

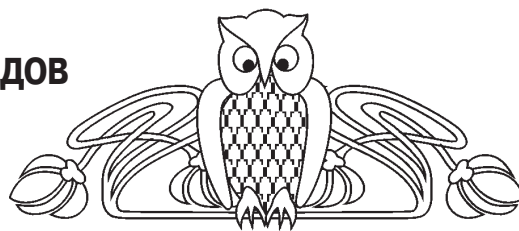


УДК 539.194

## ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ВОЗМУЩЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОСНОВНЫХ ПОЛОСАХ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

С. П. Гавва

Саратовский государственный технический университет  
E-mail: gavvasp@mail.ru



На основании аналитической теории возмущений линейных операторов используется метод построения голоморфной трансформирующей функции для колебательно-вращательного гамильтониана. Построенная операторная функция применяется для исследования возбужденных колебательных состояний и переходов между ними. Получены формулы матричных элементов и абсолютных интенсивностей спектральных линий в зависимости от колебательных и вращательных квантовых чисел для основных полос инфракрасных спектров поглощения многоатомных молекул.

**Ключевые слова:** колебательно-вращательный гамильтониан, метод построения трансформирующей функции, возбужденные колебательные состояния, матричные элементы, интенсивности спектральных линий.

### Intensity of Spectral Lines Perturbed Vibrational Transitions States of the Main Absorption Bands Polyatomic Molecules

S. P. Gavva

Based on the analytic perturbation theory of linear operators using the method of constructing holomorphic functions for transforming the vibrational-rotational Hamiltonian. Built operator function is used to investigate the excited vibrational states and transitions between them. Formulas are obtained for the matrix elements and the absolute intensities of the spectral lines as a function of rotational and vibrational quantum numbers for the main bands of infrared absorption spectra of polyatomic molecules.

**Key words:** vibrational-rotational Hamiltonian, method of transforming functions, excited vibrational states, matrix elements, intensities of the spectral lines.

#### Введение

Настоящая работа посвящена применению метода спектрального анализа операторной теории возмущений [1] для исследования возбужденных колебательных состояний и переходов между ними, а также получению определяющих выражений абсолютных интенсивностей спектральных линий возмущенных колебательных переходов для основных инфракрасных (ИК) полос поглощения молекул. Выполненные исследования основываются на теоретических утверждениях и результатах аналитического метода теории возмущений линейных операторов для конечномерного

собственного базиса при вещественном параметре возмущений [1]. Основным результатом применяемого метода является доказательство существования голоморфной трансформирующей операторной функции  $W(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} \varkappa^n W^{(n)}$  и обратной для нее  $Z(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} \varkappa^n Z^{(n)}$ , где  $n$  – порядок возмущения. Они позволяют осуществить преобразования подобия между тотальным проектором  $P = P(0) = \sum_{k=1}^m P_k$  невозмущенного оператора  $T$  и возмущенным проектором  $P(\varkappa) = \sum_{k=1}^m P_k(\varkappa)$  аналитически возмущенного оператора  $T(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} \varkappa^n T^{(n)}$  согласно соотношению

$$W(\varkappa) P(0) Z(\varkappa) = P(\varkappa). \quad (1)$$

Условие (1) означает существование взаимно однозначного преобразования между собственными векторами  $\{\varphi_k, k=1, 2, \dots, m\}$  невозмущенного оператора  $T$  и соответствующими собственными векторами  $\{\varphi_k(\varkappa), k=1, 2, \dots, m\}$  возмущенного оператора  $T(\varkappa)$  на основании соотношений

$$\varphi_k(\varkappa) = W(\varkappa) \varphi_k, \quad k=1, 2, \dots, m. \quad (2)$$

Метод построения трансформирующей голоморфной операторной функции, описанный в аналитической теории возмущений линейных операторов [1], применялся в [2] для исследования колебательно-вращательных взаимодействий, определения волновых функций и соответствующих значений уровней энергии возбужденных и высоких возбужденных колебательных состояний многоатомных молекул. В [2] обосновывается существование и выполняется построение операторной трансформирующей функции  $W_v(\varkappa) = \sum_{n=0}^{\infty} \varkappa^n W_v^{(n)}$  для возмущенного колебательного гамильтониана. Таким гамильтонианом в квантовой теории колебаний молекул с учетом колебательно-вращательных взаимодействий является гамильтониан, предложенный Е. Вильсоном и Дж. Говардом [3] и записанный



Дж. Уотсоном [4] в преобразованной форме, который представляется в виде сходящегося операторного ряда  $\mathbf{H}(\mathfrak{a}) = \sum_{n=0} \mathfrak{a}^n \mathbf{H}^{(n)}$  по вещественному параметру Борна – Оппенгеймера  $\mathfrak{a}$ . Явные выражения членов  $\mathbf{H}^{(n)}$ , колебательно-вращательного гамильтониана  $\mathbf{H}(\mathfrak{a})$ , преобразованного по схеме Алиева – Уотсона [5], определяются операторными выражениями в [6, 7] до четвертого порядка теории возмущений. На основании определенной голоморфной трансформирующей функции  $W_\nu(\mathfrak{a})$  получены формулы для аналитического представления волновых функций и уровней энергии возбужденных колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул.

Построенная трансформирующая операторная функция  $W_\nu(\mathfrak{a})$  на основании соотношения, аналогичного (2), взаимно однозначно преобразует волновые функции  $\{\Psi_{\nu_s}, s = 1, 2, \dots, 3N - 6\}$  невозмущенного гамильтониана нормальных колебаний молекул в приближении гармонического осциллятора  $\mathbf{H}_{20} = \mathbf{H}^{(0)}$  в волновые функции  $\{\Psi_{\nu_s}(\mathfrak{a}), s = 1, 2, \dots, 3N - 6\}$  колебательно-вращательного гамильтониана  $\mathbf{H}(\mathfrak{a})$ . Здесь  $\nu_s$  – колебательное квантовое число,  $s$  – номер нормального колебания,  $N$  – число атомов в молекуле. Актуальность выполненных в работе исследований состоит в применении метода определения волновых функций возбужденных колебательных состояний через построение голоморфной трансформирующей функции, при использовании которой не требуется осуществления процедуры диагонализации колебательно-вращательного гамильтониана. Отметим, что этот результат является наиболее важным в исследовании возбужденных и высоких возбужденных колебательных состояний и переходов между ними. Аналитически возмущенные волновые функции  $\{\Psi_{\nu_s}(\mathfrak{a}), s = 1, 2, \dots, 3N - 6\}$  используются при выводе формулы для сил возбужденных колебательно-вращательных переходов молекул.

Целью работы является получение определяющих выражений матричных элементов колебательных переходов не только с основного, но любого возбужденного колебательного уровня, вывода формул абсолютных интенсивностей спектральных линий с учетом их зависимости от колебательных и вращательных квантовых чисел и влияния температуры на формирование интегральных интенсивностей основных полос в ИК спектре поглощения молекул.

### Основные теоретические положения

В колебательной спектроскопии многоатомных молекул для вывода формул матричных элементов возбужденных колебательных переходов необходимо обосновать и применить такие свойства операторной трансформирующей функции  $W_\nu(\mathfrak{a})$ , построенной для колебательно-вращательного гамильтониана, как симметричность и унитарность. Для этого воспользуемся утверждением теории возмущений симметричных операторов [1], в котором доказывается следующий результат: если задан возмущенный, имеющий аналитическое представление оператор  $T(\mathfrak{a}) = \sum_{n=0} \mathfrak{a}^n T^{(n)}$ , причем все его члены в разложении  $T = T^{(0)}, T^{(1)}, T^{(2)}, \dots$  являются симметричными операторами, то  $T(\mathfrak{a})$  при вещественном параметре  $\mathfrak{a}$  будет симметричным оператором и для него справедливо соотношение  $T(\mathfrak{a}) = T(\mathfrak{a})^*$ , где  $T(\mathfrak{a})^*$  – комплексно сопряженный оператор.

Если  $T(\mathfrak{a})$  – голоморфный симметричный оператор, то его вещественные собственные значения  $\lambda_k(\mathfrak{a})$  и соответствующие им проекторы  $P_k(\mathfrak{a})$  также являются голоморфными, а для оператора существует ортонормированный базис  $\{\varphi_k(\mathfrak{a}), k = 1, 2, \dots, m\}$ , собственные векторы которого аналитически зависят от вещественного параметра  $\mathfrak{a}$ . Для возмущенного симметричного оператора  $T(\mathfrak{a})$  существует аналитическая трансформирующая функция  $W(\mathfrak{a})$ , построенная методом, описанным в [1], которая определяется рядом с симметричными операторными членами. Поэтому операторная функция  $W(\mathfrak{a})$  является симметричной по вещественному параметру.

Для применения приведенных выше результатов из аналитической теории возмущений симметричных операторов в исследованиях колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул необходимо отметить, что оператор уравнения Шредингера с вещественной потенциальной функцией является сопряженным оператором [1]. Из этого следует симметричность невозмущенного гамильтониана  $\mathbf{H}_{20}$  нормальных колебаний и возмущенных операторных членов  $\mathbf{H}^{(n)}$  в аналитическом разложении гамильтониана  $\mathbf{H}(\mathfrak{a})$  при вещественном параметре Борна – Оппенгеймера  $\mathfrak{a}$ . Поэтому для  $\mathbf{H}(\mathfrak{a}) = \sum_{n=0} \mathfrak{a}^n \mathbf{H}^{(n)}$  существуют аналитические представления возмущенных уровней энергии  $E_{\nu_s}(\mathfrak{a})$ , тотального проектора  $P(\mathfrak{a})$  и возмущенных ортонормирован-



ных колебательных волновых функций  $\{\Psi_{\nu_s}(\mathbf{x})\}$ ,  $s = 1, 2, \dots, 3N - 6$ , а трансформирующая операторная функция имеет аналитическое представление:

$$W_{\nu}(\mathbf{x}) = P + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{x}^n W_{\nu}^{(n)}, \quad (3)$$

где  $W_{\nu}^{(n)}$  – возмущенный член  $n$ -го порядка в аналитическом разложении. Определенная для колебательно-вращательного гамильтониана она является самосопряженной

$$W_{\nu}(\mathbf{x}) = (W_{\nu}(\mathbf{x}))^*. \quad (4)$$

Для доказательства свойства унитарности операторной функции  $W_{\nu}(\mathbf{x})$  запишем дифференциальное уравнение:

$$W_{\nu}'(\mathbf{x}) = P'(\mathbf{x})W_{\nu}(\mathbf{x}), \quad (5)$$

при решении которого с начальным условием  $W_{\nu}(0) = P$  определяются члены в разложении (3). Так как проекторы  $P(\mathbf{x})$  и  $P_s(\mathbf{x})$  ( $s = 1, 2, \dots, 3N - 6$ ) возмущенного гамильтониана  $\mathbf{H}(\mathbf{x})$  по определению являются симметричными операторами, а операция дифференцирования не изменяет этого свойства, операторы  $P'(\mathbf{x})$  и  $P_s'(\mathbf{x})$  ( $s = 1, 2, \dots, 3N - 6$ ) также будут симметричными. Выполним для уравнения (5) операцию сопряжения с учетом ее свойств и получим дифференциальное уравнение для сопряженной трансформирующей операторной функции:

$$(W_{\nu}'(\mathbf{x}))^* = (W_{\nu}(\mathbf{x}))^* P'(\mathbf{x}). \quad (6)$$

Запишем второе дифференциальное уравнение, из решения которого находится операторная функция  $Z_{\nu}(\mathbf{x})$ , обратная для трансформирующей функции  $W_{\nu}(\mathbf{x})$ . Оно имеет следующий вид:

$$Z_{\nu}'(\mathbf{x}) = Z_{\nu}(\mathbf{x})P'(\mathbf{x}). \quad (7)$$

Если сравнить правые и левые части уравнений (6) и (7), то на основании теоремы о единственности решения получим равенство  $(W_{\nu}(\mathbf{x}))^* = Z_{\nu}(\mathbf{x})$ , из которого, согласно определению функции  $Z_{\nu}(\mathbf{x})$ , следует свойство унитарности трансформирующей операторной функции  $W_{\nu}(\mathbf{x})$  при аналитическом возмущении по вещественному параметру  $\mathbf{x}$ :

$$(W_{\nu}(\mathbf{x}))^* = (W_{\nu}(\mathbf{x}))^{-1} = Z_{\nu}(\mathbf{x}). \quad (8)$$

Заметим, что свойство унитарности операторной функции  $W_{\nu}(\mathbf{x})$  обосновывает взаимно однозначно преобразование волновых функций  $\{\Psi_{\nu_s}, s = 1, 2, \dots, 3N - 6\}$  невозмущенного колебательного гамильтониана  $\mathbf{H}_{20}$  в волновые функции возмущенного колебательно-вращательного гамильтониана  $\mathbf{H}(\mathbf{x})$  согласно соотношению

$$\Psi_{\nu_s}(\mathbf{x}) = W_{\nu}(\mathbf{x})\Psi_{\nu_s}^{(0)}, \quad (9)$$

$$s = 1, 2, \dots, 3N - 6, \nu_s = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Подставим (3) в (9) и используем аналитическое представление для возмущенной волновой функции  $\Psi_{\nu_s}(\mathbf{x})$ . Приравняем члены слева и справа при одинаковых степенях параметра  $\mathbf{x}$  и получим выражения для возмущенных членов волновых функций (9) до  $n$ -го порядка:

$$\Psi_{\nu_s}^{(n)} = W_{\nu}^{(n)}\Psi_{\nu_s}^{(0)}, \quad (10)$$

$$s = 1, 2, \dots, 3N - 6, n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Если воспользоваться свойством (8), то сопряженные возмущенные волновые функции  $\Psi_{\nu_s}^*(\mathbf{x})$  определяются равенствами

$$\Psi_{\nu_s}^*(\mathbf{x}) = \Psi_{\nu_s}^{(0)*} Z_{\nu}(\mathbf{x}), \quad (11)$$

$$s = 1, 2, \dots, 3N - 6, \nu_s = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Получение ортонормированного собственного базиса (9), аналитически зависящего от параметра  $\mathbf{x}$  вместе с возмущенными членами (10) и соответствующими сопряженными волновыми функциями (11) методом с использованием голоморфной трансформирующей функции  $W_{\nu}(\mathbf{x})$ , представляет особенность результатов, полученных в рамках применяемого метода аналитической теории возмущения симметричных операторов в исследованиях возбужденных и высоких возбужденных колебательных состояний многоатомных молекул.

### Возмущенные колебательные переходы

В колебательной спектроскопии многоатомных молекул [7] сила перехода из возмущенного  $\nu_a$ -го колебательного состояния на  $\nu_b$ -й уровень пропорциональна квадрату матричного элемента оператора дипольного момента и определяется выражением

$$S(\nu_a, J, K \rightarrow \nu_b, J, K) = \langle \Psi_{\nu_a}^*(\mathbf{x}) | \mathbf{M} | \Psi_{\nu_b}(\mathbf{x}) \rangle^2, \quad (12)$$

где  $\nu_a, \nu_b$  – колебательные квантовые числа;  $a, b = 1, 2, \dots, 3N - 6$  – номера нормальных колебаний;  $J$  – главное вращательное квантовое число, которое может равняться нулю или целому положительному числу;  $K$  – вращательное квантовое число в системе координат, связанной с молекулой, которому соответствует  $(2J + 1)$  собственных значений;  $\Psi_{\nu_a}(\mathbf{x}), \Psi_{\nu_b}(\mathbf{x})$  – волновые функции возбужденных колебательно-вращательных состояний многоатомных молекул.

Операторная функция дипольного момента  $\mathbf{M}$  записывается в виде ряда по безразмерным нормальным координатам



$$\mathbf{M} = \sum_{\alpha=x,y,z} (\mu_0^\alpha + \sum_{i=1}^{3N-6} \mu_i^\alpha q_i + 0.5 \sum_{i=1, j=1}^{3N-6} \mu_j^\alpha q_i q_j + \dots), \quad (13)$$

где  $\mu_i^\alpha - \alpha(x, y, z)$ -я координата равновесного дипольного момента,  $\mu_i^\alpha = \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial q_i}$  – производная первого порядка от  $\alpha$ -й координаты дипольного момента по безразмерной нормальной координате  $q_i$ ,  $\mu_j^\alpha = \frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial q_i \partial q_j}$  – производная второго порядка по координатам  $q_i$  и  $q_j$ . Если подставить (9), (11) с учетом (8) в правую часть (12), то выражение для матричного элемента оператора дипольного момента возмущенного колебательного перехода запишется в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}, J, K | \mathbf{M} | \Psi_{\nu_b}^{(0)}, J, K \rangle = \\ & = \langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}, J, K | (W_\nu(\mathbf{x}))^* \mathbf{M} W_\nu(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_b}^{(0)}, J, K \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Для преобразования функции дипольного момента (13) при одноквантовых колебательных переходах воспользуемся (8) и (14), тогда матричный элемент эффективного оператора дипольного момента молекулы будет определяться соотношением

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}, J, K | Z_\nu(\mathbf{x}) \mathbf{M} W_\nu(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_{a+1}}^{(0)}, J, K \rangle = \\ & = \langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}, J, K | \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_{a+1}}^{(0)}, J, K \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

В (15) преобразованный дипольный момент  $\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x})$  является результатом действия голоморфных операторных функций  $W_\nu(\mathbf{x})$  и  $Z_\nu(\mathbf{x})$  на дипольный момент молекулы

$$\tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) = (W_\nu(\mathbf{x}))^* \mathbf{M} W_\nu(\mathbf{x}) = Z_\nu(\mathbf{x}) \mathbf{M} W_\nu(\mathbf{x}). \quad (16)$$

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{\nu_s}^{(0)*}, J, K | \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_{s+1}}^{(0)}, J, K \rangle = \sqrt{\frac{\nu_s + 1}{2}} \sum_{\alpha=x,y,z} \{ \mu_s^\alpha - \\ & - 2 \left[ \frac{\mu_s^\alpha}{\omega_s} ((B_{[v]}^{(x)} + B_{[v]}^{(y)}) \frac{1}{2} (J(J+1) - K^2) + B_{[v]}^{(z)} (K - \sum_t l_t \xi_{t a t_b})^2) \right] - \\ & - 2 \left[ \frac{\mu_0^\alpha}{\omega_s} ((\alpha_s^{(x)} + \alpha_s^{(y)}) \frac{1}{2} (J(J+1) - K^2)) + \alpha_s^{(z)} (K - \sum_t l_t \xi_{t a t_b})^2 \right] \}. \end{aligned} \quad (19)$$

В формуле (19) используются обозначения:  $\omega_s$  – частота  $s$ -го нормального колебания,  $B_{[v]}^{(\alpha)}$  – эффективные вращательные константы [7], зависимость которых от колебательных квантовых чисел определяется выражением

Таким образом, определение силы возбужденного колебательно-вращательного перехода по формуле (12) сводится к вычислению квадрата матричного элемента от эффективного оператора дипольного момента (16) в базисе волновых функций невозмущенного гамильтониана в приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора:

$$\begin{aligned} & S(\nu_a, J, K \rightarrow \nu_b, J, K) = \\ & = (\langle \Psi_{\nu_a}^{(0)*}, J, K | \tilde{\mathbf{M}}(\mathbf{x}) | \Psi_{\nu_b}^{(0)}, J, K \rangle)^2. \end{aligned} \quad (17)$$

Для получения определяющего выражения матричного элемента колебательного перехода из любого возбужденного состояния подставим в (15) выражение (13) и разложение операторной трансформирующей функции и обратной для нее, для которых учитываются возмущения первого порядка с использованием выражений, полученных в [2], с операторными членами  $W_\nu^{(1)}$  и  $Z_\nu^{(1)}$  следующего вида:

$$W_\nu^{(1)} = -\mathbf{S} \mathbf{H}^{(1)} P, \quad Z_\nu^{(1)} = -\mathbf{P} \mathbf{H}^{(1)} S, \quad (18)$$

где  $P$  – тотальный проектор колебательного гамильтониана  $\mathbf{H}_{20}$ ,  $S$  – его приведенная резольвента,  $\mathbf{H}^{(1)}$  – член возмущения первого порядка колебательно-вращательного гамильтониана [7].

Окончательная формула матричного элемента возбужденных колебательно-вращательных переходов в основных ИК полосах многоатомных молекул имеет вид

$$B_{[v]}^{(\alpha)} = B_e^{(\alpha)} - \sum_s \alpha_s^{(\alpha)} (\nu_s + \frac{g_s}{2}), \quad \alpha = (x, y, z). \quad (20)$$

Здесь  $B_{[v]}^{(\alpha)}$  – вращательные постоянные,  $\alpha_s^{(\alpha)}$  – константы колебательно-вращательного взаимодействия, равные производным первого порядка



от соответствующих вращательных параметров по безразмерной нормальной координате,  $g_s$  – степень вырождения  $s$ -го нормального колебания молекулы. Заметим, что эффективные вращательные величины  $B_{[v]}^{(\alpha)}$ , определенные в (20), создают дополнительную зависимость сил возмущенных переходов от колебательных квантовых чисел.

В общем случае при исследовании возбужденных колебательно-вращательных переходов необходимо учитывать взаимодействия между вырожденными колебательными уровнями, в обозначении которых для случая двух составляющих

$$A_{v_s}^{v_s+1} = \frac{8\pi^2 N_0}{3hcZ^2} (\langle \Psi_{v_s}^{(0)*}, J, K | \tilde{M}(\mathbf{x}) | \Psi_{v_s+1}^{(0)}, J, K \rangle)^2 \exp(-v_s \beta \omega_s), \quad (21)$$

в которой с использованием выражений (18)–(20) установлена зависимость  $A_{v_s}^{v_s+1}$  от колебательных и вращательных квантовых чисел, электрооптических параметров и коэффициентов колебательно-вращательного взаимодействия вместе со следующими величинами:  $N_0$  – число молекул в единице объема; параметр  $\beta$  зависит от температуры и определяется выражением  $\beta = \frac{hc}{kT}$ , где  $k$  – постоянная Больцмана;  $Z = (1 - \exp(-\beta \omega_s))^{-1}$  является статистической суммой по колебательным квантовым числам.

Отметим, что важным в применении построенной аналитической операторной трансформирующей функции  $W_v(\mathbf{x})$  в исследовании возбужденных колебательных состояний и переходов являются ее свойства симметричности и унитарности, которые позволяют однозначно определить ортонормированные волновые функции и уровни энергии возмущенных колебательных состояний до  $n$ -го порядка теории возмущений при известном аналитическом представлении колебательно-вращательного гамильтониана и получить формулу для сил колебательных переходов и абсолютных интенсивностей спектральных линий.

Применение метода контактных преобразований (КП) в [7] для диагонализации колебательно-вращательного гамильтониана сводится к решению системы рекуррентных коммутаторных уравнений, из которых определяются  $S_r$  – функции последовательности операторов  $T_r = \exp(i\lambda^r S_r)$  ( $r = 1, 2, 3, \dots$ ). Заметим, что уже в выражении для  $S_1$  – функции, которая находится при решении коммутаторного уравнения, содержащего операторные члены, входящие только в  $\mathbf{H}^{(1)}$ , после

вырожденного колебания используется индекс  $t$  с составляющими  $t_a$  и  $t_b$ . Если для возбужденного вырожденного колебания с частотой  $\omega_t$  имеется кориолисово взаимодействие между его составляющими  $t_a$  и  $t_b$ , то это приводит к увеличению расщепления уровней энергии. В формуле (19) взаимодействия между вырожденными возбужденными колебательными состояниями учитывается суммой  $\sum_t I_t \xi_{t_a t_b}$ .

Абсолютные интенсивности спектральных линий возмущенных колебательных переходов определяются формулой

преобразований содержатся члены с колебательными и вращательными операторами, степени которых выше первого порядка теории возмущений. Поэтому коэффициентами в этих операторных выражениях являются параметры механической и электрооптической ангармоничности [7], а определяющие выражения для интенсивностей основных ИК полос отсутствуют. Исследование интенсивностей колебательно-вращательных переходов в основных ИК полосах поглощения многоатомных молекул в [8], выполненное по схеме метода КП, состоит только в определении  $\Theta$  – коэффициентов для отдельных колебательно-вращательных операторов. Формулы матричных элементов возмущенных колебательных переходов и соответствующих интенсивностей спектральных линий в [8] не приводятся.

### Заключение

Основными результатами настоящей работы являются применение метода операторной теории возмущений построения трансформирующей голоморфной операторной функции для колебательно-вращательного гамильтониана и использование ее для исследования возбужденных колебательных состояний и одноквантовых переходов между ними, обоснование ее свойств симметричности (4) и унитарности (8), определение с помощью трансформирующей операторной функции ортонормированных волновых функций возбужденных колебательных состояний (9) и соответствующих сопряженных волновых функций (11), вывода формул матричного элемента оператора дипольного момента (19) и абсолютных интенсивностей спектральных линий колебательно-вращательных переходов (21) для основных полос ИК спектров поглощения многоатомных молекул.



## Список литературы

1. *Kato T.* Теория возмущений линейных операторов. М.: Мир, 1972. 740 с.
2. *Гавва С. П.* Аналитические возмущения волновых функций и уровней энергии колебательных состояний молекул // *Опт. и спектр.* 2009. Т. 106, № 4. С. 533–536.
3. *Wilson Jr. E. B., Hovard J. B.* The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules // *J. Chem. Phys.* 1936. Vol. 4. P. 260–268.
4. *Watson J. K. G.* Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian // *Mol. Phys.* 1968. Vol. 15. P. 479 – 490.
5. *Aliiev M. R., Watson J. K. G.* Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules // *J. Mol. Spectros.* 1976. Vol. 61. P. 29–52.
6. *Niroomond A. A., Parker P. M.* Sequential contact transformation formulation of asymmetric-rotator vibration-rotation Hamiltonian // *J. Mol. Spectros.* 1981. Vol. 85. P. 40–54.
7. *Amat C., Nielsen H. H., Tarrago G.* Rotation-vibration of polyatomic molecules. N. Y.: M. Dekker Inc., 1971. 520 p.
8. *Алиев М. Р., Михайлов В. М.* Интенсивности колебательно-вращательных переходов в основных ИК полосах поглощения многоатомных молекул // *Опт. и спектр.* 1981. Т. 51. С. 633–638.

УДК 539.193/194;535/33/34

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДИМЕРОВ 5X-ЗАМЕЩЕННЫХ УРАЦИЛА

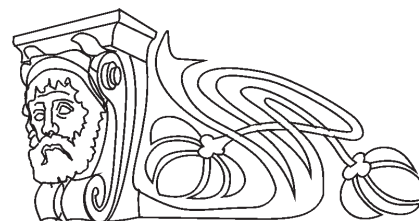
П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, В. И. Березин<sup>1</sup>

Саратовский государственный технический университет

E-mail: pashaelkin@yandex.ru

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru



На основании квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала ряда замещенных 5X урацила (X = CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, F, Cl) построена теория характеристических колебаний для мономеров и димеров данного класса биомолекул. Выявлены признаки спектральной идентификации для димеров с сильной водородной связью.

**Ключевые слова:** колебательные спектры, димеры 5X-замещенных урацила, параметры адиабатического потенциала.

### System's Analysis of Vibrational Spectra in Dimers of 5X-Substituted Uracile

P. M. Elkin, V. F. Pulin, V. I. Berezin

On based of method DFT/b3LYP for parameters of adiabatic potential for the substituted 5X-uraciles (X = CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, F, Cl) the theory of characteristic vibration for monomers and dimers for the regarded class biomolecules are constructed. The indications of spectral identification for dimers with strong hydrogen bonds are revealed.

**Key words:** vibrational spectra, dimers of 5X-substituted uraciles, parameters of adiabatic potential.

### Введение

Теоретическая интерпретация колебательных спектров замещенных урацила как одного из оснований ДНК являлась предметом исследования многих публикаций. Достаточно сослаться на те из них [1–9], в которых список литературы дает представление об интересе к построению структурно-динамических моделей данного класса биомолекул.

Обоснованием достоверности результатов, представленных в работах [1–9], служило хорошее совпадение с экспериментальными данными по положению интенсивных полос в ИК и КР спектрах для конкретного исследуемого молекулярного объекта. Системный анализ молекулярных параметров, характеризующих общие закономерности в колебательных спектрах замещенных урацила, в цитируемых работах не просматривается. Отметим, что в реальных условиях урациловые основания ДНК находятся в конденсированных состояниях, образуя димеры с сильными водородными связями.

Цель данной работы состоит в анализе характера проявления параметров адиабатического потенциала 5X-замещенных урацила (X = F, Cl, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) в ИК и КР спектрах, выявления признаков спектральной идентификации димеров соединений.

Исследования осуществлены в рамках ангармонической модели теории молекулярных колебаний. Оценка положения полос осуществлялась в рамках известного соотношения:

$$E_v = \nu_s(n_s + 1/2) + \chi_{sr}(n_s + 1/2)(n_r + 1/2). \quad (1)$$

Для ангармонических констант  $\chi_{sr}$  использовались выражения из публикаций [10–12]: