Оптика и спектроскопия, 2021, том 129, вып. 7

01

Эффективный способ нахождения матричных элементов оператора дипольного момента и поправок к энергии многоатомной молекулы с помощью теории возмущений в рамках формализма полиномов квантовых чисел

© *М.Ю. Юрьев, В.М. Вахромов, А.О. Волощенко, Л.Б. Клинк*

Институт квантовой физики, Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074 Иркутск, Россия

e-mail: mixailyu2012@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.
В окончательной редакции 26.03.2021 г.
Принята к публикации 30.03.2021 г.

В рамках формализма полиномов квантовых чисел получены ангармонические поправки к энергии и матричные элементы дипольного момента до второго порядка для многоатомных молекул, приведен подробный алгоритм расчета. Полученные результаты для матричных элементов фундаментального перехода хорошо согласуются с литературными данными.

Ключевые слова: теория возмущений, дипольный момент, многоатомные молекулы, ангармонические колебания.

DOI: 10.21883/OS.2021.07.51073.1958-21

Введение

Инфракрасная (ИК) спектроскопия — мощный инструмент для характеристики молекул малых и средних размеров. С увеличением разрешающей способности ИК спектрометров возрастает сложность корректного распознавания экспериментальных спектров многоатомных систем. Как правило, ИК спектры характеризуют колебательно-вращательные переходы внутри молекулы. Прямая задача ИК спектроскопии непосредственно связана с нахождением колебательных и вращательных матричных элементов, поскольку интенсивность вынужденных переходов в дипольном приближении пропорциональна квадрату матричного элемента функции дипольного момента. В большинстве случаев подобные вычисления выполнялись в рамках гармонического приближения, в котором потенциальная энергия считается квадратичной, а дипольный момент линейным по нормальным координатам. С помощью масштабирования гармонических частот [1] или силовых констант (во внутренних координатах или полусимметричных координатах [2–5]) достигается лучшее количественное согласие с экспериментальными частотами. Простейший метод учета „механического" ангармонизма (кубические члены и члены более высокого порядка в потенциале) обеспечивает колебательная теория возмущений второго порядка (VPT2) [6–8]. Вычисления в рамках данной теории становятся все более распространенными в квантово-химических приложениях.

Использование теории возмущений для расчета механических и электрооптических поправок к энергии и матричным элементам функции дипольного момента двухатомных молекул впервые представлено в работе [9], в которой были получены матричные элементы для переходов, связанных с основным колебательным состоянием молекулы. В последующих работах было показано, что отличные от нуля матричные элементы функции дипольного момента обладают зависимостью от квантового числа произвольного состояния, для которого рассматривается переход. Стоит отметить работу [10], где авторы изучили влияние ангармоничности на колебательные переходы двухатомных и многоатомных молекул, используя процедуру двойного контактного преобразования, основанную на канонической теории возмущений Ван Флека [11], до второго порядка. Уравнения, полученные методом двойного контактного преобразования [12–16], являются громоздкими и в работах [12–15] приводятся с опечатками или ошибками, за исключением статьи [16]. Сложность аналитического представления конечных выражений можно считать одной из причин сравнительно малого количества работ, посвященных расчетам интенсивности.

В данной работе сравнение проводится с результатами работ [17,18]. В цитированных работах авторы отказались от процедуры контактного преобразования, применив к проблеме теорию возмущений Релея–Шредингера. В работе [17] приводится уравнение для перехода $\langle 0|P_i|0, \ldots, n_i = 1, \ldots, 0\rangle$ для многоатомных молекул. Согласно [18], эта работа не лишена ошибок. При этом авторы подчеркивают, что их уравнение эквивалентно уравнению, приведенному в статье [16].

Несколько лет назад для решения задач с помощью теории возмущений был разработан формализм полиномов квантовых чисел, в рамках которого [19,20] были рассмотрены собственные колебания и электрооптика двухатомных молекул. Приведенные автором результаты вычислений для молекулы HI и других галогеноводородов хорошо согласуются с экспериментальными данными. В работе [21] с помощью формализма проведены вычисления матричных элементов функции электрического дипольного момента и функции вращения в первом порядке теории возмущений для произвольной линейной многоатомной молекулы. К сожалению, приведенные в статье формулы содержат опечатки. В работах [22,23] формализм полиномов квантовых чисел был успешно применен для определения уровней энергии атома водорода в однородном электрическом поле.

В данной работе в рамках формализма полиномов квантовых чисел получены формулы для расчета второй ангармонической поправки к энергии многоатомной молекулы и приведено выражение для горячих переходов $(n_i|P_i|n_i+1)$. Авторы посвящают выполненное исследование Михаилу Олеговичу Буланину в год его 90-летия.

Теория

Формализм полиномов квантовых чисел подробно описан в монографиях [24,25]. Представим гамильтониан системы как сумму невозмущенного гамильтониана и возмущения:

$$H = H_0 + \sum_{p>0} G_p \lambda^p,$$

где H_0 — гармонический гамильтониан, которому соответствует энергия E_n^0 и вектор состояния $|n\rangle$, λ — малый параметр, характеризующий возмущение G_p, которое можно представить в виде ряда:

$$G_p = \sum_{(j_1, j_2, \ldots, j_r)p+2} a_{j_1, j_2, \ldots, j_r} \xi_1^{j_1} \xi_2^{j_2} \ldots \xi_r^{j_r}, \tag{1}$$

где $a_{j_1,j_2,\ldots,j_r}$ — безразмерные ангармонические силовые постоянные, включающие в себя множитель $\frac{2^{-\frac{p+2}{2}}}{j_1!j_2!\ldots j_r!}$ (выражение $(j_1, j_2, \ldots, j_r)p+2$ под знаком суммы означает, что суммирование идет по индексам $j_1, j_2, \ldots, j_r$ при условии, что $j_1 + j_2 + \cdots + j_r = p+2$), ξ_s — более удобная вибрационная переменная, равная

$$\xi_s = \eta_s + \eta_s^+ = q_s\sqrt{2},$$

где η_s и η_s^+ — операторы рождения и уничтожения для s-й компоненты соответственно, q_s — нормальные координаты, $s = 1, 2, 3, \ldots, r$.

Согласно теории возмущений, искомая энергия $E_n(\lambda)$ и точное состояние, которое мы обозначим как $|n, \lambda)$, могут быть записаны посредством введения разложений:

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \sum_{\alpha>0} \lambda^\alpha E_n^\alpha,$$

$$|n, \lambda) = |n\rangle + \sum_{\alpha>0} \lambda^\alpha |n, \alpha\rangle,$$

где E_n^α и $|n, \alpha\rangle$ — поправки к энергии гармонического осциллятора и к вектору состояния порядка α соответственно.

Поправки E_n^α и $|n, \alpha\rangle$ имеют вид

$$E_n^\alpha = \frac{1}{\alpha} \sum_{(p\beta\gamma)\alpha} p\langle n, \beta|G_p|n, \gamma\rangle, \tag{2}$$

$$|n, \alpha\rangle = \frac{1}{\alpha} \sum_{(pq\beta\gamma\nu)\alpha} \sum_{m\neq n} p\Delta_q(n, m)\langle m, \beta|G_p|n, \gamma\rangle|m, \nu\rangle, \tag{3}$$

где

$$\Delta_q(n, m) = \frac{1}{q}\frac{\partial^q}{\partial\lambda^q}\left[\frac{1}{E_n(\lambda) - E_m(\lambda)}\right]_{\lambda=0},$$

$$\Delta_0(n, m) = \frac{1}{E_n^0 - E_m^0},$$

$$E_n^0 = \hbar\sum_i \omega_i\left(n_i + \frac{1}{2}\right).$$

Система выражений (2), (3) является рекуррентной. Соответсвенно для расчета поправок более высоких порядков необходимо иметь поправки более низких порядков, которые будут иметь полиномиальный вид. Введем определение матричного элемента через полином:

$$\langle n, \beta|\xi_1^{j_1}\xi_2^{j_2}\ldots\xi_r^{j_r}|n+k, \gamma\rangle = \sqrt{g_{n,n+k}}\Pi_{\beta\gamma}^j(n, n+k), \tag{4}$$

где $g_{n,n+k} = (n+1)(n+2)\ldots(n+k)$, $g_{n,n} = 1$.

Представим поправку к энергии E_n^α из выражения (2) через полиномы $\Pi_{\beta\gamma}^j(n, n)$, подставив в него (4):

$$E_n^\alpha = \frac{1}{\alpha}\sum_{(p\beta\gamma)\alpha} p \sum_{(j)p+2} a_j \Pi_{\beta\gamma}^j(n, n). \tag{5}$$

При этом удобно представлять сумму полиномов одного порядка в виде их свертки:

$$\Pi_{(\beta\gamma)\alpha}^j(k) = \sum_{(\beta\gamma)\alpha}\Pi_{\beta\gamma}^j(n, n+k).$$

Формализм позволяет определить ненулевые матричные элементы по существующему правилу отбора [24]. Согласно данному правилу, свертки полиномов $\Pi_{(\beta,\gamma)\alpha}^j(k)$ отличны от нуля лишь в том случае, если $\sum_i k_i$ имеет четность числа $\gamma + \beta + \sum_i j_i$. Например, рассмотрим первую поправку к энергии E_n^1, записав ее с помощью выражения (5),

$$E_n^1 = \sum_{(j)3} a_j \Pi_{0,0}^j(n, n) = \langle n|G_1|n\rangle = 0.$$

Данное выражение обращается в нуль, поскольку $\beta = 0$, $\gamma = 0$, а $\sum_i j_i = 3$, соответственно число $\gamma + \beta + \sum_i j_i$ не имеет четность числа $\sum_i k_i = 0$.

Представим вторую поправку к энергии E_n^2 в виде свертки полиномов

$$E_n^2 = \frac{1}{2}\sum_{(p\beta\gamma)2} p \sum_{(j)p+2} a_j \Pi^j_{\beta\gamma}(n,n) = \frac{1}{2}\Big(2\sum_{(j)4} a_j \Pi^j_{0,0}(n,n) + \sum_{(j)3} a_j \Pi^j_{(\beta\gamma)1}(n,n)\Big). \quad (6)$$

Согласно правилу отбора, ненулевой вклад будут вносить полиномы $\Pi^4_{0,0}(n,n)$, $\Pi^{2,2}_{0,0}(n,n)$, $\Pi^3_{(\beta\gamma)1}(n,n)$, $\Pi^{2,1}_{(\beta\gamma)1}(n,n)$ и $\Pi^{1,1,1}_{(\beta\gamma)1}(n,n)$. Далее произведем расчет второй поправки к энергии с последующей ее сверткой в полиномы.

Расчет второй поправки для многоатомного случая

Согласно (2), уравнение для второй поправки ($\alpha = 2$) к энергии многоатомной молекулы состоит из трех элементов, значения индексов в которых удовлетворяют условию $p + \beta + \gamma = 2$. Распишем слагаемые в соответствии со значениями индексов:

$$p = 2, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0: \quad \langle n|G_2|n\rangle,$$
$$p = 1, \quad \beta = 1, \quad \gamma = 0: \quad \langle n,1|G_1|n\rangle,$$
$$p = 1, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 1: \quad \langle n|G_1|n,1\rangle.$$

Просуммируем эти выражения, получим:

$$E_n^2 = \frac{1}{2}\{\langle n,1|G_1|n\rangle + \langle n|G_1|n,1\rangle + 2\langle n|G_2|n\rangle\} = \langle n,1|G_1|n\rangle + \langle n|G_2|n\rangle, \quad (7)$$

где слагаемые $\langle n,1|G_1|n\rangle$ и $\langle n|G_1|n,1\rangle$ тождественно равны в силу действительности волновых функций.

Используя выражения (1), получим следующие выражения для возмущений первого и второго порядков:

$$G_1 = \hbar\sum_i a_{iii}\xi_i^3 + \hbar\sum_{ij} a_{iij}\xi_i^2\xi_j + \hbar\sum_{ijk} a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k, \quad (8)$$

$$G_2 = \hbar\sum_i a_{iiii}\xi_i^4 + \hbar\sum_{ij} a_{iiij}\xi_i^3\xi_j + \hbar\sum_{ij} a_{iijj}\xi_i^2\xi_j^2 + \hbar\sum_{ijk} a_{iijk}\xi_i^2\xi_j\xi_k + \hbar\sum_{ijkl} a_{ijkl}\xi_i\xi_j\xi_k\xi_l. \quad (9)$$

Так же как и в случае с поправкой к энергии, согласно (3) первая поправка к вектору состояния будет иметь вид

$$|n,1\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle m|G_1|n\rangle|m\rangle}{E_n^0 - E_m^0}.$$

После выполнения всех действий с оператором G_1 имеем:

$$|n,1\rangle = |n_x,1\rangle + |n,A\rangle + |n,B\rangle + |n,C\rangle, \quad (10)$$

$$|n_x,1\rangle = \sum_x \frac{a_{xxx}}{\omega_x}\left(\frac{\eta_x^3 - (\eta_x^+)^3}{3} + 3(n_x\eta_x - (n_x+1)\,\eta_x^+)\right)|n\rangle,$$

$$|n,A\rangle = \sum_{xy} \frac{2a_{xxy}}{\omega_y}\left(n_x + \frac{1}{2}\right)(\eta_y - \eta_y^+)|n\rangle,$$

$$|n,B\rangle = \sum_{xy} a_{xxy}\left(\frac{\eta_x^2\eta_y - (\eta_x^+)^2\eta_y^+}{2\omega_x + \omega_y} + \frac{\eta_x^2\eta_y^+ - (\eta_x^+)^2\eta_y}{2\omega_x - \omega_y}\right)|n\rangle,$$

$$|n,C\rangle = \sum_{xyz} a_{xyz}\left(\frac{\eta_x\eta_y\eta_z - \eta_x^+\eta_y^+\eta_z^+}{\omega_x+\omega_y+\omega_z} + \frac{\eta_x\eta_y\eta_z^+ - \eta_x^+\eta_y^+\eta_z}{\omega_x+\omega_y-\omega_z} + \frac{\eta_x\eta_y^+\eta_z - \eta_x^+\eta_y\eta_z^+}{\omega_x-\omega_y+\omega_z} + \frac{\eta_x^+\eta_y\eta_z - \eta_x\eta_y^+\eta_z^+}{-\omega_x+\omega_y+\omega_z}\right)|n\rangle.$$

Подставив (8) в первое слагаемое выражения (7), найдем выражение для матричного элемента $\langle n,1|G_1|n\rangle$:

$$\langle n,1|G_1|n\rangle = \hbar\sum_i \langle n,1|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle + \hbar\sum_{ij}\langle n,1|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle + \hbar\sum_{ijk}\langle n,1|a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k|n\rangle. \quad (11)$$

Необходимо учесть, что индексы i,j,k и x,y,z в уравнениях (8), (9) и (10) могут быть попарно или перекрестно равны. Матричные элементы, которые обращаются в нуль в силу ортонормированности векторов состояний $|n_i\rangle$ и $|n_x\rangle$ или $|n_i\rangle$ и $|n_i \pm k\rangle$, не приводятся. Далее для каждого конкретного ненулевого решения поясняется, при каких условиях оно было получено. Для краткости записи в обозначениях полагается $\overline{n_i} = n_i + \frac{1}{2}$.

Каждый матричный элемент выражения (11), в котором используется поправка к вектору состояния $|n,1\rangle$ (10), в свою очередь раскладывается на более простые матричные элементы, представленные следующими выражениями:

$$\sum_i \langle n,1|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle = \sum_{ix}\langle n_x,1|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle + \sum_i \langle n,A|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle + \sum_i \langle n,B|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle + \sum_i \langle n,C|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle, \quad (12)$$

$$\sum_{ij}\langle n,1|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle = \sum_{xij}\langle n,1|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle + \sum_{ij}\langle n,A|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle + \sum_{ij}\langle n,B|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle + \sum_{ij}\langle n,C|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle, \quad (13)$$

$$\sum_{ijk}\langle n,1|a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k|n\rangle=\sum_{xijk}\langle n_x,1|a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k|n\rangle$$

$$+\sum_{ijk}\langle n,A|a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k|n\rangle+\sum_{ijk}\langle n,B|a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k|n\rangle$$

$$+\sum_{ijk}\langle n,C|a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k|n\rangle. \qquad (14)$$

Ненулевой вклад будут вносить следующие слагаемые:

$$\sum_{ix}\langle n_x,1|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle=\begin{cases}-\sum\limits_i\frac{a_{iii}^2}{\omega_i}\left(30\bar{n}_i^2+\frac{7}{2}\right), & x=i\\ 0, & x\neq i,\end{cases}$$

$$\sum_i\langle n,A|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle=-\sum_{ij}12\frac{a_{iii}a_{jji}}{\omega_i}\bar{n}_i\bar{n}_j,\ y=i,\ x=j,$$

$$\sum_{xij}\langle n_x,1|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle=-\sum_{ij}12\frac{a_{iij}a_{jjj}}{\omega_j}\bar{n}_i\bar{n}_j,\ x=j,$$

$$\sum_{ij}\langle n,A|\ a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle=\begin{cases}-\sum\limits_{i,j\neq x}a_{iij}a_{xxj}\frac{4\bar{n}_i\bar{n}_x}{\omega_j}, & x\neq i, y=j\\ -\sum\limits_{i,j}a_{iij}^2\frac{4\bar{n}_i^2}{\omega_j}, & x=i, y=j,\end{cases}$$

$$\sum_{ij}\langle n,B|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle=\sum_{ij}a_{iij}^2\left(\frac{-\bar{n}_i^2-4\bar{n}_i\bar{n}_j-\frac{3}{4}}{2\omega_i+\omega_j}\right.$$

$$\left.+\frac{\bar{n}_i^2-4\bar{n}_i\bar{n}_j+\frac{3}{4}}{2\omega_i-\omega_j}\right),\quad x=i,\quad y=j,$$

$$\sum_{ijk}\langle n,C|a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k|n\rangle=\sum_{ijk}a_{ijk}^2\left(4\bar{n}_i\bar{n}_j-\frac{1}{2}\right)$$

$$\times\frac{\omega_k\left(\omega_k^2-\omega_i^2-\omega_j^2\right)}{\Delta_{ijk}},\ x=i,\ y=j,\ z=k,$$

где $\Delta_{ijk}=(\omega_i+\omega_j+\omega_k)(\omega_i+\omega_j-\omega_k)(\omega_i-\omega_j+\omega_k)\times$ $\times(-\omega_i+\omega_j+\omega_k)$.

Используя (9), получим матричный элемент $\langle n|G_2|n\rangle$:

$$\langle n|G_2|n\rangle=\hbar\sum_i\langle n|a_{iiii}\xi_i^4|n\rangle+\hbar\sum_{ij}\langle n|a_{iiij}\xi_i^3\xi_j|n\rangle$$

$$+\hbar\sum_{ij}\langle n|a_{iijj}\xi_i^2\xi_j^2|n\rangle+\hbar\sum_{ijk}\langle n|a_{ijk}\xi_i^2\xi_j\xi_k|n\rangle$$

$$+\hbar\sum_{ijkl}\langle n|a_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k\xi_l|n\rangle. \qquad (15)$$

Выпишем ненулевые слагаемые:

$$\sum_i\langle n|a_{iiii}\xi_i^4|n\rangle=\sum_i 6a_{iiii}\left(\bar{n}_i^2+\frac{1}{4}\right),$$

$$\sum_{ij}\langle n|a_{iijj}\xi_i^2\xi_j^2|n\rangle=\sum_{ij}4a_{iijj}\bar{n}_i\bar{n}_j.$$

Сложив все полученные ранее ненулевые слагаемые, получим выражение для второй поправки к энергии (7):

$$E_n^2=\hbar\left(\sum_{ij}a_{iij}^2\left(\frac{-\bar{n}_i^2-4\bar{n}_i\bar{n}_j-\frac{3}{4}}{2\omega_i+\omega_j}+\frac{\bar{n}_i^2-4\bar{n}_i\bar{n}_j+\frac{3}{4}}{2\omega_i-\omega_j}\right)\right.$$

$$-\sum_i\frac{a_{iii}^2}{\omega_i}\left(30\bar{n}_i^2+\frac{7}{2}\right)-\sum_{ijk}a_{iik}a_{jjk}\frac{4\bar{n}_i\bar{n}_j}{\omega_k}-\sum_{ij}a_{iij}^2\frac{4\bar{n}_i^2}{\omega_j}$$

$$+\sum_{ijk}a_{ijk}^2\left(4\bar{n}_i\bar{n}_j-\frac{1}{2}\right)\frac{\omega_k\left(\omega_k^2-\omega_i^2-\omega_j^2\right)}{\Delta_{ijk}}$$

$$\left.+\sum_i 6a_{iiii}\left(\bar{n}_i^2+\frac{1}{4}\right)+\sum_{ij}4a_{iijj}\bar{n}_i\bar{n}_j-\sum_{ij}24\frac{a_{iii}a_{jji}}{\omega_i}\bar{n}_i\bar{n}_j\right).$$

Слагаемые $\sum\limits_i\langle n,A|a_{iii}\xi_i^3|n\rangle$ и $\sum\limits_{xij}\langle n_x,1|a_{iij}\xi_i^2\xi_j|n\rangle$ в сумме дают вклад

$$-\sum_{ij}24\frac{a_{iii}a_{jji}}{\omega_i}\bar{n}_i\bar{n}_j;$$

именно эти слагаемые не были учтены в работе [21]. Преобразуем и опустим численные константы, не зависящие от квантовых чисел:

$$E_n^2=\hbar\left(\sum_i A_i\bar{n}_i^2+4\sum_{i\neq j}A_{ij}\bar{n}_i\bar{n}_j\right),$$

где

$$A_i=6\left(a_{iiii}-5\frac{a_{iii}^2}{\omega_i}\right)+\sum_{j\neq i}a_{iij}^2\frac{8\omega_i^2-3\omega_j^2}{\left(4\omega_i^2-\omega_j^2\right)\omega_j},$$

$$A_{ij}=\left(a_{iijj}-a_{iij}^2\frac{4\omega_i}{4\omega_i^2-\omega_j^2}-6\frac{a_{iii}a_{jji}}{\omega_i}\right)$$

$$-\sum_{k\neq j\neq i}\left(\frac{a_{iik}a_{jjk}}{\omega_k}+a_{ijk}^2\frac{\omega_k\left(\omega_k^2-\omega_i^2-\omega_j^2\right)}{\Delta_{ijk}}\right).$$

Полученные уравнения с точностью до обозначения ангармонических постоянных совпадают с уравнениями, приведенными в [6,26].

Представление второй поправки к энергии через полиномы квантовых чисел

Пользуясь формулой (6), распишем вторую поправку к энергии в полиномиальном виде:

$$E_n^2 = \hbar\Bigg(\sum_i \left(\frac{1}{2}a_{iii}\Pi^3_{(\alpha,\beta)1}(n,n) + a_{iiii}\Pi^4_{00}(n,n)\right)$$
$$+ \sum_{ij}\left(\frac{1}{2}a_{iij}\Pi^{2,1}_{(\alpha,\beta)1}(n,n) + a_{iijj}\Pi^{2,2}_{00}(n,n)\right) \quad (16)$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{ijk} a_{ijk}\Pi^{1,1,1}_{(\alpha,\beta)1}(n,n)\Bigg).$$

Приведем ненулевые свертки полиномов:

$$\frac{1}{2}\Pi^3_{(\alpha,\beta)1}(n,n) = \frac{\Pi^3_{(1,0)}(n,n) + \Pi^3_{(0,1)}(n,n)}{2}$$
$$= \frac{\langle n,1|\xi_i^3|n\rangle + \langle n|\xi_i^3|n,1\rangle}{2}$$
$$= -\frac{a_{iii}}{\omega_i}\left(30\bar{n}_i^2 + \frac{7}{2}\right) - \sum_j 12\frac{a_{jji}}{\omega_i}\bar{n}_i\bar{n}_j,$$

$$\frac{1}{2}\Pi^{2,1}_{(\alpha,\beta)1}(n,n) = \frac{\Pi^{2,1}_{(1,0)}(n,n) + \Pi^{2,1}_{(0,1)}(n,n)}{2}$$
$$= \frac{\langle n,1|\xi_i^2\xi_j|n\rangle + \langle n|\xi_i^2\xi_j|n,1\rangle}{2} = -12\frac{a_{jjj}}{\omega_j}\bar{n}_i\bar{n}_j$$
$$+ a_{iij}\left(\frac{\left(8\omega_i^2 - 3\omega_j^2\right)\bar{n}_i^2}{\left(4\omega_i^2 - \omega_j^2\right)\omega_j} - \frac{16\omega_i\bar{n}_i\bar{n}_j}{4\omega_i^2 - \omega_j^2}\right) - \sum_x 4a_{xxj}\frac{\bar{n}_i\bar{n}_j}{\omega_j},$$

$$\frac{1}{2}\Pi^{1,1,1}_{(\alpha,\beta)1}(n,n) = \frac{\Pi^{1,1,1}_{(1,0)}(n,n) + \Pi^{1,1,1}_{(0,1)}(n,n)}{2}$$
$$= \frac{\langle n,1|\xi_i\xi_j\xi_k|n\rangle + \langle n|\xi_i\xi_j\xi_k|n,1\rangle}{2}$$
$$= a_{ijk}\left(4\bar{n}_i\bar{n}_j - \frac{1}{2}\right)\frac{\omega_k\left(\omega_k^2 - \omega_i^2 - \omega_j^2\right)}{\Delta_{ijk}},$$
$$\Pi^4_{00}(n,n) = \langle n|\xi_i^4|n\rangle = 6\bar{n}_i^2 + \frac{3}{2},$$
$$\Pi^{2,2}_{00}(n,n) = \langle n|\xi_i^2\xi_j^2|n\rangle = 4\bar{n}_i\bar{n}_j.$$

В выражении (16) опущен фактор $\sqrt{g(n,n)} = 1$.

Электрооптика

Интенсивность вынужденных переходов из состояния n в состояние m в дипольном приближении определяется квадратом матричного элемента функции дипольного момента d [14,15,17,21,23]:

$$I_{n\to m} \sim \omega_{n,m}N(\omega_{nm})|\,(n|d|m)\,|^2.$$

Главной сложностью остается определение матричного элемента $(n|d|m)$, поскольку для правильного объяснения спектров наряду с механической ангармоничностью необходимо учитывать ангармоничность, обусловленную нелинейностью функции дипольного момента. Так, для произвольной многоатомной молекулы:

$$d = \sum_l \sum_{(j_1,j_2,\ldots,j_r)l} \frac{2^{-l/2}}{j_1!j_2!\ldots j_r!} d^{(l)}_{j_1,j_2,\ldots,j_r}\xi_1^{j_1}\xi_2^{j_2}\ldots\xi_r^{j_r}.$$

Рассмотрим выражение для горячих переходов $(n|d|n_i+1)$ многоатомной молекулы:

$$(n|d|n_i+1) = \langle n|d|n_i+1\rangle + \langle n,1|d|n_i+1\rangle$$
$$+ \langle n|d|n_i+1,1\rangle + \langle n,1|d|n_i+1,1\rangle$$
$$+ \langle n,2|d|n_i+1\rangle + \langle n|d|n_i+1,2\rangle.$$

Представим функцию дипольного момента d в виде разложения в ряд Тейлора по колебательным переменным:

$$d = d_0 + \sum_i \frac{d'_i}{\sqrt{2}}\xi_i + \sum_i \frac{d''_{ii}}{4}\xi_i^2 + \sum_{ij}\frac{d''_{ij}}{2}\xi_i\xi_j$$
$$+ \sum_i \frac{d'''_{iii}}{12\sqrt{2}}\xi_i^3 + \sum_{ij}\frac{d'''_{iij}}{4\sqrt{2}}\xi_i^2\xi_i + \sum_{ijk}\frac{d'''_{ijk}}{2\sqrt{2}}\xi_i\xi_j\xi_k.$$

Для краткости записи переопределим постоянные множители, используя обозначение $D_{j_1,j_2,\ldots j_r}$, которое содержит производные функции дипольного момента $d^{(l)}_{j_1,j_2,\ldots,j_r}$ и множитель $\frac{2^{-\frac{p}{2}}}{j_1!j_2!\ldots j_r!}$:

$$d = d_0 + \sum_i D_i\xi_i + \sum_i D_{ii}\xi_i^2 + \sum_{ij} D_{ij}\xi_i\xi_j + \sum_i D_{iii}\xi_i^3$$
$$+ \sum_{ij} D_{iij}\xi_i^2\xi_j + \sum_{ijk} D_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k.$$

Отметим, что расчет слагаемого $\sum\limits_{ijk}(n|D_{ijk}\xi_i\xi_j\xi_k|n_i+1)$ не приводится в последующих выкладках ввиду его громоздкости. Принимая во внимание только отличные от нуля матричные элементы, получаем следующее выражение во втором порядке теории возмущений:

$$(n|d|n_i+1) = D_i\langle n|\xi_i|n_i+1\rangle + D_{iii}\langle n|\xi_i^3|n+1\rangle$$

$$+\sum_j [D_j(\langle n,1|\xi_j|n_i+1,1\rangle$$

$$+\langle n|\xi_j|n_i+1,2\rangle + \langle n,2|\xi_j|n_i+1\rangle)$$

$$+D_{jj}(\langle n,1|\xi_j^2|n_i+1\rangle + \langle n|\xi_j^2|n_i+1,1\rangle)$$

$$+D_{ij}(\langle n,1|\xi_i\xi_j|n_i+1\rangle + \langle n|\xi_i\xi_j|n_i+1,1\rangle)$$

$$+D_{ijj}\langle n|\xi_j^2\xi_i|n+1\rangle]. \qquad (17)$$

Как видно из выражения (17), для дальнейших расчетов необходимо предварительно определить вторую поправку к вектору состояния $|n,2\rangle$, которое можно получить, используя выражение (3):

$$|n,2\rangle = \frac{1}{2}(\Delta_0(n,m)\langle m,1|G_1|n\rangle|m\rangle + \Delta_0(n,m)\langle m|G_1|n,1\rangle|m\rangle$$

$$+\Delta_0(n,m)\langle m|G_1|n\rangle|m,1\rangle + 2\Delta_0(n,m)\langle m|G_2|n\rangle|m\rangle). \qquad (18)$$

Конечный результат расчета вектора $|n,2\rangle$ состоит из нескольких тысяч слагаемых, так как любой вектор вида $|n,a\rangle$ (3), (18) формируется с использованием векторов $|m\rangle$, которые в свою очередь принимают все возможные состояния $n_1 \pm l_1, n_2 \pm l_2, \ldots, n_r \pm l_r$, где $l_1 + l_2 + \cdots + l_r \leq 3a$. Также необходимо учесть все возможные комбинации i, j, k (из возмущения G_1) и x, y, z (из вектора $|n,1\rangle$). О них мы упоминали ранее в тексте при разборе расчета второй поправки к энергии E_n^2.

Вычисления проводились с использованием библиотеки, реализованной на языке программирования Python. Результат гласит:

$$(n|d|n_i+1) = A_i + \sum_{j\neq i}\left[B_{ij} + \sum_{k\neq j\neq i}\left(C_{ijk} + \sum_{l\neq k\neq j\neq i} E_{ijkl}\right)\right], \qquad (19)$$

где

$$A_i = (n_i+1)^{\frac{3}{2}}\left[\frac{22D_i a_{iii}{}^2}{\omega_i{}^2} - \frac{6D_i a_{iiii}}{\omega_i} + 3D_{iii} - \frac{20D_{ii}a_{iii}}{\omega_i}\right],$$

$$B_{ij} = -\frac{40\,(n_i+1)^{\frac{3}{2}} D_j\, a_{iij}\, a_{iii}\,\omega_j}{\omega_i\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)}$$

$$+\frac{12\left(n_j+\frac{1}{2}\right) D_i\, a_{jji}\, a_{iii}\sqrt{n_i+1}}{\omega_i{}^2} + \frac{6a_{iiij} D_j\,(n_i+1)^{\frac{3}{2}}\,\omega_j}{\omega_i{}^2-\omega_j{}^2}$$

$$+\frac{64a_{iij}^2\sqrt{n_i+1}D_i}{\omega_j{}^2\omega_i\,(2\omega_i-\omega_j)^2\,(2\omega_i+\omega_j)^2}\left[\left(-n_j-\frac{1}{2}\right)\omega_i{}^5\right.$$

$$+(n_i+1)\,\omega_i{}^4\omega_j + \frac{5}{4}\,\omega_j{}^2\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\omega_i{}^3$$

$$\left.-\frac{3}{4}\,(n_i+1)\,\omega_i{}^2\omega_j{}^3 - \frac{1}{8}\,\omega_j{}^4\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\omega_i + \frac{3\,(n_i+1)\,\omega_j{}^5}{32}\right]$$

$$+\frac{64a_{iij}\,a_{jji}\omega_j{}^3 D_j\sqrt{n_i+1}}{4\,\omega_i{}^5-5\,\omega_i{}^3\omega_j{}^2+\omega_i\,\omega_j{}^4}\left[(n_i+1)\,\omega_i{}^3 + \frac{3}{2}\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\right.$$

$$\left.\times\,\omega_j\,\omega_i{}^2 - \frac{3}{8}\,(n_i+1)\,\omega_i\,\omega_j{}^2 - \frac{1}{4}\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\right]$$

$$+\frac{12\left(n_j+\frac{1}{2}\right) D_i a_{jjj} a_{iij}\sqrt{n_i+1}}{\omega_i\,\omega_j} - \frac{\left(n_j+\frac{1}{2}\right) a_{iijj} D_i\sqrt{n_i+1}}{\omega_i}$$

$$+8\sqrt{n_i+1}\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\left(\frac{6D_j\, a_{jjji}\omega_j}{\omega_i{}^2-\omega_j{}^2}\right.$$

$$\left.+\frac{D_i a_{jji}{}^2\left(3\omega_i{}^2-4\omega_j{}^2\right)\omega_j}{\omega_i\,(\omega_i-2\,\omega_j)^2\,(\omega_i+2\,\omega_j)^2} + \frac{6\left(\omega_i{}^2-6\omega_j{}^2\right) a_{jjj}\, D_j\, a_{jji}}{\omega_i{}^4-5\,\omega_i{}^2\omega_j{}^2+4\,\omega_j{}^4}\right)$$

$$+2\sqrt{n_i+1}\left[D_{ijj}\left(n_j+\frac{1}{2}\right) - \frac{6\left(n_j+\frac{1}{2}\right) D_{ij}\, a_{jjj}}{\omega_j}\right.$$

$$+\frac{8\left(n_j+\frac{1}{2}\right) D_{jj}\, a_{jji}\omega_j}{\omega_i{}^2-4\omega_j{}^2} - \frac{4\left(n_j+\frac{1}{2}\right) D_{ii} a_{jji}}{\omega_i}$$

$$\left.-\frac{8a_{iij}\left(-\frac{3}{8}\,(n_i+1)\,\omega_j{}^2+\frac{1}{2}\omega_i\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\omega_j+(n_i+1)\,\omega_i{}^2\right) D_{ij}}{4\,\omega_i{}^2\omega_j-\omega_j{}^3}\right],$$

$$C_{ijk} = \frac{32\sqrt{n_i+1}\Big((n_i+1)\omega_i^2+\frac{1}{2}\,\omega_j\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\omega_i - -\frac{3}{8}\,(n_i+1)\omega_j^2\Big)a_{iij}\, a_{ijk}\,\omega_k\, D_k}{\omega_j\,(4\,\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)\,(\omega_i{}^2-\omega_k{}^2)}$$

$$-\frac{16\left(n_k-\frac{1}{2}\right) D_j\, a_{kki}\, a_{iij}\,\omega_j\sqrt{n_i+1}}{\omega_i{}^3-\omega_i\,\omega_j{}^2}$$

$$+\frac{4a_{iij}\left(n_k+\frac{1}{2}\right) a_{kkj} D_i\sqrt{n_i+1}}{\omega_i\,\omega_j}$$

$$-\frac{12\sqrt{n_i+1}D_k\, a_{jjj}\, a_{ijk}\,\omega_k\,(2\,n_j+1)}{\omega_j\,(\omega_i{}^2-\omega_k{}^2)}$$

$$-\frac{4\sqrt{n_i+1}D_k\, a_{llj}\, a_{ijk}\,\omega_k\,(2\,n_l+1)}{\omega_j\,(\omega_i{}^2-\omega_k{}^2)}$$

$$
- \frac{2a_{ijk}{}^2 D_i \sqrt{n_i+1}}{\omega_i\,(\omega_i+\omega_j-\omega_k)^2(\omega_i-\omega_j+\omega_k)^2\times \times(\omega_i-\omega_j-\omega_k)^2(\omega_i+\omega_j+\omega_k)^2}\Bigg[\left(-\frac{1}{2}-n_k\right)\omega_j{}^7
$$

$$
+\left(\frac{1}{2}+n_j\right)\omega_k\,\omega_j{}^6+5\left(\frac{1}{2}+n_k\right)\left(\omega_i{}^2+\frac{3}{5}\omega_k{}^2\right)\omega_j{}^5
$$

$$
-7\left(\omega_i{}^2+\frac{3}{7}\omega_k{}^2\right)\left(\frac{1}{2}+n_j\right)\omega_k\,\omega_j{}^4
$$

$$
-7\left(\omega_i{}^4-\frac{2}{7}\omega_i{}^2\omega_k{}^2+\frac{3}{7}\omega_k{}^4\right)\left(\frac{1}{2}+n_k\right)\omega_j{}^3
$$

$$
+3\left(\omega_i{}^4+\omega_k{}^4+\frac{2}{3}\omega_i{}^2\omega_k{}^2\right)\left(\frac{1}{2}+n_j\right)\omega_k\,\omega_j{}^2
$$

$$
+3\,(\omega_i+\omega_k)(\omega_i-\omega_k)\left(\frac{1}{2}+n_k\right)\Bigg(\omega_i{}^4+2\,\omega_i{}^2\omega_k{}^2
$$

$$
-\frac{1}{3}\omega_k{}^4\Bigg)\omega_j+3\,(\omega_i+\omega_k)^2(\omega_i-\omega_k)^2\left(\frac{1}{2}+n_j\right)\omega_k
$$

$$
\times\left(\omega_i{}^2-\frac{1}{3}\omega_k{}^2\right)\Bigg]-\frac{8\,a_{jjk}a_{ijk}\,\omega_j\,D_j\sqrt{n_i+1}}{(\omega_i+\omega_j-\omega_k)(\omega_i-\omega_j+\omega_k)(\omega_i+\omega_j+\omega_k)\times \times(\omega_i-\omega_j-\omega_k)\omega_k\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)}
$$

$$
\times\Bigg[3\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\omega_k{}^4-2\left(n_k+\frac{1}{2}\right)\omega_j\omega_k{}^3-4\left(\frac{1}{2}+n_j\right)
$$

$$
\times\left(\omega_i{}^2+\omega_j{}^2\right)\omega_k{}^2-2\,(\omega_i-\omega_j)(\omega_i+\omega_j)\,\omega_j
$$

$$
\times\left(\frac{1}{2}+n_k\right)\omega_k+(\omega_i-\omega_j)^2(\omega_i+\omega_j)^2\left(\frac{1}{2}+n_j\right)\Bigg]
$$

$$
-\frac{16a_{jji}\,D_j\,\sqrt{n_i+1}a_{kkj}\left(\frac{1}{2}+n_k\right)}{\omega_i{}^2-\omega_j{}^2}-\frac{4\sqrt{n_i+1}\left(n_j+\frac{1}{2}\right)D_{ik}\,a_{jjk}}{\omega_k}
$$

$$
+\frac{32\left(\frac{1}{2}+n_j\right)a_{jjk}\,\omega_k\,D_k\,a_{jji}\,\omega_j\,\sqrt{n_i+1}}{(\omega_i{}^2-4\,\omega_j{}^2)(\omega_i{}^2-\omega_k{}^2)}
$$

$$
+\frac{4D_k\left(\frac{1}{2}+n_j\right)a_{jjik}\,\omega_k\,\sqrt{n_i+1}}{\omega_i{}^2-\omega_k{}^2}
$$

$$
+\frac{4\sqrt{n_i+1}D_{jk}\,a_{ijk}}{(\omega_i-\omega_j+\omega_k)(\omega_i+\omega_j-\omega_k)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)\times \times(\omega_i+\omega_j+\omega_k)}\Bigg[\left(-n_k-\frac{1}{2}\right)\omega_j{}^3
$$

$$
+\omega_k\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\omega_j{}^2+\left(\omega_i{}^2+\omega_k{}^2\right)\left(n_k+\frac{1}{2}\right)\omega_j
$$

$$
+(\omega_i+\omega_k)\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\omega_k\,(\omega_i-\omega_k)\Bigg],
$$

$$
E_{ijkl}=\frac{-8a_{ijk}\,a_{jkl}\,D_l\,\omega_l\sqrt{n_i+1}}{(\omega_i-\omega_j+\omega_k)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)(\omega_i+\omega_j-\omega_k)\times \times(\omega_i+\omega_j+\omega_k)(\omega_l{}^2-\omega_i{}^2)}\Bigg[\Bigg(\omega_k\left(\frac{1}{2}+n_j\right)
$$

$$
+\omega_j\left(\frac{1}{2}+n_k\right)\Bigg)\omega_i{}^2+\Bigg(\omega_k\left(\frac{1}{2}+n_j\right)
$$

$$
-\omega_j\left(\frac{1}{2}+n_k\right)\Bigg)(\omega_j-\omega_k)(\omega_j+\omega_k)\Bigg].
$$

Заключение

Используя формализм полиномов квантовых чисел, было получено выражение для расчета второй поправки к энергии. Запись второй поправки к энергии E_n^2 (16) через полиномы квантовых чисел значительно упрощает дальнейший расчет. Формализм позволяет получить произвольную поправку посредством обращения к ранее рассчитанным полиномам, минуя промежуточные действия. Для численного расчета необходимо подставить в выражение значения частот и ангармонических силовых постоянных для рассматриваемой молекулы. Набор полиномов для одномерного случая приведен в [24].

В выражении (19) для определения матричных элементов горячих переходов вида $(n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots \ldots |d| n_1, n_2, \ldots, n_i+1, \ldots)$ многоатомной молекулы слагаемое A_i является решением одномерной задачи $\langle n|d|n+1\rangle$. Решение подобной задачи приведено в нескольких работах, например, в [19,20,23,24]. Сравнение выражения (19) было произведено с результатами работ [17,18], в которых рассматривается переход вида $\langle n_1=0, n_2=0, \ldots n_i=0, \ldots |d| n_1=0, n_2=0, \ldots n_i= =1, \ldots\rangle$, что тождественно равно $\langle 0|d|n_i=1\rangle$ (в данных работах дипольный момент и его производные обозначаются через P). Предварительно в выражении (19) были вынесены численные множители из ангармонических постоянных a_{ijk} и производных дипольного момента $D_{j_1,j_2,\ldots,j_r}$, возвращены исходные обозначения $d^{(l)}_{j_1,j_2,\ldots,j_r}$ и все n_k положены равными нулю. Суммирование элементов по всем индексам кроме i для каждого столбца таблицы (Приложение) даст результат перехода $\langle 0|d|n_i=1\rangle$. В результате такого преобразования выражение (19) становится полностью эквивалентно уравнению, полученному в работе [18], в работе [17] отсутствуют слагаемые $-\frac{\sqrt{2}k_{iiii}P_i}{32\omega_i}$ и $-\frac{\sqrt{2}k_{iijj}P_i}{32\omega_i}$, возникающие из $D_i(\langle n|\xi_i|n_i+1, 2\rangle+\langle n, 2|\xi_i|n_i+1\rangle)$ выражения (17).

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.А. Вигасину за помощь в подготовке настоящей работы; Р.С. Букину („РТ-Техприемка“) за консультации в программной части; своему научному руководителю К.В. Казакову за ценные советы и поддержку в проведении исследования.

Сравнение результатов с литературными данными

Результаты данной работы	Stanton et al. [17]	Bloino and Barone [18]
$\frac{\sqrt{2}d_{iii}}{8}$	$\frac{\sqrt{2}P_{iii}}{8}$	$\frac{\sqrt{2}P_{iii}}{8}$
$\frac{\sqrt{2}d_{ijj}}{8}$	$\frac{\sqrt{2}P_{ijj}}{8}$	$\frac{\sqrt{2}P_{ijj}}{8}$
$\frac{\sqrt{2}a_{ijk}\,d_{jk}\,(\omega_j+\omega_k)}{8(\omega_i+\omega_j+\omega_k)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)}$	$\frac{\sqrt{2}(\omega_j+\omega_k)a_{ijk}P_{jk}}{8(\omega_i+\omega_j+\omega_k)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ijk}P_{jk}(\omega_j+\omega_k)}{8(\omega_i+\omega_j+\omega_k)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)}$
$-\frac{5\sqrt{2}d_{ii}\,a_{iii}}{24\omega_i}$	$-\frac{5\sqrt{2}a_{iii}P_{ii}}{24\,\omega_i}$	$-\frac{5\sqrt{2}k_{iii}P_{ii}}{24\,\omega_i}$
$-\frac{\sqrt{2}d_{ij}\,a_{iij}\,(4\,\omega_i+3\,\omega_j)}{8\omega_j\,(2\,\omega_i+\omega_j)}$	$-\frac{\sqrt{2}(3\,\omega_j+4\,\omega_i)a_{iji}P_{ji}}{8(2\,\omega_i+\omega_j)\omega_j}$	$-\frac{\sqrt{2}k_{iij}P_{ij}(4\omega_i+3\omega_j)}{8(2\,\omega_i+\omega_j)\omega_j}$
$-\frac{\sqrt{2}d_{ii}\,a_{jji}}{8\omega_i}$	$-\frac{\sqrt{2}a_{ijj}P_{ii}}{8\omega_i}$	$-\frac{\sqrt{2}k_{ijj}P_{ii}}{8\omega_i}$
$\frac{\sqrt{2}d_{jj}\,a_{jji}\,\omega_j}{4\,(\omega_i{}^2-4\,\omega_j{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}\omega_j\,a_{ijj}P_{jj}}{4\,(\omega_i{}^2-4\,\omega_j{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}\omega_j\,a_{ijj}P_{jj}}{4\,(\omega_i{}^2-4\,\omega_j{}^2)}$
$-\frac{\sqrt{2}d_{ij}\,a_{jjj}}{8\omega_j}$	$-\frac{\sqrt{2}a_{jjj}P_{ij}}{8\omega_j}$	$-\frac{\sqrt{2}k_{jjj}P_{ij}}{8\omega_j}$
$-\frac{\sqrt{2}d_{ik}\,a_{jjk}}{8\omega_k}$	$-\frac{\sqrt{2}a_{kjj}P_{ik}}{8\omega_k}$	$-\frac{\sqrt{2}k_{kjj}P_{ik}}{8\omega_k}$
$-\frac{d_i\,a_{iiii}\,\sqrt{2}}{32\omega_i}$	—	$-\frac{\sqrt{2}k_{iiii}P_i}{32\omega_i}$
$-\frac{d_i\,a_{iijj}\,\sqrt{2}}{32\omega_i}$	—	$-\frac{\sqrt{2}k_{iijj}P_i}{32\omega_i}$
$\frac{\omega_j\,a_{iiij}\,d_j\,\sqrt{2}}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}a_{iiij}P_j\,\omega_j}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}\omega_j\,k_{ijii}P_j}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)}$
$\frac{d_j\,a_{jjji}\,\omega_j\,\sqrt{2}}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}a_{jjji}P_j\,\omega_j}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}\omega_j\,k_{ijjj}P_j}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2)}$
$\frac{a_{jjik}\,\omega_k\,d_k\,\sqrt{2}}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_k{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}a_{jjik}P_k\omega_k}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_k{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}\omega_k\,k_{ikjj}P_k}{8\,(\omega_i{}^2-\omega_k{}^2)}$
$\frac{11\,d_i\,a_{iii}{}^2\sqrt{2}}{288\,\omega_i{}^2}$	$\frac{11\,\sqrt{2}a_{iii}{}^2P_i}{288\,\omega_i{}^2}$	$\frac{11\,\sqrt{2}k_{iii}{}^2P_i}{288\omega_i{}^2}$
$\frac{d_i\,a_{jji}\,a_{iii}\,\sqrt{2}}{32\omega_i{}^2}$	$\frac{\sqrt{2}a_{iii}a_{jji}P_i}{32\omega_i{}^2}$	$\frac{\sqrt{2}k_{iii}k_{jji}P_i}{32\omega_i{}^2}$
$\frac{5\omega_j\,a_{iii}\,a_{iij}\,d_j\,\sqrt{2}}{24(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)\omega_i}$	$\frac{5\,\sqrt{2}a_{iij}a_{iii}P_j\,\omega_j}{24\,\omega_i\,(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{5\,\sqrt{2}k_{iji}k_{iii}P_j\,\omega_j}{24(\,\omega_j{}^2-\omega_j{}^2)\omega_i}$
$\frac{d_i\,(4\,\omega_j\,\omega_i{}^2+10\,\omega_j{}^2\omega_i+3\,\omega_j{}^3-4\,\omega_i{}^3)a_{iij}{}^2\sqrt{2}}{32\omega_i\,(\omega_j+2\,\omega_i)^2\omega_j{}^2}$	$\frac{P_i\,a_{iij}{}^2(4\omega_i{}^2\omega_j+10\,\omega_i\omega_j{}^2+3\,\omega_j{}^3-4\omega_i{}^3)\sqrt{2}}{32\omega_i\,\omega_j{}^2(2\,\omega_i+\omega_j)^2}$	$\frac{\sqrt{2}k_{iij}{}^2(4\omega_i{}^2\omega_j+10\,\omega_i\omega_j{}^2+3\,\omega_j{}^3-4\omega_i{}^3)P_i}{32\omega_i\,\omega_j{}^2(2\,\omega_i+\omega_j)^2}$
$\frac{a_{iij}\,d_j\,a_{jji}\,(\omega_j+4\,\omega_i)\sqrt{2}}{8\omega_i\,(\omega_j-\omega_i)(\omega_j+2\,\omega_i)}$	$\frac{\sqrt{2}(4\,\omega_i+\omega_j)P_j\,a_{iij}a_{jji}}{8\omega_i\,(2\,\omega_i+\omega_j)(-\omega_i+\omega_j)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{iji}(4\,\omega_i+\omega_j)k_{jji}P_j}{8\omega_i\,(2\,\omega_i+\omega_j)(-\omega_i+\omega_j)}$
$\frac{a_{iij}\,a_{jjj}\,d_i\,\sqrt{2}}{32\omega_j\,\omega_i}$	$\frac{\sqrt{2}a_{iij}a_{jjj}P_i}{32\omega_i\,\omega_j}$	$\frac{\sqrt{2}k_{iij}k_{jjj}P_i}{32\omega_i\,\omega_j}$
$\frac{a_{jji}\,d_j\,a_{jjj}\,(-\omega_i{}^2+6\,\omega_j{}^2)\sqrt{2}}{8\,(\omega_i{}^4-5\,\omega_j{}^2\omega_i{}^2+4\,\omega_j{}^4)}$	$\frac{\sqrt{2}(-\omega_i{}^2+6\,\omega_j{}^2)P_j\,a_{jji}a_{jjj}}{8(\omega_i{}^4-5\,\omega_j{}^2\omega_i{}^2+4\,\omega_j{}^4)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ijj}k_{jjj}P_j\,(-\omega_i{}^2+6\,\omega_j{}^2)}{8(\omega_i{}^4-5\,\omega_j{}^2\omega_i{}^2+4\,\omega_j{}^4)}$
$\frac{d_i\,a_{jji}{}^2\omega_j\,(4\,\omega_j{}^2-3\,\omega_i{}^2)\sqrt{2}}{16\omega_i\,(\omega_i{}^2-4\omega_j{}^2)^2}$	$\frac{\sqrt{2}a_{jij}a_{jji}P_i\,\omega_j\,(4\,\omega_j{}^2-3\,\omega_i{}^2)}{16\omega_i\,(\omega_i{}^2-4\,\omega_j{}^2)^2}$	$\frac{k_{ijj}{}^2\sqrt{2}(4\,\omega_j{}^2-3\,\omega_i{}^2)P_i\,\omega_j}{16\omega_i\,(\omega_i{}^2-4\,\omega_j{}^2)^2}$
$\frac{a_{ijk}\,(3\,\omega_j+4\,\omega_i)d_k\,a_{iij}\,\omega_k\,\sqrt{2}}{8(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)(\omega_j+2\,\omega_i)\omega_j}$	$\frac{\sqrt{2}(4\,\omega_i+3\,\omega_j)\omega_k\,a_{iij}a_{ijk}P_k}{8\omega_j\,(2\,\omega_i+\omega_j)(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{iji}\,(4\,\omega_i+3\,\omega_j)k_{kji}\,\omega_k P_k}{8\omega_j\,(2\,\omega_i+\omega_j)(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$
$\frac{d_j\,a_{iij}\,a_{kki}\,\omega_j\,\sqrt{2}}{8\omega_i\,(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}a_{iji}a_{kki}P_j\,\omega_j}{8\omega_i\,(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{iji}k_{kki}P_j\,\omega_j}{8(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)\omega_i}$
$\frac{d_j\,a_{kkj}\,a_{jji}\,\sqrt{2}}{8(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{a_{ijj}a_{kkj}P_j\,\sqrt{2}}{8\,(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ijj}k_{kkj}P_j}{8(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)}$
$\frac{a_{iij}\,a_{kkj}\,d_i\,\sqrt{2}}{32\omega_j\,\omega_i}$	$\frac{\sqrt{2}a_{iij}a_{kkj}P_i}{32\omega_i\,\omega_j}$	$\frac{\sqrt{2}k_{iij}k_{kkj}P_i}{32\omega_i\,\omega_j}$
$\frac{a_{jjj}\,d_k\,a_{ijk}\,\omega_k\,\sqrt{2}}{8\omega_j\,(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}a_{ijk}a_{jjj}P_k\omega_k}{8\omega_j\,(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ikj}k_{jjj}P_k\omega_k}{8\omega_j\,(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$
$\frac{a_{jjk}\,\omega_j\,d_k\,a_{jji}\,\omega_k\,\sqrt{2}}{4(4\,\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}a_{jji}a_{jjk}P_k\omega_j\,\omega_k}{4(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)(4\,\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ijj}k_{kjj}P_k\omega_j\,\omega_k}{4\left(4\,\omega_j^2-\omega_i^2\right)\left(\omega_k^2-\omega_i^2\right)}$
$\frac{d_i\,a_{ijk}{}^2(\omega_j+\omega_k)(-3\,\omega_i{}^2+\omega_j{}^2+2\,\omega_k\,\omega_j+\omega_k{}^2)\sqrt{2}}{32(\omega_i-\omega_j-\omega_k)^2(\omega_i+\omega_j+\omega_k)^2\omega_i}$	$\frac{\sqrt{2}a_{ijk}{}^2P_i\,(\omega_j+\omega_k)(\omega_j{}^2+2\,\omega_j\omega_k+\omega_k{}^2-3\,\omega_i{}^2)}{32\omega_i\,(\omega_i+\omega_j+\omega_k)^2(\omega_i-\omega_j-\omega_k)^2}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ijk}{}^2(-3\,\omega_i{}^2+\omega_j{}^2+2\,\omega_j\omega_k+\omega_k{}^2)(\omega_j+\omega_k)P_i}{32\omega_i\,(\omega_i+\omega_j+\omega_k)^2(\omega_i-\omega_j-\omega_k)^2}$
$\frac{a_{jjk}\,d_j\,\omega_j\,a_{ijk}\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2-4\,\omega_k\,\omega_j-3\,\omega_k{}^2)\sqrt{2}}{8(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)\omega_k\,(\omega_i+\omega_j+\omega_k)}$	$\frac{(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2-4\,\omega_j\omega_k-3\,\omega_k{}^2)a_{ijk}a_{jjk}P_j\omega_j\,\sqrt{2}}{8(\omega_i-\omega_j-\omega_k)(\omega_i+\omega_j+\omega_k)\omega_k\,(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ijk}k_{jjk}P_j\,\omega_j\,(\omega_i{}^2-\omega_j{}^2-4\,\omega_j\omega_k-3\,\omega_k{}^2)}{8\omega_k\,(\omega_j{}^2-\omega_i{}^2)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)(\omega_i+\omega_j+\omega_k)}$
$\frac{(\omega_j+\omega_k)a_{ijk}\,a_{jkl}\,d_l\,\omega_l\,\sqrt{2}}{8(\omega_i{}^2-\omega_l{}^2)(\omega_i+\omega_j+\omega_k)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)}$	$\frac{\sqrt{2}P_l\omega_l\,a_{ijk}a_{jkl}(\omega_j+\omega_k)}{8(\omega_i+\omega_j+\omega_k)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)(\omega_i{}^2-\omega_l{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ijk}k_{jkl}P_l\,\omega_l\,(\omega_j+\omega_k)}{8(\omega_i{}^2-\omega_l{}^2)(\omega_i+\omega_j+\omega_k)(\omega_i-\omega_j-\omega_k)}$
$\frac{d_k\,a_{llj}\,a_{ijk}\,\omega_k\,\sqrt{2}}{8\omega_j\,(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}a_{ijk}a_{jll}P_k\omega_k}{8\omega_j\,(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$	$\frac{\sqrt{2}k_{ijk}k_{llj}P_k\omega_k}{8\omega_j\,(\omega_k{}^2-\omega_i{}^2)}$

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] *Scott A.P., Radom L.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 41. doi 10.1021/jp960976r

[2] *Pulay P., Fogarasi G., Pang F., Boggs J.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. N 10. doi 10.1021/ja00504a009

[3] *Rauhut G., Pulay P.* // J. phys. Chem. 1995. V. 99. N 10. doi 10.1021/j100010a019

[4] *Baker J., Jarzecki A.A., Pulay P.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. N 8. doi 10.1021/jp980038m

[5] *Baker J., Pulay P.* // J. Comput. Chem. 1998. V. 19. N 10. doi 10.1002/(SICI)1096-987X(19980730)19:10<1187::AID-JCC7>3.0.CO;2-I

[6] *Mills I.M.*. // Molecular Spectroscopy: Modern Research. 1972. V. 1.

[7] *Kolomiĭtsova T., Lyaptsev A., Shchepkin D.* // Optics and Spectroscopy. 2012. V. 88. N 5. doi 10.1134/1.626856

[8] *Kolomiĭtsova T., Shchepkin D.* // Optics and Spectroscopy. 1989. V. 66. N 5. P. 603.

[9] *Dunham J.L.* // Phys. Rev. 1930. V. 35. N 11. doi 10.1103/PhysRev.35.1347

[10] *Geerlings P., Berckmans D., Figeys H.P.* // J. Mol. Struct. 1979. V. 57. doi 10.1016/0022-2860(79)80254-9

[11] *Van Vleck J.H.* // Phys. Rev. 1929. V. 33. N 4. doi 10.1103/PhysRev.33.467

[12] *Secroun C., Barbe A., Jouve P.J.* // J. Molec. Spectrosc. 1973. V. 45. N 1. doi 10.1016/0022-2852(73)90170-7

[13] *Overend J.* // Vibrational Intensities and Infrared and Raman Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 1982, 466 p.

[14] *Geerlings P., Berckmans D., Figers H.P.* // J. Molec. Struct. 1979. V. 57. doi 10.1016/0022-2860(79)80254-9

[15] *Berckmans D., Figers H.P., Geerlings P.* // J. Molec. Struct: THEOCHEM. 1986. V. 148. N 1–2. doi 10.1016/0166-1280(86)85007-2

[16] *Willetts A., Handy N.C., Green Jr W.H., Jayatilaka D.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. N 14. doi 10.1021/j100377a038

[17] *Vázquez J., Stanton J.F.* // Mol. Phys. 2006. V. 104. N 3. doi 10.1080/00268970500290367

[18] *Bloino Julien, Barone Vincenzo.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. N 12. doi 10.1063/1.3695210

[19] *Kazakov K.V.* // Opt. Spectrosc. 2004. V. 97. N 5. doi 10.1134/1.1828622

[20] *Kazakov K.V.* // Opt. Spectrosc. 2008. V. 104. N 4. doi 10.1134/S0030400X08040012

[21] *Pogrebnyak M.A.* // Optics and Spectroscopy. 2013. V. 114. N 5. doi 10.1134/S0030400X13050135

[22] *Kazakov K.V.* // J. Math. Phys. 2019. V. 60. N 10. doi 10.1063/1.5086981

[23] *Kazakov K.V.* // Annals of Physics. 2020. V. 414. doi 10.1016/j.aop.2020.168096

[24] *Kazakov K.V.* Quantum Theory of Anharmonic Effects in Molecules. Amsterdam: Elsevier, 2012. 232 p.

[25] *Kazakov K.V.* Uncommon Paths in Quantum Physics. Amsterdam: Elsevier, 2014. 206 p.

[26] *Papoušek D., Aliev M.R.*. Molecular Vibrational/Rotational Spectra. Amsterdam: Elsevier, 1982. 323 p.