

01

Влияние внутримолекулярных взаимодействий на факторы Ланде комплекса $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ радикала CN

© С.В. Козлов, А.В. Столяров, Е.А. Пазюк

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991 Москва, Россия

e-mail: kozlovsv@my.msu.ru

Поступила в редакцию 27.06.2023 г.

В окончательной редакции 14.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

В рамках квантово-механической модели связанных радиальных уравнений Шредингера систематически исследовано влияние индуцированного внешним магнитным полем электронно-вращательного взаимодействия на значения факторов Ланде (g -факторов) как локально, так и регулярно возмущенных электронно-колебательно-вращательных уровней, принадлежащих к неадиабатически связанным состояниям $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$ радикала CN, изотопомеры которого вызывают стойкий астрономический интерес в связи с широким их использованием в оптической диагностике различных областей межзвездной и околозвездной сред.

Ключевые слова: факторы Ланде, неадиабатические взаимодействия, молекула CN.

DOI: 10.61011/OS.2023.08.56293.5363-23

Введение

Расщепление и сдвиг вращательных уровней изолированной молекулы под действием постоянного магнитного поля [1] — хорошо известное физическое явление (получившее название „молекулярный эффект Зеемана“), на фундаментальной базе которого развиваются оптические (бесконтактные) методы измерения напряженности внешнего магнитного поля H (оптические магнетометры [2]). В частности, зеемановское расщепление линий в молекулярных спектрах легких гидридов переходных металлов (таких, например, как FeH(D) и NiH(D) [3]), со спектрально разрешаемой при низких температурах вращательной структурой и относительно большим магнитным моментом (фактором Ланде или g -фактором), активно используется в астрофизических исследованиях пространственно-временной эволюции напряженности магнитного поля в различных областях космического пространства, включая атмосферу экзопланет, холодных звезд и коричневых карликов [4].

Очевидно, что наблюдаемый спектр любой имеющей ненулевой магнитный момент (парамагнитной) молекулы может принципиально быть использован для дистанционного измерения напряженности магнитного поля. Не является исключением и радикал CN, который имеет интенсивные линии испускания и поглощения в микроволновой, инфракрасной и видимой частях спектра, широко наблюдаемых в атмосферах экзопланет [5], а также в различных областях межзвездной среды и околозвездных оболочек.

Следует напомнить, что современная точность лабораторных измерений и квантово-механических расчетов магнитных характеристик (прежде всего, факторов Ланде) атомов и молекул, находящихся в газовой фазе,

весьма высока в очень широком интервале их абсолютного изменения, что делает знак и абсолютную величину g -факторов важнейшей характеристикой атомно-молекулярных уровней наряду с их энергетическими и радиационными свойствами [6].

Хорошо известно, что принципиальная особенность оператора Зеемана состоит в том, что он определяется полным вращательным угловым моментом молекулы \mathbf{J} , а также орбитальным \mathbf{L}_i и спиновым \mathbf{S}_i угловыми моментами электронов, а, следовательно, для его расчета не требуется знать дополнительных внутримолекулярных матричных элементов по сравнению с гамильтонианом изолированной (без внешнего поля) молекулы. Более того, в предельных ситуациях, относящихся к так называемым чистым (a), (b) и (c) случаям связи по Гунду, магнитная структура ровибронных уровней двухатомных молекул может быть рассчитана достаточно просто (как правило, даже в аналитическом виде) при условии, что большинство квантовых чисел, характеризующих рассматриваемые молекулярные состояния, сохраняются (т.е. являются *хорошими*). Однако при учете внутримолекулярных (неадиабатических) взаимодействий используемые для адиабатических состояний квантовые числа практически все (за исключением магнитного квантового числа M) перестают быть *хорошими* (т.е. не сохраняются). В этом случае количественное описание молекулярного эффекта Зеемана перестает быть тривиальной задачей, а представляет собой независимый и весьма чувствительный тест на корректность квантово-механической модели, используемой для неадиабатического описания структурных (энергетических) свойств изолированной молекулы [7].

Важным преимуществом наблюдения и интерпретации линейного по полю эффекта Зеемана в диамаг-

нитных (с нулевым магнитным моментом) состояниях является то, что связанные с ним расщепления и сдвиги являются непосредственным проявлением неадиабатического эффекта, вызванного внутримолекулярными взаимодействиями с соседними парамагнитными состояниями молекулы [8]. Особенно сильно неадиабатический эффект проявляется в случае энергетических резонансов, когда почти вырожденные (в адиабатическом приближении) ровибронные (электронно-колебательно-вращательные) состояния молекулы взаимодействуют друг с другом за счет спин-орбитального, спин-вращательного и электронно-вращательного взаимодействий [9]. Очевидно, что при оценке молекулярных g -факторов для промежуточных случаев связи по Гунду и в присутствии внутримолекулярных возмущений необходим явный учет смешения адиабатических состояний, основанный на знании соответствующих неадиабатических электронных матричных элементов [10,11].

В данной работе проведено строгое квантово-механическое моделирование g -факторов ровибронных уровней комплекса дублетных состояний $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ молекулы CN с учетом индуцированных внешним магнитным полем спин-вращательных и электронно-вращательных взаимодействий, а также локальных и регулярных внутримолекулярных возмущений, вызванных конкуренцией между спин-орбитальными, спин-вращательными и электронно-вращательными неадиабатическими взаимодействиями в изолированной молекуле.

Линейный эффект Зеемана в двухатомной молекуле

В случае однородного в пространстве магнитного поля, направленного вдоль оси Z лабораторной системы координат (ЛСК) оператор Зеемана \mathbf{H}_{Ze} может быть выражен так [12]:

$$\mathbf{H}_{Ze} = -\mu_B H \sum_{t=0, \pm 1} (-1)^t D_{0-t}^1 [g_L \mathbf{L}_t + g_S \mathbf{S}_t], \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора; $g_L = 1$ и $g_S = 2.00232$ — орбитальный и спиновый g -факторы электрона, а D_{0-t}^1 — матрица поворота от молекулярной к лабораторной системе координат, действующая на вращательные функции молекулы $|J\Omega M\rangle$ и имеющая ненулевые матричные элементы согласно правилам отбора: $\Delta J = 0, \pm 1$ и $\Delta \Omega = 0, \pm 1$. При этом только магнитное квантовое число M остается *хорошим*. Напротив, операторы орбитального \mathbf{L}_t и спинового \mathbf{S}_t угловых моментов электронов действуют на электронную часть $|\Omega; L\Lambda S\Sigma\rangle$ полной электронно-колебательно-вращательной (ровибронной) волновой функции молекулы. Напомним, что в изолированной линейной молекуле проекция $\Omega = \Lambda + \Sigma$ полного углового момента J на межъядерную ось в молекулярной системе координат (МСК) всегда является *хорошим* квантовым числом, а проекции орбитального Λ и спинового Σ угловых моментов электронов —

только в так называемом чистом (а) случае связи по Гунду с соответствующими правилами отбора $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$ и $\Delta \Sigma = 0, \pm 1$.

Полная (неадиабатическая) волновая функция взаимодействующих ровибронных состояний двухатомной молекулы Ψ_J^{CC} может быть представлена как линейная комбинация базисных электронно-вращательных волновых функций, соответствующих чистому (а) случаю связи по Гунду:

$$\Psi_J^{CC} = \sum_{i=1}^N \phi_i^J(R) |\Omega_i^\pm; L\Lambda S\Sigma\rangle |J\Omega_i M\rangle, \quad (2)$$

где индекс i означает порядковый номер электронного состояния, включенного явным образом в неадиабатическое рассмотрение; знак \pm обозначает использование симметризованного электронно-вращательного базиса, в котором уровни имеют определённую (e/f) симметрию, а коэффициенты разложения $\phi_i^J(R)$ суть мультикомпонентные колебательные волновые функции, являющиеся решением N связанных радиальных уравнений Шредингера:

$$\left(-\mathbf{I} \frac{\hbar^2 d^2}{2\mu d R^2} + \mathbf{V}_{e/f}(R; \mu, J) - \mathbf{I} E_J^{CC} \right) \Phi_J^{CC}(R) = 0, \quad (3)$$

с обычными граничными условиями для дискретных (связанных) состояний молекулы: $\Phi_J^{CC}(0) = \Phi_J^{CC}(+\infty) = 0$. Здесь \mathbf{I} — единичная диагональная матрица, μ — приведенная масса молекулы, а $\mathbf{V}_{e/f}(R; \mu, J)$ — симметричная $N \times N$ матрица потенциальной энергии, являющаяся явной функцией межъядерного расстояния R и параметрически зависящая от μ и вращательного квантового числа J .

Гамильтониан Зеемана (1) является четным оператором, поэтому он может смешивать молекулярные состояния только одинаковой симметрии, точно также как и операторы внутримолекулярных (неадиабатических) возмущений. Следовательно, для \mathbf{H}_{Ze} ненулевыми будут только диагональные матричные элементы для определённых J и M :

$$\Delta E_J^{(1)}(M) = \langle \Psi_J^{CC} | \mathbf{H}_{Ze} | \Psi_J^{CC} \rangle = -g_J \mu_B H M. \quad (4)$$

Тогда с учетом выражений (1) и (2) искомым безразмерный g -фактор неадиабатического состояния изолированной молекулы может быть представлен в виде суммы произведений матричных элементов угловых моментов:

$$g_J = \left[\frac{2J+1}{J(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times \left[\sum_t (-1)^t \sum_{ij} \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega_i & t & \Omega_j \end{pmatrix} [g_L \mathbb{L}_{ij} + g_S \mathbb{S}_{ij}] \right], \quad (5)$$

где \mathbb{L}_{ij} и \mathbb{S}_{ij} — электронно-колебательные матричные элементы:

$$\mathbb{L}_{ij} = \delta_{S_i S_j} \delta_{\Sigma_i \Sigma_j} \langle \phi_i | \langle \Lambda_i | \mathbf{L}_t | \Lambda_j \rangle_r | \phi_j \rangle_R, \quad (6)$$

$$S_{ij} = \delta_{\Lambda_i \Lambda_j} \langle \phi_i | \langle \Sigma_i | S_i | \Sigma_j \rangle_r | \phi_j \rangle_R, \quad (7)$$

а δ_{ij} — символы Кронекера, которые определяют правила отбора оператора Зеемана по спине $S_i = S_j$, его проекции $\Sigma_i = \Sigma_j$ и величине $\Lambda_i = \Lambda_j$ в случае чистого (а) случая связи по Гунду.

Учитывая также правила отбора для ненулевых $3j$ -символов, входящих в выражение (5), можно записать в явном виде, что

$$\left[\frac{2J+1}{J(J+1)} \right]^{\frac{1}{2}} (-1)^t \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ -\Omega_i & t & \Omega_j \end{pmatrix} = \begin{cases} \frac{\Omega_i}{J(J+1)}, & \text{при } t = 0, \\ \pm \frac{\sqrt{[J(J+1) - \Omega_i(\Omega_i \pm 1)]/2}}{J(J+1)}, & \text{при } t = \pm 1. \end{cases} \quad (8)$$

Аналогично для диагональных и недиагональных электронных матричных элементов операторов орбитально-го и спинового угловых моментов электронов молекулы можно записать соответственно:

$$\langle \Lambda_i | L_i | \Lambda_j \rangle_r = \begin{cases} \Lambda_i, & \text{при } \Lambda_i = \Lambda_j, \\ \pm L_{ij}(R)/\sqrt{2}, & \text{при } \Lambda_i - \Lambda_j = \pm 1, \end{cases} \quad (9)$$

$$\langle \Sigma_i | S_i | \Sigma_j \rangle_r = \begin{cases} \Sigma_i, & \text{при } \Sigma_i = \Sigma_j, \\ \pm S_{ij}(R)/\sqrt{2}, & \text{при } \Sigma_i - \Sigma_j = \pm 1. \end{cases} \quad (10)$$

В случае, когда орбитальный L и/или спиновый S угловой момент молекулы сохраняется, недиагональные матричные элементы $L_{ij}(R)$ и $S_{ij}(R)$ можно оценить аналитически:

$$S_{ij} = \sqrt{S(S+1) - \Sigma_i(\Sigma_i \pm 1)}, \quad (11)$$

$$L_{ij} = \sqrt{L(L+1) - \Lambda_i(\Lambda_i \pm 1)}. \quad (12)$$

Уравнение (12) отражает справедливость гипотезы о так называемой чистой прецессии Ван-Флека [7], которая относительно редко выполняется на практике для подавляющего большинства молекулярных состояний. Исключение составляют ридберговские состояния легких молекул, прежде всего, гидридов. Напротив, сохранение полного спина молекулы S и соответственно справедливость выражения (11) является типичным для большинства чистых случаев связи по Гунду, кроме, разумеется, (с). Таким образом, легко заметить, что даже при учете неадиабатических взаимодействий g -факторы молекулярных состояний могут быть вычислены на основании только волновых функций изолированной молекулы (в отсутствие внешнего магнитного поля) и соответствующих диагональных и недиагональных электронных матричных элементов операторов угловых моментов.

Напомним, что в предельных случаях связи по Гунду g -факторы могут быть выражены в аналитической форме. Например, для состояний, относящихся к чистому

случаю связей (а) и (с) они имеют наиболее простой вид:

$$g_J^{(a)} = \Omega \frac{g_L \Lambda + g_S \Sigma}{J(J+1)}, \quad \text{где } \Omega = \Lambda + \Sigma, \quad (13)$$

$$g_J^{(c)} = \Omega \frac{g_L \Omega + (g_S - g_L) \langle \Omega | S_0 | \Omega \rangle_r}{J(J+1)}, \quad (14)$$

тогда как для чистого случая связи (b) они уже заметно усложняются:

$$g_J^{(b)} = \frac{g_L}{2J(J+1)} \left[\frac{\Lambda^2 [J(J+1) + N(N+1) - S(S+1)]}{N(N+1)} + g_S \frac{J(J+1) - N(N+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right], \quad (15)$$

где $N = J \pm S$.

g -факторы комплекса $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ молекулы CN

Квантово-механический расчет g -факторов ровибронных уровней низколежащих дублетных состояний $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$ радикала CN базировался на строгой неадиабатической модели связанных колебательных каналов (СКК) [13], в рамках которой в матрицу потенциальной энергии $V_{eff}(R; \mu, J)$ для комплекса $X \sim A \sim B$ взаимно возмущающих состояний были в явном виде включены спин-орбитальные, спин-вращательные и электронно-вращательные внутримолекулярные взаимодействия между всеми тремя состояниями комплекса [14], а также поправки второго порядка невырожденной теории возмущений, эффективно учитывающие неадиабатические взаимодействия с удаленными дублетными состояниями с помощью контактных преобразований Ван-Флека [15]. Необходимые неадиабатические колебательные волновые функции $\phi_i^J(R)$ для всех ровибронных уровней комплекса $X \sim A \sim B$, лежащих в диапазоне энергии возбуждения $0-60000 \text{ cm}^{-1}$ и вращательного квантового числа $J \in [0.5, 120.5]$, были найдены из численного решения системы четырех связанных радиальных уравнений (3) метода СКК. Для этого использовалась пятиточечная конечно-разностная схема [16] для замены оператора кинетической энергии в уравнении (3), а диагонализация получаемой при этом ленточной матрицы осуществлялась с помощью библиотечной программы FEAST [17]. Парциальный вклад каждого электронного состояния в результирующие мультикомпонентные колебательные волновые функции комплекса $\Phi_{ij}^{CC}(R)$ определялся из условий нормировки волновых функций связанных молекулярных состояний:

$$p_i = \langle \phi_i^J | \phi_i^J \rangle_R, \quad \sum_{i=1}^N p_i = 1, \quad (16)$$

где $i \in [X^2\Sigma^+, A^2\Pi_{1/2}, A^2\Pi_{3/2}, B^2\Sigma^+]$.

На основании уравнения (5) и вспомогательных выражений (8)-(10) нетрудно показать, что значение g_J -фактора рассматриваемого комплекса $X \sim A \sim B$ будут вносить ненулевые вклады следующие слагаемые:

$$g^{2\Sigma^+} = g_S \frac{1 \pm (J + 1/2)}{2J(J + 1)} p_{X/B}, \quad (17)$$

$$g^{2\Pi_{1/2}} = \frac{g_L - g_S/2}{2J(J + 1)} p_{A_{1/2}}, \quad (18)$$

$$g^{2\Pi_{3/2}} = \frac{3[g_L + g_S/2]}{2J(J + 1)} p_{A_{3/2}}, \quad (19)$$

$$g^{2\Pi_{1/2} - 2\Pi_{3/2}} = g_S \frac{\sqrt{J(J + 1) - 3/4}}{2J(J + 1)} \langle \phi_{A_{1/2}}^J | \phi_{A_{3/2}}^J \rangle_R, \quad (20)$$

$$g^{2\Pi_{1/2} - 2\Sigma^+} = \pm g_L \frac{J + 1/2}{2J(J + 1)} \langle \phi_{A_{1/2}}^J | L_{\Pi\Sigma} | \phi_{X/B}^J \rangle_R, \quad (21)$$

$$g^{2\Pi_{3/2} - 2\Sigma^+} = g_L \frac{\sqrt{J(J + 1) - 3/4}}{2J(J + 1)} \langle \phi_{A_{3/2}}^J | L_{\Pi\Sigma} | \phi_{X/B}^J \rangle_R, \quad (22)$$

где знаки \pm относятся к уровням симметрии e/f соответственно.

Входящий в уравнение (20) электронный матричный элемент спин-вращательного взаимодействия S_{ij} между компонентами $\Omega = \frac{3}{2}$ и $\Omega = \frac{1}{2}$ состояния $A^2\Pi_{\Omega}$ был оценен аналитически согласно формуле (11), в предположении, что спин молекулы S остается *хорошим* квантовым числом.

Входящие в выражения (21), (22) неадиабатические матричные элементы электронно-вращательного взаимодействия $L_{\Pi\Sigma}(R)$ между состояниями $A^2\Pi_{\Omega}$ и $X/B^2\Sigma^+$ известны в табличной форме, полученной ранее в рамках неэмпирического квантово-химического расчета электронной структуры комплекса $X \sim A \sim B$ [14]. Следует напомнить, что именно эти внутримолекулярные матричные элементы использовались в неадиабатическом анализе ровибронных уровней энергии исследуемого комплекса [13], но при этом они полностью игнорировались при расчете его магнитных g -факторов, выполненном в работе [18].

Напротив, в данной работе мы рассчитали g -факторы ровибронных уровней комплекса $X \sim A \sim B$ в широком диапазоне его колебательно-вращательного возбуждения с явным учетом вклада электронно-вращательного взаимодействия согласно уравнениям (21) и (22). Кроме того, для оценки необходимых мультикомпонентных колебательных волновых функций $\Phi_J^{CC}(R)$ из уравнения (3) использовалась прецизионная неадиабатическая модель [13], позволяющая воспроизводить (в отличие от работы [18]) энергии как локально, так и регулярно возмущенных уровней изолированной молекулы CN на почти спектроскопическом (экспериментальном) уровне точности.

Следует, однако, подчеркнуть, что хотя используемая неадиабатическая модель эффективно учитывает с помощью контактных преобразований Ван-Флека регулярные взаимодействия с бесконечным числом удаленных

дублетных состояний, для оценки влияния этих состояний на факторы Ланде рассматриваемого комплекса $X \sim A \sim B$ необходимо дополнительно учесть линейные по магнитному полю поправки невырожденной теории возмущений типа

$$\Delta E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{ad} | \mathbf{V}_{pert} | \Psi_j^{ad} \rangle}{E_i^{ad} - E_j^{ad}} \langle \Psi_j^{ad} | \mathbf{H}_{Ze} | \Psi_i^{ad} \rangle, \quad (23)$$

где E_j^{ad} , Ψ_j^{ad} — адиабатические (невозмущенные) энергии и волновые функции молекулы, а \mathbf{V}_{pert} — оператор спин-орбитального и/или электронно-вращательного внутримолекулярного взаимодействия.

В рамках чисто неэмпирической методики выполнить суммирование по состояниям согласно уравнению (23) достаточно сложно, так как необходимо знать все соответствующие электронные матричные элементы и энергии. Но, к счастью, ситуация существенно упрощается, если воспользоваться приближенной связью между искомыми поправками второго порядка к g -факторам, $g_i^{(2)}$, и так называемыми эффективными константами Λ -удвоения дублетных состояний молекулы. Так, например, для состояния $2\Sigma^+$ можно записать, используя формулу Курла [19]:

$$g_{2\Sigma^+}^{(2)} \approx \mp g_L \frac{J + 1/2}{J(J + 1)} \left(\frac{\gamma}{2B} \right), \quad (24)$$

где γ - экспериментальная константа γ -удвоения, а B - вращательная постоянная рассматриваемого состояния $2\Sigma^+$. Аналогично поправку к g -фактору диамагнитного состояния $2\Pi_{\Omega=1/2}$ можно выразить через экспериментальные константы Λ -удвоения p и q , а также вращательную постоянную B следующим образом:

$$g_{2\Pi}^{(2)} \approx \pm g_L \frac{J + 1/2}{J(J + 1)} \left(\frac{p}{2B} \right) + g_L \left(\frac{q}{2B^2} \right), \quad (25)$$

Обсуждение результатов

Систематический неадиабатический анализ многочисленных спектроскопических (экспериментальных) данных, соответствующих низколежащим состояниям $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$ и $B^2\Sigma^+$ радикала CN, проведенный в работах [13,20], позволил условно разделить все ровибронные уровни исследуемого комплекса $X \sim A \sim B$ на три группы:

1. Практически „чистые“ (очень слабо возмущенные) уровни, которые могут быть описаны в приближении изолированного электронного состояния, подчиняющегося чистому случаю связи по Гунду. К ним относятся, например, несколько низколежащих колебательных ($v = 0 - 3$) уровней основного электронного состояния $X^2\Sigma^+$, подчиняющихся чистому (b) случаю связи по Гунду.

2. Регулярно возмущенные уровни, которые составляют основную массу экспериментальных термов молекулы CN. Внутримолекулярное возмущение этих уровней

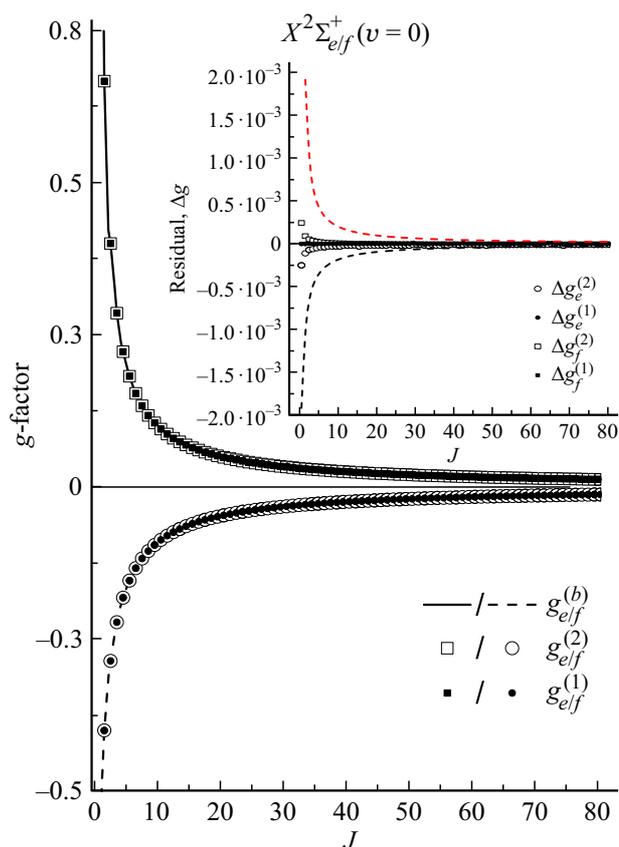


Рис. 1. Факторы Ланде слабо возмущенных вращательных уровней основного колебательного состояния $X^2\Sigma_{ef}^+(v=0)$ молекулы CN, рассчитанные в рамках чистого (b) случая связи по Гунду, $g^{(b)}$, а также с учетом только внутримолекулярных, $g^{(1)}$, и индуцированных, $g^{(2)}$, магнитным полем неадиабатических взаимодействий. На вкладке представлены отклонения неадиабатических g -факторов от предсказаний для чистого (b) случая связи по Гунду. Штриховые линии соответствуют поправкам 2-го порядка малости $g_{2\Sigma^+}^{(2)}$, рассчитанным согласно уравнению (24).

определяется жесткой конкуренцией спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействий между всеми тремя состояниями комплекса, а также регулярным взаимодействием с удаленными электронно-возбужденными состояниями молекулы.

3. Немногочисленные локально возмущенные уровни, которые соответствуют положению энергетических резонансов и появляются только в очень узких интервалах электронно-колебательно-вращательного возбуждения молекулы. Среди них наиболее изучены пары квазивырожденных термов $B^2\Sigma^+(v=0) \sim A^2\Pi(v=10)$, $B^2\Sigma^+(v=5) \sim A^2\Pi(v=17)$ и $A^2\Pi(v=7) \sim X^2\Sigma^+(v=11)$.

Из анализа выражений для g -факторов (17)–(19) следует, что из всех рассматриваемых состояний комплекса только компонента $\Omega = \frac{1}{2}$ состояния $A^2\Pi_\Omega$ является диамагнитной в адиабатическом приближении. Компоненты $A^2\Pi_{3/2}$, а также $X^2\Sigma^+$ и $B^2\Sigma^+$ являются парамагнитными

и, следовательно, доминирующий вклад в их g -факторы может быть получен на основании аналитических выражений (13) и (15), соответствующих случаям (a) и (b) связи по Гунду соответственно. Следует, однако, подчеркнуть, что компонента $A^2\Pi_{1/2}$ дублета является строго диамагнитной, только если магнитный момент электрона g_S тождественно равен двум (согласно выражению (13)). В реальном случае аномального магнитного момента электрона компонента $A^2\Pi_{1/2}$ остается слабо парамагнитной даже в рамках чистого случая связи (a) по Гунду. Следовательно, для получения поправок к g -факторам парамагнитных состояний на уровне сотых долей процента становится совершенно обязательным учет квантовой-электродинамической (КЭД) поправки на магнитный момент электрона.

Из сопоставления выражения (20) с (21) и (22) можно также предположить, что индуцированный внешним магнитным полем вклад электронно-вращательного взаимодействия в g -факторы дублетных состояний существенно меньше, чем спин-вращательного, и будет наиболее эффективно проявляться только в случае сильных локальных возмущений. Для подтверждения данного вывода были проведены два варианта расчёта.

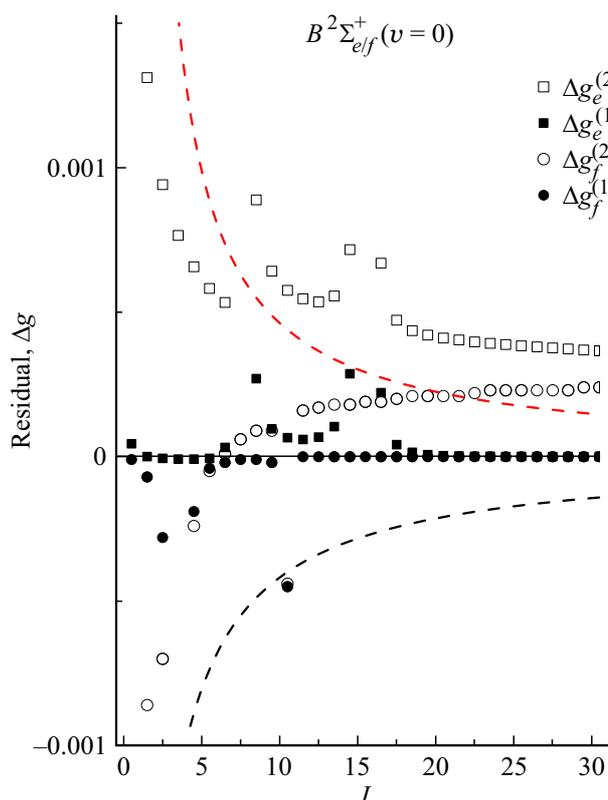


Рис. 2. Неадиабатические вклады $g^{Calc} - g^{(b)}$ в факторы Ланде вращательных уровней e/f колебательного состояния $B^2\Sigma^+(v=0)$ молекулы CN, рассчитанные с учетом и без учета магнитно-индуцированного электронно-вращательного взаимодействия. Штриховые линии обозначают вклад второго порядка малости в g -фактор, оцененный согласно приближенному соотношению (24).

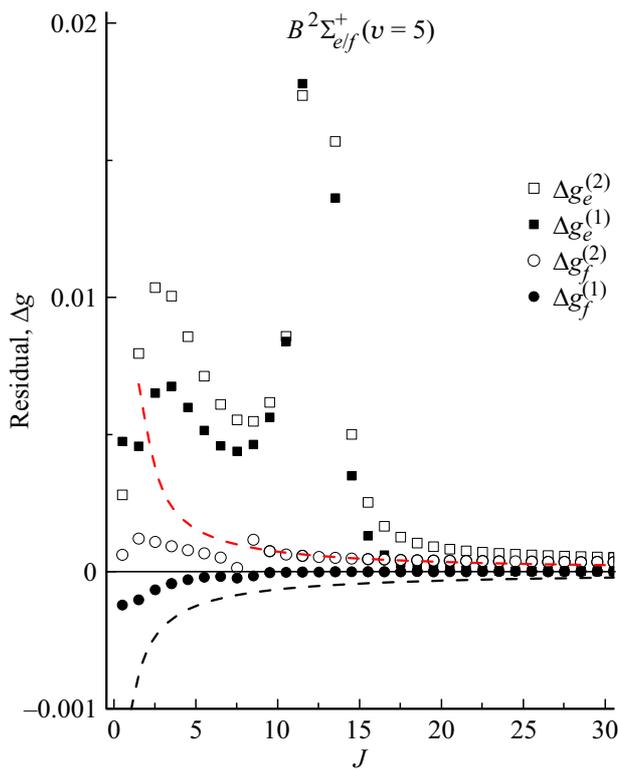


Рис. 3. Неадиабатические вклады $g^{\text{Calc}} - g^{(b)}$ в факторы Ланде вращательных уровней e/f колебательного состояния $B^2\Sigma^+(v=5)$ молекулы CN, рассчитанные с учетом и без учета магнитно индуцированного электронно-вращательного взаимодействия. Штриховые линии обозначают вклад 2-го порядка малости в g -фактор, оцененный по соотношению (24).

1. С учётом только спинового вклада (20) в g -факторы ($g^{(1)}$). Этот расчёт не требует знания неадиабатических матричных элементов $L_{ij}(R)$ и аналогичен подходу, реализованному в работе [18] на основе программы DUO [6,21].

2. С учётом дополнительного электронно-вращательного вклада значения g -факторов ($g^{(2)}$) на основании выражений (21) и (22).

На рис. 1 показаны рассчитанные в различных приближениях g -факторы вращательных уровней основного колебательного состояния $X^2\Sigma^+(v=0)$ молекулы CN. Как и ожидалось, факторы Ланде данного регулярно и очень слабо возмущенного уровня почти идеально (в пределах сотых долей процента) описываются согласно уравнению (15) в рамках чистого (b) случая связи по Гунду. В данном случае разница между результатами, полученными с учетом только внутримолекулярных и индуцированных магнитным полем неадиабатических взаимодействий, оказалась минимальной, а заметную роль играют поправки второго порядка малости, рассчитанные согласно уравнению (24).

На рис. 2 и 3 представлены результаты расчетов вкладов регулярных неадиабатических взаимодействий в факторы Ланде вращательных e/f -уровней состояний

$B^2\Sigma^+(v=0)$ и $B^2\Sigma^+(v=5)$ молекулы CN как с учетом, так и без учета индуцированного магнитным полем электронно-вращательного взаимодействия, оцененного согласно уравнениям (21) и (22). Вклад регулярных возмущений в уровень $v=0$ очевидно существенно меньше, чем в $v=5$, и сопоставим с вкладом второго порядка малости $g_{2\Sigma^+}^{(2)}$. Вклад магнитно-индуцированных взаимодействий в g -факторы не превышает 0.005.

В таблице, а также на рис. 4 и 5 представлены g -факторы, рассчитанные для ровибронных уровней комплекса $X \sim A \sim B$, для которых наблюдаются сильные локальные внутримолекулярные возмущения. Как и следовало ожидать, именно для этих уровней наблюдается наибольшее отклонение от адиабатической модели. Более того здесь также наблюдается максимальный вклад магнитно-индуцированного взаимодействия, что вызвано существенным отклонением неадиабатических ССК-моделей [13] и [18], которое, в частности, проявляется в точности описания энергий этих уровней [13]. Таким образом, в данном случае эффект учёта слагаемых (21) и (22) хоть и составляет несколько процентов, влияние магнитно-индуцированных возмущений оказывается заметным по абсолютной величине.

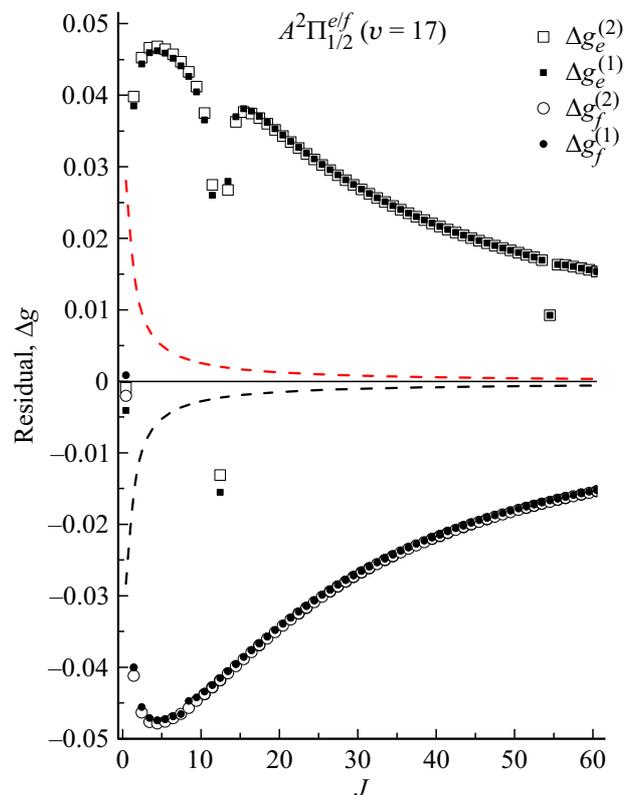


Рис. 4. Неадиабатические вклады $g^{\text{Calc}} - g^{(a)}$ в факторы Ланде вращательных e/f -уровней состояния $A^2\Pi_{1/2}(v=17)$ молекулы CN, рассчитанные с учетом внутримолекулярных и индуцированных магнитным полем неадиабатических взаимодействий. Штриховые линии обозначают вклад второго порядка малости в g -фактор, оцененный по соотношению (25).

Вклад $\Delta g = g^{Calc} - g^{(a/b)}$ внутримолекулярных и индуцированных полем неадиабатических взаимодействий в g -факторы локально возмущенных ровибронных уровней $X \sim A \sim B$ комплекса молекулы CN

J	$\Delta g^{(2)}$	$\Delta g^{(1)}$	p_X	$p_{A_{1/2}}$	$p_{A_{3/2}}$	p_B
$X^2\Sigma_e^+(v=11)$						
24.5	-0.00039	0.00032	70.8	8.5	20.7	0
25.5	0.00343	0.00286	59.6	6.6	33.8	0
45.5	0.01889	0.01881	54.5	32.4	13.1	0
$X^2\Sigma_f^+(v=11)$						
13.5	-0.03738	-0.03799	67.0	1.7	31.3	0
26.5	-0.00094	-0.00152	67.2	24.0	8.8	0
27.5	-0.00293	-0.00232	68.8	25.0	6.2	0
$B^2\Sigma_e^+(v=0)$						
7.5	0.00437	0.00445	0	0.7	12.5	86.8
15.5	0.02293	0.02276	0	18.4	3	78.6
$B^2\Sigma_e^+(v=5)$						
11.5	0.01735	0.01778	0	9.2	2.6	88.2
12.5	0.05673	0.05821	0	38.4	6.2	55.4
13.5	0.01568	0.01361	0	13.5	0.4	86.1
$A^2\Pi_{1/2}^e(v=17)$						
11.5	0.02749	0.02604	0	82.8	6.0	11.2
12.5	-0.0131	-0.0155	0	52.5	3.4	44.1
13.5	0.02678	0.02798	0	76.4	10.1	13.5
$A^2\Pi_{3/2}^g(v=7)$						
24.5	0.00648	0.00598	28.7	13.1	58.1	0
25.5	0.00211	0.00288	40.1	15.7	44.2	0
$A^2\Pi_{3/2}^f(v=7)$						
13.5	-0.09484	-0.09434	32.5	9.6	57.9	0

Заключение

Проведенные в настоящей работе расчеты позволяют сделать следующие выводы.

1. Магнитные g -факторы для подавляющего числа ровибронных уровней рассматриваемого комплекса $X^2\Sigma^+ \sim A^2\Pi \sim B^2\Sigma^+$ радикала CN могут быть описаны с очень хорошей точностью в рамках простейших (предельных) (а) и (б) случаев связи по Гунду.

2. Только для небольшого числа локально возмущенных уровней комплекса действительно требуется неадиабатическая модель, причем точно такая же, что и для описания энергетических уровней изолированной молекулы в отсутствие внешнего поля. Таким образом, эксплуатация упрощенной модели описания g -факторов, предложенной в работе [6], кажется вполне оправданной, по крайней мере, в случае данного комплекса.

3. Включение в гамильтониан Зеемана индуцированных внешним полем электронно-вращательных взаи-

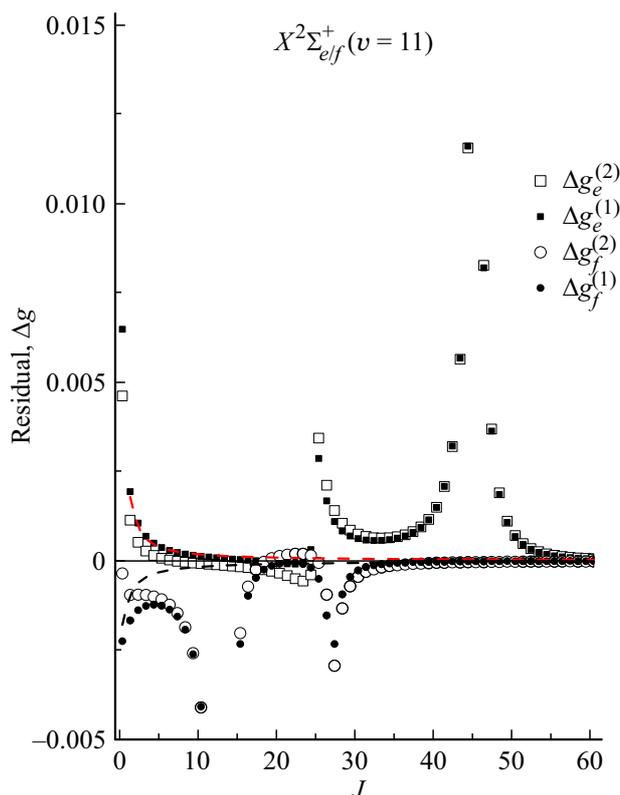


Рис. 5. Вклад локальных неадиабатических взаимодействий в факторы Ланде колебательно-вращательных уровней основного состояния $X^2\Sigma^+(v=11)$ молекулы CN, рассчитанные с учетом и без учета магнитно-индуцированного электронно-вращательного взаимодействия. Штриховые линии обозначают вклад второго порядка малости в g -фактор, оцененный согласно приближенному соотношению (24).

модействий незначительно влияет на наблюдаемые g -факторы и поэтому необходимо исключительно в случае особо точных магнитных измерений.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00272, <https://rscf.ru/project/22-23-00272/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Auzinsh, R. Ferber. *Optical Polarization of Molecules. Series: Cambridge Monographs on Atomic, Molecular and Chemical Physics* (№. 4). (Cambridge University Press, 2005).
- [2] M. Auzinsh, D. Budker, D.F. Kimball, S.M. Rochester, J.E. Stalnaker, A.O. Sushkov, V.V. Yashchuk. *Phys. Rev. Lett.*, **93** (17) (2004).

- [3] I. Havalyova, I. Bozhinova, A. Pashov, A. Ross, P. Crozet. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **272**, 107800 (2021).
- [4] D. Shulyak, A. Reiners, U. Seemann, O. Kochukhov, N. Piskunov. *Astronomy & Astrophysics*, **563**, A35 (2014).
- [5] J. Tennyson, S.N. Yurchenko, A.F. Al-Refaie, E.J. Barton, K.L. Chubb, P.A. Coles, S. Diamantopoulou, M.N. Gorman, C. Hill, A.Z. Lam, L. Lodi, L.K. McKemmish, Y. Na, A. Owens, O.L. Polyansky, T. Rivlin, C. Sousa-Silva, D.S. Underwood, A. Yachmenev, E. Zak. *J. Mol. Spectr.*, **327**, 73 (2016).
- [6] M. Semenov, S.N. Yurchenko, J. Tennyson. *J. Mol. Spectr.*, **330**, 57 (2016).
- [7] H. Lefebvre-Brion, R.W. Field. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition* (Academic Press, 2004).
- [8] A.V. Stolyarov, I.P. Klincare, M.Y. Tamanis, M.P. Auzin'sh, R.S. Ferber. *J. Chem. Phys.*, **96** (5), 3510 (1992).
- [9] A.V. Stolyarov, I.P. Klincare, M.Y. Tamanis, R.S. Ferber. *J. Chem. Phys.*, **98** (2), 826 (1993).
- [10] M. Auzinsh, R. Ferber, A.V. Stolyarov. *J. Chem. Phys.*, **101** (7), 5559 (1994).
- [11] E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, M.Y. Tamanis, R.S. Ferber. *The Journal of Chemical Physics*, **99** (10), 7873 (1993).
- [12] H. Katô. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **66** (11), 3203 (1993).
- [13] V. Terashkevich, E. Pazyuk, A. Stolyarov, S. Yurchenko. *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **292**, 108366 (2022).
- [14] V. Terashkevich, E. Pazyuk, A. Stolyarov. *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **276**, 107916 (2021).
- [15] С.В. Козлов, Е.А. Пазюк, А.В. Столяров. *Опт. и спектроск.*, **125** (10), 445 (2018).
- [16] V.V. Meshkov, A.V. Stolyarov, R.J. LeRoy. *Phys. Rev. A*, **78** (5) (2008).
- [17] E. Polizzi. *Phys. Rev. B*, **79** (11) (2009).
- [18] A.M. Syme, L.K. McKemmish. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **505** (3), 4383 (2021).
- [19] R. Curl. *Mol. Phys.*, **9** (6), 585 (1965).
- [20] В.А. Терашкевич, Е.А. Пазюк. *Журн. физ. хим.*, **96** (10), 1466 (2022).
- [21] S.N. Yurchenko, L. Lodi, J. Tennyson, A.V. Stolyarov. *Comp. Phys. Commun.*, **202**, 262 (2016).