УДК 539.192/194

К ВОПРОСУ ОБ ЭФФЕКТЕ ШТАРКА В МИКРОВОЛНОВЫХ СПЕКТРАХ

Л. Н. Гундерова и *Н. М. Поздеев*

Получены аналитические выражения матричных элементов направляющих косинусов в базисе асимметричного волчка и точные выражения коэффициентов эффекта Штарка второго порядка в виде функций вращательных постоянных и параметра асимметрии волчка для уровней с $J \leqslant 2$. Рассматриваются удобные для применения ЭВМ методы расчета эффекта Штарка и дипольных моментов молекул.

Эффект Штарка широко используется в микроволновой спектроскопии для идентификации спектральных линий и для определения дипольных моментов молекул. Однако расчет эффекта Штарка является сравнительно трудоемким процессом. Эти вычисления можно значительно упростить, используя результаты настоящей работы.

Если «вращающуюся» молекулу типа асимметричного волчка, обладающую постоянным дипольным моментом $\bar{\mu}$, поместить во внешнее однородное электростатическое поле $\bar{E}$, то ее полный гамильтониан должен быть дополнен следующим членом:

$$H_E = -\bar{\mu}\bar{E} = -E\sum_g \mu_g \Phi_{zg}. \tag{1}$$

Это выражение представляет собой матрицу возмущения, которая добавляется к матрице энергии вращения H_r. Φ_{zg} — матричные элементы направляющих косинусов углов между фиксированной в пространстве осью z (вдоль которой направлено внешнее поле E) и главными осями молекулы $g=a,\ b,\ c$.

При вычислении вращательной энергии в отсутствие поля исходная матрица H_r обычно записывается в базисе симметричного волчка и приводится к диагональному виду посредством преобразования $T^{-1}X^{-1}H_rXT = W_{J\tau}$[1]. Это же преобразование приводит матрицу энергии молекулы в электростатическом поле к виду, близкому диагональному,

$$T^{-1}X^{-1}(H_r + H_E)XT = W_{J\tau} - E\sum_g \mu_g T^{-1}X^{-1}\Phi^s_{zg}XT. \tag{2}$$

Здесь X — симметризирующее преобразование Ванга [2], разбивающее матрицу приведенной энергии для данного главного вращательного квантового числа J на четыре субматрицы меньшего порядка; Φ^s_{zg} — матричные элементы направляющих косинусов в базисе симметричного волчка, выражения их известны [2]; $W_{J\tau}$ — невозмущенная энергия жесткого асимметричного волчка.

Если к выражению (2) применить метод возмущения, то в отсутствие вырождения энергия возмущения (с точностью до членов второго порядка) запишется следующим образом:

$$\Delta W^E_{J\tau M} = -\sum_{J',\tau'\neq\tau} \frac{\mu_g^2 E^2 \sum_g |\langle J,\ \tau,\ M\,|\,T^{-1}X^{-1}\Phi^s_{zg}XT\,|\,J',\ \tau',\ M\rangle|^2}{W_{J'\tau'} - W_{J\tau}}, \tag{3}$$

т. е. возмущение первого порядка для асимметричного волчка равно нулю.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Выражение (3) может быть представлено в виде [1]

$$\Delta W^{E}_{J\tau M}=\frac{2E^2}{(A+C)}\sum_{g}\mu_g^2\left[A_{gJ\tau}(\varkappa,\ \alpha)+M^2B_{gJ\tau}(\varkappa,\ \alpha)\right], \tag{4}$$

где

$$\alpha=\frac{A-C}{A+C},\quad \varkappa=\frac{2B-A-C}{A-C},\quad A,\ B,\ C\ \text{— вращательные постоянные.}$$

Коэффициенты $A_{gJ\tau}(\varkappa,\ \alpha)$, $B_{gJ\tau}(\varkappa,\ \alpha)$ зависят от матричных элементов направляющих косинусов и невозмущенных уровней энергии.

Матричные элементы направляющих косинусов в ванговском представлении были найдены Швендеманом [3].

Если воспользоваться аналитическими выражениями для нижних уровней энергии асимметричного волчка [4], можно получить в общем виде матрицы преобразования T и затем матричные элементы направляющих косинусов в базисе асимметричного волчка. В табл. 1 приводятся найденные нами матричные элементы направляющих косинусов в базисе асимметричного волчка в виде точных функций параметра асимметрии $\varkappa$ для уровней с $J\leqslant 2$. С помощью этих матричных элементов были найдены также коэффициенты $A'_{gJ\tau}$ и $B'_{gJ\tau}$ в виде аналитических выражений, зависящих от вращательных постоянных A, B, C и $\varkappa$ (табл. 2—4).

Выражения коэффициентов $A'_{gJ\tau}$, $B'_{gJ\tau}$ для всех уровней, за исключением 2_{02} и 2_{20}, просты и удобны для численных расчетов на настольных вычислительных машинах. Расчет эффекта Штарка с помощью коэффициентов $A'_{gJ\tau}$, $B'_{gJ\tau}$ менее трудоемок, чем интерполяция таблиц Голдена и Вильсона.

Кроме того, таблицы Голдена и Вильсона составлены с большим шагом (0.2 по $\varkappa$ и α) и часто интерполяция не обеспечивает необходимую точность.

Коэффициенты $A'_{gJ\tau}$, $B'_{gJ\tau}$ настоящей работы связаны с коэффициентами $A_{gJ\tau}$, $B_{gJ\tau}$ работы Голдена и Вильсона [5] следующими соотношениями:

$$A_{gJ\tau}=\frac{A+C}{2}A'_{gJ\tau};\quad B_{gJ\tau}=\frac{A+C}{2}B'_{gJ\tau}. \tag{5}$$

При наличии вырождения или состояния, близкого к вырождению, формула (3) становится непригодной. Если $W_{\tau''}\approx W_{\tau}$, энергия эффекта Штарка определяется следующим образом:

$$\Delta W^{E}_{J\tau M}=\frac{W_{\tau''}-W_{\tau}}{2}-\frac{1}{2}\sum_{\substack{J',\ \tau'\neq\tau\\ \tau'\neq\tau''}}\frac{\sum\limits_{g}|\langle J,\ \tau,\ M\,|\,T^{-1}X^{-1}\Phi^{s}_{zg}XT\,|J',\ \tau',\ M\rangle|^2\mu_g^2E^2}{W_{\tau'}-W_{\tau}}\pm$$

$$\pm\left\{\frac{1}{4}\left[W_{\tau''}-W_{\tau}+\sum_{\substack{J',\ \tau'\neq\tau\\ \tau'\neq\tau''}}(\ldots)\right]^2+\mu_g^2E^2|\langle J,\ \tau,\ M\,|\,T^{-1}\times\right.$$

$$\left.\times X^{-1}\Phi^{s}_{zg}XT\,|\,J'',\ \tau'',\ M\rangle|^2\right\}^{1/2}. \tag{6}$$

В этом случае для упрощения расчетов можно воспользоваться аналитическими выражениями направляющих косинусов в базисе асимметричного волчка, приведенными в табл. 1.

Как было показано в работе [6], приближение второго порядка метода возмущения может оказаться недостаточно точным для определения дипольного момента молекулы. В таких случаях трудность можно обойти, используя методику, предложенную в [6]. При разных напряженностях поля измеряется обусловленный эффектом Штарка сдвиг частоты спек-

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Таблица 1

Значения квадратов модулей матричных элементов направляющих косинусов $|\langle J_{K_{-1}K_1}|\Phi_g|J'_{K'_{-1}K'_1}\rangle|^2$ как функции M и $\varkappa$ в базисе асимметричного волчка

$\lvert\langle J_{K_{-1}K_1}\lvert\Phi_g\rvert J'_{K'_{-1}K'_1}\rangle\rvert^2$	Значения	$\lvert\langle J_{K_{-1}K_1}\lvert\Phi_g\rvert J'_{K'_{-1}K'_1}\rangle\rvert^2$	Значения
$\lvert\langle 0_{00}\lvert\Phi_a\rvert 1_{01}\rangle\rvert^2$	$\frac{1-M^2}{3}$	$\lvert\langle 2_{11}\lvert\Phi_c\rvert 1_{01}\rangle\rvert^2$	$\frac{4-M^2}{20}$
$\lvert\langle 0_{00}\lvert\Phi_b\rvert 1_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{1-M^2}{3}$	$\lvert\langle 2_{21}\lvert\Phi_c\rvert 1_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{4-M^2}{20}$
$\lvert\langle 0_{00}\lvert\Phi_c\rvert 1_{10}\rangle\rvert^2$	$\frac{1-M^2}{3}$	$\lvert\langle 2_{02}\lvert\Phi_c\rvert 1_{10}\rangle\rvert^2$	$\frac{(4-M^2)(-\varkappa-3+2\sqrt{\varkappa^2+3})}{60\sqrt{\varkappa^2+3}}$
$\lvert\langle 1_{11}\lvert\Phi_a\rvert 1_{10}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2}{4}$	$\lvert\langle 2_{20}\lvert\Phi_c\rvert 1_{10}\rangle\rvert^2$	$\frac{(4-M^2)(\varkappa+3+2\sqrt{\varkappa^2+3})}{60\sqrt{\varkappa^2+3}}$
$\lvert\langle 1_{01}\lvert\Phi_b\rvert 1_{10}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2}{4}$	$\lvert\langle 2_{02}\lvert\Phi_a\rvert 2_{21}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2(\varkappa-3+2\sqrt{\varkappa^2+3})}{36\sqrt{\varkappa^2+3}}$
$\lvert\langle 1_{01}\lvert\Phi_c\rvert 1_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2}{4}$	$\lvert\langle 2_{20}\lvert\Phi_a\rvert 2_{21}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2(-\varkappa+3+2\sqrt{\varkappa^2+3})}{36\sqrt{\varkappa^2+3}}$
$\lvert\langle 2_{02}\lvert\Phi_a\rvert 1_{01}\rangle\rvert^2$	$\frac{(4-M^2)(-\varkappa+3+2\sqrt{\varkappa^2+3})}{60\sqrt{\varkappa^2+3}}$	$\lvert\langle 2_{11}\lvert\Phi_a\rvert 2_{12}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2}{36}$

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Таблица 1 (*продолжение*)

$\lvert\langle J_{K_{-1}K_1}\lvert\Phi_g\rvert J'_{K'_{-1}K'_1}\rangle\rvert^2$	Значения	$\lvert\langle J_{K_{-1}K_1}\lvert\Phi_g\rvert J'_{K'_{-1}K'_1}\rangle\rvert^2$	Значения
$\lvert\langle 2_{20}\lvert\Phi_a\rvert 1_{01}\rangle\rvert^2$	$\frac{(4-M^2)(\varkappa-3+2\sqrt{\varkappa^2+3})}{60\sqrt{\varkappa^2+3}}$	$\lvert\langle 2_{12}\lvert\Phi_b\rvert 2_{21}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2}{36}$
$\lvert\langle 2_{12}\lvert\Phi_a\rvert 1_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{4-M^2}{20}$	$\lvert\langle 2_{02}\lvert\Phi_b\rvert 2_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2(-\varkappa+\sqrt{\varkappa^2+3})}{18\sqrt{\varkappa^2+3}}$
$\lvert\langle 2_{11}\lvert\Phi_a\rvert 1_{10}\rangle\rvert^2$	$\frac{4-M^2}{20}$	$\lvert\langle 2_{20}\lvert\Phi_b\rvert 2_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2(\varkappa+\sqrt{\varkappa^2+3})}{18\sqrt{\varkappa^2+3}}$
$\lvert\langle 2_{12}\lvert\Phi_b\rvert 1_{01}\rangle\rvert^2$	$\frac{4-M^2}{20}$	$\lvert\langle 2_{02}\lvert\Phi_c\rvert 2_{12}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2(\varkappa+3+2\sqrt{\varkappa^2+3})}{36\sqrt{\varkappa^2+3}}$
$\lvert\langle 2_{02}\lvert\Phi_b\rvert 1_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{(4-M^2)(\varkappa+\sqrt{\varkappa^2+3})}{30\sqrt{\varkappa^2+3}}$	$\lvert\langle 2_{20}\lvert\Phi_c\rvert 2_{12}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2(-\varkappa-3+2\sqrt{\varkappa^2+3})}{36\sqrt{\varkappa^2+3}}$
$\lvert\langle 2_{20}\lvert\Phi_b\rvert 1_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{(4-M^2)(-\varkappa+\sqrt{\varkappa^2+3})}{30\sqrt{\varkappa^2+3}}$	$\lvert\langle 2_{21}\lvert\Phi_c\rvert 2_{11}\rangle\rvert^2$	$\frac{M^2}{36}$
$\lvert\langle 2_{21}\lvert\Phi_b\rvert 1_{10}\rangle\rvert^2$	$\frac{4-M^2}{20}$		

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Таблица 2

Значения коэффициентов эффекта Штарка A'_a, B'_a для a-компоненты дипольного момента

Уровни	A'_a	B'_a
0_{00}	$-\frac{1}{3(1_{01}-0_{00})} \equiv -\frac{1}{3(B+C)}$	—
1_{01}	$\frac{1}{3(1_{01}-0_{00})} - \frac{16A}{15(2_{02}-1_{01})(2_{20}-1_{01})}$	$-\frac{1}{3(1_{01}-0_{00})} + \frac{4A}{15(2_{02}-1_{01})(2_{20}-1_{01})}$
1_{11}	$-\frac{1}{5(2_{12}-1_{11})} \equiv -\frac{1}{5(B+3C)}$	$\frac{1}{20(2_{12}-1_{11})} - \frac{1}{4(1_{10}-1_{11})}$
1_{10}	$-\frac{1}{5(2_{11}-1_{10})} \equiv -\frac{1}{5(3B+C)}$	$\frac{1}{20(2_{11}-1_{10})} + \frac{1}{4(1_{10}-1_{11})}$
2_{02}	$\frac{N_+}{(2_{02}-1_{01})} - \frac{O_+ + P_+}{(3_{03}-2_{02})(3_{21}-2_{02})}$	$-\frac{N_+}{4(2_{02}-1_{01})} + \frac{O_+ + P_+}{9(3_{03}-2_{02})(3_{21}-2_{02})} - \frac{5N_-}{12(2_{02}-2_{21})}$
2_{12}	$\frac{1}{5(2_{12}-1_{11})} - \frac{4(16A+B-5C)}{35(3_{13}-2_{12})(3_{31}-2_{12})}$	$-\frac{1}{20(2_{12}-1_{11})} + \frac{4(16A+B-5C)}{315(3_{13}-2_{12})(3_{31}-2_{12})} - \frac{1}{36(2_{11}-2_{12})}$
2_{11}	$\frac{1}{5(2_{11}-1_{10})} - \frac{4(16A-5B+C)}{35(3_{12}-2_{11})(3_{30}-2_{11})}$	$-\frac{1}{20(2_{11}-1_{10})} + \frac{4(16A-5B+C)}{315(3_{12}-2_{11})(3_{30}-2_{11})} + \frac{1}{36(2_{11}-2_{12})}$
2_{21}	$-\frac{1}{7(3_{22}-2_{21})} \equiv -\frac{1}{21(B+C)}$	$\frac{1}{63(3_{22}-2_{21})} + \frac{2(2A-B-C)}{9(2_{21}-2_{02})(2_{21}-2_{20})}$
2_{20}	$-\frac{N_-}{(2_{20}-1_{01})} + \frac{O_- + P_-}{(3_{03}-2_{20})(3_{21}-2_{20})}$	$\frac{N_-}{4(2_{20}-1_{01})} - \frac{O_- + P_-}{9(3_{03}-2_{20})(3_{21}-2_{20})} + \frac{5N_+}{12(2_{20}-2_{21})}$

Примечание. $N_\pm = \frac{-\varkappa + 3 \pm 2\sqrt{\varkappa^2+3}}{15\sqrt{\varkappa^2+3}}$, $O_\pm = \frac{3(A+C)(-\varkappa + 3 \pm 7\sqrt{\varkappa^2+3})}{35\sqrt{\varkappa^2+3}}$, $P_\pm = \frac{(A-C)(37\varkappa^2 + 36\varkappa \pm 17\varkappa\sqrt{\varkappa^2+3} \mp 9\sqrt{\varkappa^2+3} + 87)}{70\sqrt{\varkappa^2+3}}$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорины

Таблица 3

Значения коэффициентов эффекта Штарка A_b', B_b' для b-компоненты дипольного момента

Уровни	A_b'	B_b'
0_{00}	$-\frac{1}{3(1_{11}-0_{00})}\equiv-\frac{1}{3(A+C)}$	—
1_{01}	$-\frac{1}{5(2_{12}-1_{01})}\equiv-\frac{1}{5(A+3C)}$	$\frac{1}{20(2_{12}-1_{01})}-\frac{1}{4(1_{10}-1_{01})}$
1_{11}	$\frac{1}{3(1_{11}-0_{00})}-\frac{16B}{15(2_{20}-1_{11})(2_{02}-1_{11})}$	$-\frac{1}{3(1_{11}-0_{00})}+\frac{4B}{15(2_{20}-1_{11})(2_{02}-1_{11})}$
1_{10}	$-\frac{1}{5(2_{21}-1_{10})}\equiv-\frac{1}{5(3A+C)}$	$\frac{1}{20(2_{21}-1_{10})}+\frac{1}{4(1_{10}-1_{01})}$
2_{02}	$\frac{Q_+}{(2_{02}-1_{11})}-\frac{R_++S_+}{(3_{13}-2_{02})(3_{31}-2_{02})}$	$-\frac{Q_+}{4(2_{02}-1_{11})}+\frac{R_++S_+}{9(3_{13}-2_{02})(3_{31}-2_{02})}-\frac{5Q_-}{12(2_{02}-2_{11})}$
2_{12}	$\frac{1}{5(2_{12}-1_{01})}-\frac{4(A+16B-5C)}{35(3_{03}-2_{12})(3_{21}-2_{12})}$	$-\frac{1}{20(2_{12}-1_{01})}+\frac{4(A+16B-5C)}{315(3_{03}-2_{12})(3_{21}-2_{12})}-\frac{1}{36(2_{21}-2_{12})}$
2_{11}	$-\frac{1}{7(3_{22}-2_{11})}\equiv-\frac{1}{21(A+C)}$	$\frac{1}{63(3_{22}-2_{11})}+\frac{2(-A-C+2B)}{9(2_{11}-2_{02})(2_{11}-2_{20})}$
2_{21}	$\frac{1}{5(2_{21}-1_{10})}-\frac{4(-5A+16B+C)}{35(3_{12}-2_{21})(3_{30}-2_{21})}$	$-\frac{1}{20(2_{21}-1_{10})}+\frac{4(-5A+16B+C)}{315(3_{12}-2_{21})(3_{30}-2_{21})}+\frac{1}{36(2_{21}-2_{12})}$
2_{20}	$-\frac{Q_-}{(2_{20}-1_{11})}+\frac{R_-+S_-}{(3_{13}-2_{20})(3_{31}-2_{20})}$	$\frac{Q_-}{4(2_{20}-1_{11})}-\frac{R_-+S_-}{9(3_{13}-2_{20})(3_{31}-2_{20})}+\frac{5Q_+}{12(2_{20}-2_{11})}$

Примечание. $Q_\pm=\frac{2\left(\varkappa\pm\sqrt{\varkappa^2+3}\right)}{15\sqrt{\varkappa^2+3}}$, $R_\pm=\frac{3(A+C)\left(2\varkappa\pm7\sqrt{\varkappa^2+3}\right)}{35\sqrt{\varkappa^2+3}}$, $S_\pm=\frac{(A-C)\left(14\varkappa^2\pm4\varkappa\sqrt{\varkappa^2+3}+66\right)}{35\sqrt{\varkappa^2+3}}$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

Таблица 4

Значения коэффициентов эффекта Штарка A'_c, B'_c для c-компоненты дипольного момента

Уровни	A'_c	B'_c
0_{00}	$-\dfrac{1}{3(1_{10}-0_{00})} \equiv -\dfrac{1}{3(A+B)}$	—
1_{01}	$-\dfrac{1}{5(2_{11}-1_{01})} \equiv -\dfrac{1}{5(A+3B)}$	$\dfrac{1}{20(2_{11}-1_{01})} - \dfrac{1}{4(1_{11}-1_{01})}$
1_{11}	$-\dfrac{1}{5(2_{21}-1_{11})} \equiv -\dfrac{1}{5(3A+B)}$	$\dfrac{1}{20(2_{21}-1_{11})} + \dfrac{1}{4(1_{11}-1_{01})}$
1_{10}	$\dfrac{1}{3(1_{10}-0_{00})} - \dfrac{16C}{15(2_{02}-1_{10})(2_{20}-1_{10})}$	$-\dfrac{1}{3(1_{10}-0_{00})} + \dfrac{4C}{15(2_{02}-1_{10})(2_{20}-1_{10})}$
2_{02}	$\dfrac{T_+}{(2_{02}-1_{10})} - \dfrac{U_+ + V_+}{(3_{12}-2_{02})(3_{30}-2_{02})}$	$-\dfrac{T_+}{4(2_{02}-1_{10})} + \dfrac{U_+ + V_+}{9(3_{12}-2_{02})(3_{30}-2_{02})} - \dfrac{5T_-}{12(2_{02}-2_{12})}$
2_{12}	$-\dfrac{1}{7(3_{22}-2_{12})} \equiv -\dfrac{1}{21(A+B)}$	$\dfrac{1}{63(3_{22}-2_{12})} - \dfrac{2(A+B-2C)}{9(2_{12}-2_{02})(2_{12}-2_{20})}$
2_{11}	$\dfrac{1}{5(2_{11}-1_{01})} - \dfrac{4(A-5B+16C)}{35(3_{03}-2_{11})(3_{21}-2_{11})}$	$-\dfrac{1}{20(2_{11}-1_{01})} + \dfrac{4(A-5B+16C)}{315(3_{03}-2_{11})(3_{21}-2_{11})} - \dfrac{1}{36(2_{21}-2_{11})}$
2_{21}	$\dfrac{1}{5(2_{21}-1_{11})} - \dfrac{4(-5A+B+16C)}{35(3_{13}-2_{21})(3_{31}-2_{21})}$	$-\dfrac{1}{20(2_{21}-1_{11})} + \dfrac{4(-5A+B+16C)}{315(3_{13}-2_{21})(3_{31}-2_{21})} + \dfrac{1}{36(2_{21}-2_{11})}$
2_{20}	$-\dfrac{T_-}{(2_{20}-1_{10})} + \dfrac{U_- + V_-}{(3_{12}-2_{20})(3_{30}-2_{20})}$	$\dfrac{T_-}{4(2_{20}-1_{10})} - \dfrac{U_- + V_-}{9(3_{12}-2_{20})(3_{30}-2_{20})} + \dfrac{5T_+}{12(2_{20}-2_{12})}$

Примечание. $T_\pm = \dfrac{-\varkappa - 3 \pm 2\sqrt{\varkappa^2+3}}{15\sqrt{\varkappa^2+3}}$, $U_\pm = \dfrac{3(A+C)(-\varkappa - 3 \pm 7\sqrt{\varkappa^2+3}}{35\sqrt{\varkappa^2+3}}$, $V_\pm = \dfrac{(A-C)(37\varkappa^2 - 36\varkappa \pm 17\varkappa\sqrt{\varkappa^2+3} \pm 9\sqrt{\varkappa^2+3} + 87)}{70\sqrt{\varkappa^2+3}}$.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

тральной линии $\Delta\nu = d\mu^2E^2 + f\mu^4E^4 + \ldots$ Экстраполяция значения $\frac{\Delta\nu}{dE^2} = \mu^2 + \frac{f}{d}\mu^4E^2$ к $E^2 = 0$ дает величину μ^2 (с учетом членов четвертого порядка).

При решении задачи об эффекте Штарка для асимметричного волчка на ЭВМ программирование аналитических выражений коэффициентов $A'_{gJ\tau}$, $B'_{gJ\tau}$ может быть рекомендовано, как наиболее простой путь получения результатов. Гораздо большие трудности возникают при программировании всего процесса вычислений, указанного Голденом и Вильсоном [5]. Этот процесс неизбежен при вычислении эффекта Штарка для более высоких уровней и состоит из следующих этапов: 1) программирование элементов матриц направляющих косинусов в базисе симметричного волчка; 2) программирование матриц приведенных энергий в базисе симметричного волчка (для данного J); 3) диагонализация матриц приведенных энергий, нахождение преобразований X, X^{-1}, T, T^{-1}; 4) нахождение матричных элементов направляющих косинусов в базисе асимметричного волчка с помощью преобразований $T^{-1}X^{-1}\Phi^{s}_{zg}XT$; 5) суммирование матричных элементов по формуле (3).

Преимуществом метода возмущения является то, что этот метод дает возможность найти вклад каждой компоненты дипольного момента в общую величину эффекта Штарка. Это обстоятельство облегчает определение дипольного момента молекулы по результатам измерения эффекта Штарка в микроволновом спектре.

Другой возможный и более общий путь — программирование элементов суммарной матрицы — энергии вращения и штарковской энергии для данного M в базисе симметричного волчка и диагонализация ее с помощью стандартной программы методом Якоби [7]. Такая матрица, вообще говоря, имеет бесконечный порядок. Однако в работе [8] показано, что для вычисления уровней с данным J достаточно использовать конечную матрицу, расширенную до $(J-1)$ и $(J+1)$. Так как метод Якоби пригоден и для случаев близких или вырожденных корней, то вырождение уровней или другие усложнения (внутреннее вращение и т. п.) не создают ограничения этому методу.

Однако если дипольный момент молекулы не совпадает с какой-либо главной осью (т. е. имеются различные компоненты дипольного момента), то возникают осложнения при обработке экспериментальных данных. Диагонализация матрицы дает общий сдвиг уровня без разделения на вклады отдельных компонент дипольного момента.

В этом случае задача решается с помощью метода наименьших квадратов. Минимизируется квадратичная форма

$$\sum_k \left[\Delta\nu^k_{\text{эксп.}} - \Delta\nu^k_{\text{выч.}} - \sum_g \left(\frac{\partial\nu^k_E}{\partial\mu_g} \right)_{\mu^0_g} \delta\mu_g \right]^2 = S, \qquad (7)$$

где $\Delta\nu^k_{\text{эксп.}} = \nu^k_{E\,\text{эксп.}} - \nu^k_{0\,\text{эксп.}}$ — измеренный сдвиг частоты спектральной линии k-го перехода, обусловленный эффектом Штарка; $\nu^k_{E\,\text{эксп.}}$ — измеренная частота линии при наложенном поле; $\nu^k_{0\,\text{эксп.}}$ — частота в отсутствие поля; $\Delta\nu^k_{\text{выч.}}$ — вычисленное значение обусловленного эффектом Штарка сдвига частоты в нулевом приближении компонент дипольного момента μ^0_g; $\frac{\partial\nu^k_E}{\partial\mu_g} = \frac{\nu_E(\mu^0_g + \varepsilon) - \nu_E(\mu^0_g)}{\varepsilon}$, ε — достаточно малое приращение компоненты дипольного момента; $\nu_E(\mu^0_g + \varepsilon)$, $\nu_E(\mu^0_g)$ — разности соответствующих собственных значений матрицы (2); $\delta\mu_g$ — искомые поправки к приближенным значениям μ^0_g. Повторение этой процедуры дает сходящийся процесс при разумно выбранном нулевом приближении.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ

Литература

[1] P. C. Cross, R. M. Hainer, G. W. King. J. Chem. Phys., *12*, 210, 1944.
[2] G. W. King, R. M. Hainer, P. C. Cross. J. Chem. Phys., *11*, 27, 1943.
[3] R. H. Schwendeman. J. Mol. Spectr., *7*, 280, 1961.
[4] Ч. Таунс, А. Шавлов. Радиоспектроскопия. ИЛ, М., 1959.
[5] S. Golden, E. B. Wilson, Jr. J. Chem. Phys., *16*, 669, 1948.
[6] J. S. Muenter, V. W. Laurie. J. Chem. Phys., *45*, 855, 1966.
[7] В. В. Воеводин. Численные методы алгебры. Теория и алгорифмы. Изд. «Наука», М., 1966.
[8] R. Peter, H. Dreizler. Zs. Naturforschung, *20a*, 301, 1965.

Поступило в Редакцию 26 июня 1969 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ