УДК 539.194.01

НОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ПОСТОЯННЫМИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

М. Р. Алиев и *В. Т. Алексанян*

Известно, что гамильтониан колебательно-вращательного движения квазижесткой многоатомной молекулы в гармоническом приближении, кроме частот колебаний равновесных главных моментов инерции, содержит еще постоянные кориолисова взаимодействия ($\zeta^{\alpha}_{ss'}$) и частные производные компонентов тензора инерции по нормальным координатам $a^{\alpha\beta}_{s}$, отнесенные к равновесной конфигурации молекулы [1–3]. Даже для простых молекул число отличных от нуля величин ζ и a значительно превосходит числа экспериментально измеримых молекулярных постоянных, таких, как постоянные центробежного искажения дефекты инерции, постоянные l-удвоения (для линейных молекул) и некоторые ζ-постоянные для вырожденных или квазивырожденных колебаний. Впервые Теллер [4], Джонстон и Деннисон [5] доказали, что сумма ζ-постоянных, характеризующих взаимодействие компонентов вырожденных колебаний молекул типа симметричного и сферического волчка, не зависит от постоянных потенциальной энергии и выражается через моменты инерции. В дальнейшем такие правила сумм были получены в многочисленных работах для частных молекулярных моделей (ссылки см. в [6]). В работах [7–10] выведены линейные правила сумм для всех симметричных волчков, а в работе [11] для некоторых сферических волчков. Мил и Поло [12] впервые получили квадратичные правила сумм для ζ-постоянных, которые в дальнейшем применялись при выводе таких правил для различных молекулярных моделей с учетом симметрии [13–15]. Известны также квадратичные правила сумм для величин $a^{\alpha\beta}_{s}$ [1].

В настоящей работе получены общие соотношения между величинами $\zeta^{\alpha}_{ss'}$ и $a^{\alpha\beta}_{s}$, из которых следуют все известные правила сумм как частные случаи и новые правила сумм, содержащие одновременно $\zeta^{\alpha}_{ss'}$ и $a^{\alpha\beta}_{s}$.

Полная матрица ζ^{α}, содержащая элементы, соответствующие колебательным, вращательным и поступательным координатам, удовлетворяет следующим общим соотношениям [12]:

$$\zeta^{\alpha}\tilde{\zeta}^{\beta}-\zeta^{\beta}\tilde{\zeta}^{\alpha}=\zeta^{\gamma},\quad \sum_{\alpha}\zeta^{\alpha}\tilde{\zeta}^{\alpha}=2E,\quad (\zeta^{\alpha}\tilde{\zeta}^{\alpha})\,\zeta^{\alpha}=\zeta^{\alpha}, \tag{1}$$

где $\alpha=x, y, z$ — главные оси инерции, в первом соотношении $\alpha\beta\gamma=xyz$; zxy; yzx; E — единичная матрица порядка $3N$ (N — число атомов); «$\sim$» — знак транспонирования. Элементы матриц ζ^{α} определяются по формуле

$$\zeta^{\alpha}_{ij}=\sum_{a}(l_{ia}\times l_{ja})\,e_{\alpha}, \tag{2}$$

где l — ортогональная матрица перехода от массово-взвешенных декартовых смещений к нормальным координатам, l_{α} — единичные векторы по главным осям, а суммирование проводится по атомам. Элементы матрицы l, соответствующие вращательным (R_{α}) и поступательным (T_{α}) координатам, равны

$$l_{R_{\alpha}a}=\left(\frac{m_a}{I_{\alpha}}\right)^{1/2}(e_{\alpha}\times r_a),\quad l_{T_{\alpha}a}=\left(\frac{m_a}{M}\right)^{1/2}e_{\alpha}. \tag{3}$$

Здесь m_a — масса и r_a — радиус-вектор «а»-го атома, I_{α} — главные моменты инерции, M — масса молекулы. Подставив (3) в (2), можно показать, что

$$\left.\begin{aligned}&\zeta^{\alpha}_{sR_{\beta}}=\frac{a^{\alpha\beta}_{s}}{2I^{1/2}_{\beta}},\quad \zeta^{\alpha}_{sT_{\beta}}=\zeta^{\alpha}_{T_{\beta}R}=0,\\&\zeta^{\alpha}_{R_{\beta}R_{\gamma}}=\frac{J_{\alpha}e_{\alpha\beta\gamma}}{(I_{\beta}I_{\gamma})^{1/2}},\quad \zeta^{\alpha}_{T_{\beta}T_{\gamma}}=e_{\alpha\beta\gamma}.\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Здесь

$$J_{\alpha}=\sum_{a}m_a\,(r^{\alpha}_{a})^2,\quad J_{\beta}=\sum_{a}m_a\,(r^{\beta}_{a})^2\ \text{и т. д.,}$$

r_a^α, r_a^β. . . — проекции вектора r_a на главные оси α, β, . . ., $e_{\alpha\beta\gamma}$ — единичный антисимметричный тензор третьего ранга (символ Леви—Чивита). Тогда, записывая соотношения (1) в блочной форме и учитывая (4), получим

$$\zeta_{ss'}^{\gamma} = \sum_{s''} \left(\zeta_{ss''}^{\alpha}\zeta_{s's''}^{\beta} - \zeta_{ss''}^{\beta}\zeta_{s's''}^{\alpha}\right) + \sum_{\delta} \frac{a_s^{\alpha\delta} a_{s'}^{\beta\delta} - a_s^{\beta\delta} a_{s'}^{\alpha\delta}}{4I_\delta}, \tag{5}$$

$$\alpha\beta\gamma = xyz;\ zxy;\ yzx,\quad \delta = x;\ y;\ z;$$

$$a_s^{\gamma\delta} = \left\{\sum_{s'} \left(a_{s'}^{\alpha\delta}\zeta_{ss'}^{\beta} - a_{s'}^{\beta\delta}\zeta_{ss'}^{\alpha}\right) + \sum_{\varepsilon} \frac{1}{I_\varepsilon}\left(a_s^{\alpha\varepsilon} e_{\beta\delta\varepsilon} J_\beta - a_s^{\beta\varepsilon} e_{\alpha\delta\varepsilon} J_\alpha\right)\right\};$$

$$\alpha\beta\gamma = xyz;\ zxy;\ yzx,\quad \delta,\ \varepsilon = x,\ y,\ z; \tag{6}$$

$$J_\gamma e_{\gamma\delta\varepsilon} = \frac{1}{4} \sum_{s} \left(a_s^{\beta\delta} a_s^{\alpha\varepsilon} - a_s^{\alpha\delta} a_s^{\beta\varepsilon}\right) + J_\alpha J_\beta \sum_{\eta} \frac{1}{I_\eta}\left(e_{\alpha\delta\eta} e_{\beta\varepsilon\eta} - e_{\beta\delta\eta} e_{\alpha\varepsilon\eta}\right),$$

$$\alpha\beta\gamma = xyz;\ zxy;\ yzx,\quad \delta,\ \varepsilon,\ \eta = x;\ y;\ z; \tag{7}$$

$$2\delta_{ss'} = \sum_{\alpha}\sum_{\beta}\sum_{s''} \left\{\zeta_{ss''}^{\alpha}\zeta_{s's''}^{\alpha} + \frac{a_s^{\alpha\beta} a_{s'}^{\alpha\beta}}{4I_\beta}\right\},\quad \alpha,\ \beta = x;\ y;\ z; \tag{8}$$

$$\sum_{\alpha}\sum_{s} a_s^{\alpha\beta}\zeta_{s's}^{\alpha} = \sum_{\alpha}\sum_{\gamma} \frac{J_\alpha}{I_\gamma} a_{s'}^{\alpha\gamma} e_{\alpha\beta\gamma},\quad \alpha,\ \beta,\ \gamma = x;\ y;\ z; \tag{9}$$

$$\frac{1}{4}\sum_{\alpha}\sum_{s} a_s^{\alpha\beta} a_s^{\alpha\gamma} + \sum_{\alpha}\sum_{\delta} \frac{J_\alpha^2}{I_\delta} e_{\alpha\beta\delta} e_{\alpha\gamma\delta} = 2\left(I_\beta I_\gamma\right)^{1/2}\delta_{\beta\gamma},\quad \alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta = x;\ y;\ z; \tag{10}$$

$$\sum_{s''}\sum_{s'''} \zeta_{ss''}^{\alpha}\zeta_{s'''s''}^{\alpha}\zeta_{s'''s'}^{\alpha} + \frac{1}{4}\sum_{\beta}\frac{1}{I_\beta}\sum_{s''} \left(\zeta_{ss''}^{\alpha} a_{s'}^{\alpha\beta} a_{s''}^{\alpha\beta} + \zeta_{s''s'}^{\alpha} a_s^{\alpha\beta} a_{s''}^{\alpha\beta}\right) -$$

$$- \frac{J_\alpha}{4}\sum_{\beta}\sum_{\gamma} \frac{a_s^{\alpha\beta} a_{s'}^{\alpha\gamma}}{I_\beta I_\gamma} e_{\alpha\gamma\beta} = \zeta_{ss'}^{\alpha},\quad \alpha,\ \beta,\ \gamma = x;\ y;\ z; \tag{11}$$

$$a_s^{\alpha\beta} = \sum_{s'}\sum_{s''} \zeta_{ss'}^{\alpha}\zeta_{s''s'}^{\alpha} a_{s''}^{\alpha\beta} - J_\alpha \sum_{s'}\sum_{\gamma} \zeta_{ss'}^{\alpha} \frac{a_{s'}^{\alpha\gamma}}{I_\gamma} e_{\alpha\gamma\beta} + \frac{1}{4}\sum_{s'}\sum_{\gamma} \frac{a_s^{\alpha\gamma} a_{s'}^{\alpha\gamma} a_{s'}^{\alpha\beta}}{I_\gamma} +$$

$$+ J_\alpha^2 \sum_{\gamma}\sum_{\delta} \frac{a_s^{\alpha\gamma}}{I_\gamma I_\delta} e_{\alpha\delta\gamma} e_{\alpha\delta\beta},\quad \alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta = x;\ y;\ z; \tag{12}$$

$$4J_\alpha e_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{s}\sum_{s'} \zeta_{ss'}^{\alpha} a_s^{\alpha\beta} a_{s'}^{\alpha\gamma} + J_\alpha \sum_{\delta}\sum_{s} \frac{a_s^{\alpha\delta}}{I_\delta}\left(a_s^{\alpha\beta} e_{\alpha\delta\gamma} + a_s^{\alpha\gamma} e_{\alpha\beta\delta}\right) +$$

$$+ 4J_\alpha^3 \sum_{\delta}\sum_{\varepsilon} \frac{e_{\alpha\beta\delta} e_{\alpha\varepsilon\delta} e_{\alpha\varepsilon\gamma}}{I_\delta I_\varepsilon},\quad \alpha,\ \beta,\ \gamma,\ \delta,\ \varepsilon = x;\ y;\ z. \tag{13}$$

В этих формулах индексы s и s' относятся только к нормальным координатам, а δ_{ij} — символ Кронекера. Ни одно из этих соотношений в общей форме ранее не было известно, хотя из формул (7) и (10) могут быть получены соотношения Амата—Анри [1]

$$\sum_{s} \left(a_s^{\alpha\alpha}\right)^2 = 4I_\alpha,\quad \sum_{s} a_s^{\alpha\alpha} a_s^{\beta\beta} = 4J_\gamma \quad \text{и т. д.}, \tag{14}$$

которые после подстановки в (8) и учета правил Мила—Поло [12] дадут квадратические правила сумм для ζ-постоянных. Последние могут быть получены также непосредственно из свойства идемпотентности матрицы $(\zeta^\alpha\zeta^\gamma)$; $(\zeta^\alpha\zeta^\alpha)^2 = (\zeta^\alpha\zeta^\alpha)$.

Формулу (5) можно использовать для вывода линейных правил сумм для ζ-постоянных вырожденных колебаний.

Соотношения (6), (9), (11)—(13) дают новые правила сумм, содержащие произведения $a_s^{\alpha\beta}$ и $\zeta_{ss'}^{\alpha}$, которые могут быть использованы для вычисления величин $a_s^{\alpha\beta}$ и постоянных центробежного искажения $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$ из значений ζ-постоянных. В частности, из (8) следует полученное нами ранее [16] соотношение между τ- и ζ-постоянными.

Авторы благодарны А. П. Александрову за проверку правильности результатов и за ценные замечания.

Литература

[1] G. Amat, L. Henry. Cahier de Phys., *12*, 273, 1958.
[2] J. K. G. Watson. Molec. Phys., *15*, 479, 1968.
[3] М. Р. Алиев. Опт. и спектр., *26*, 851, 1969.
[4] E. Teller. Hand.- und Jahrb. Chem. Phys., *9*, II, 43, 1934.
[5] M. Johnston, D. M. Dennison. Phys. Rev., *48*, 868, 1935.
[6] Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
[7] R. C. Lord, R. E. Merrifield. J. Chem. Phys., *20*, 1348, 1952.
[8] D. R. J. Boyd, H. C. Longuet-Higgins. Proc. Roy. Soc., *A213*, 55, 1952.
[9] I. M. Mills, J. L. Duncan. J. Molec. Spectr., *9*, 244, 1962.
[10] D. W. Lepard. Canad. J. Phys., *44*, 461, 1966.
[11] R. S. McDowell. J. Chem. Phys., *43*, 319, 1965.
[12] J. H. Meal, S. R. Polo. J. Chem. Phys., *24*, 1119, 1956.
[13] T. Oka. J. Molec. Spectr., *29*, 84, 1969.
[14] J. K. G. Watson. J. Molec. Spectr., *39*, 364, 1971.
[15] L. Nemes, J. Molec. Spectr., *28*, 59, 1968.
[16] М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян. Опт. и спектр., *24*, 461, 1968.

Поступило в Редакцию 14 июля 1972 г.

УДК 535.34+535.391

КОЭФФИЦИЕНТЫ ОТРАЖЕНИЯ И ПРОХОЖДЕНИЯ СВЕТА ДЛЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ПОГЛОЩАЮЩЕЙ И ПРОЗРАЧНОЙ СРЕД

Б. Б. Бойко, *Н. С. Петров* и *Ф. И. Федоров*

Известно, что при падении света на границу раздела двух прозрачных сред, либо прозрачной и поглощающей сред (если свет падает из прозрачной среды) в точках границы имеет место равенство

$$R+D=1, \tag{1}$$

где R и D — соответственно средние по времени энергетические коэффициенты отражения и прохождения света. Это равенство является следствием более общего соотношения, которое выполняется на указанных границах раздела двух сред [1], а именно,

$$\mathbf{P}_0\mathbf{q}+\mathbf{P}_1\mathbf{q}-\mathbf{P}_2\mathbf{q}=0. \tag{2}$$

Здесь $\mathbf{q}$ — единичный вектор нормали к поверхности раздела, направленный в среду, от которой свет отражается, $\mathbf{P}_0$, $\mathbf{P}_1$ и $\mathbf{P}_2$ — средние по времени векторы плотности потоков, отвечающих падающей (0), отраженной (1) и преломленной (2) волнам. Они определяются обычным образом (см., например, [1])

$$\mathbf{P}_i=\frac{c}{4\pi}[\hat{\mathbf{E}}_i\hat{\mathbf{H}}_i], \tag{3}$$

где $\hat{\mathbf{E}}_i$, $\hat{\mathbf{H}}_i$ ($i=0,\ 1,\ 2$) — вещественные векторы напряженностей электрического и магнитного полей волн. Соотношение (2), означающее непрерывность нормальной составляющей вектора плотности потока, выражает, следовательно, закон сохранения электромагнитной энергии при прохождении света через границу раздела двух сред. Отсюда, вводя (по определению) отношения

$$-\frac{\mathbf{P}_1\mathbf{q}}{\mathbf{P}_0\mathbf{q}}=R,\quad \frac{\mathbf{P}_2\mathbf{q}}{\mathbf{P}_0\mathbf{q}}=D, \tag{4}$$

приходим к равенству (1). В [1] показано, что соотношение (2) следует непосредственно из граничных условий для векторов поля $\mathbf{E}_i$ и $\mathbf{H}_i$ электромагнитных волн и самих уравнений Максвелла.

Рассмотрим теперь падение света на границу раздела прозрачной и поглощающей сред из поглощающей среды. Будем предполагать обе среды немагнитными и для простоты рассмотрим случай нормального падения. Первая среда (поглощающая) харак-