - \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{(N_0 - 1)(2N_0 + 1)}{(2N_0 - 1)^2}}$
	$J' = N'_0 + \frac{1}{2}$	$J = N_0 - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{(2N_0 - 1)}$
N_0	$J' = N'_0 + \frac{1}{2}$	$J = N_0 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{N_0(2N_0 + 3)}{(2N_0 + 1)^2}}$
	$J' = N'_0 - \frac{1}{2}$	$J = N_0 - \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{(N_0 + 1)(2N_0 - 1)}{(2N_0 + 1)^2}}$
	$J' = N'_0 - \frac{1}{2}$	$J = N_0 + \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2N_0 + 1}$
	$J' = N'_0 + \frac{1}{2}$	$J = N_0 - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2N_0 + 1}$

1	2	3	4
$N_0 + 1$	$J' = N_0' + \frac{1}{2}$	$J = N_0 + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{(N_0 + 2)(2N_0 + 1)}{(2N_0 + 3)^2}}$
	$J' = N_0' - \frac{1}{2}$	$J = N_0 - \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{N_0}{2N_0 + 3}}$
	$J' = N_0' - \frac{1}{2}$	$J = N_0 + \frac{1}{2}$	$-\frac{1}{(2N_0 + 3)}$

1. *Flaud J.-M., Camy-Peyret C.* Vibration-rotation intensities in H₂O-type molecules. Application to the 2v₂, v₁ and v₃ bands of H₂¹⁶O // *J. Mol. Spectrosc.* 1975. V. 55, N 1–3. P. 278–310.
2. *Camy-Peyret C., Flaud J.-M.* Vibration-rotation dipole moment operator for asymmetric rotors // *Molecular Spectroscopy: Modern Research*. Academic Press, 1985. V. 3. P. 1–66.
3. *Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Carli B., Carlotti M.* The far infrared spectrum of ¹⁴N¹⁶O₂. Electron spin-rotation and hyperfine Fermi contact resonances in the ground state // *Mol. Phys.* 1988. V. 63, N 5. P. 791–810.
4. *Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Vasserot A.M., Guelachvili G., Goldman A., Murcray F.J., Blatherwick R.D.* The v₁, 2v₂ and v₃ interacting bands of NO₂: line positions and intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1992. V. 154. P. 391–406.
5. *Perrin A., Flaud J.-M., Camy-Peyret C., Hurtmans D., Herman M.* The {2v₃, 4v₂, 2v₂+v₃} and 2v₃-v₃ bands of NO₂: Line positions and line intensities // *J. Mol. Spectrosc.* 1996. V. 177. P. 58–65.
6. *Lukashevskaya A.A., Lyulin O.M., Perrin A., Perevalov V.I.* Global modelling of the NO₂ line positions // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* (в печати).
7. *Fischer J., Gamache R.R., Goldman A., Rothman L.S., Perrin A.* Total internal partition sums for molecular species in the 2000 edition of the HITRAN database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2003. V. 82. P. 401–412.

V.I. Perevalov, A.A. Lukashevskaya. Parameterization of the effective dipole moment matrix elements in the case of asymmetric top molecules. Application to NO₂ molecule.

New parameterization of the effective dipole moment matrix elements for asymmetric top molecules is suggested. It is based on the introduction of the Herman–Wallis type factors for the matrix elements. The advantage of this new parameterization consists in the utilization of the matrix element parameters which describe explicitly the dependence of the principal matrix element parameter on the rotational quantum numbers J and K . The application of this approach to the open-shell NO₂ molecule is discussed.