

В.И. Стариков

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОГО ГАМИЛЬТониАНА НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ  
ТИПА  $X_2Y$  В СЛУЧАЕ ПАРНЫХ РЕЗОНАНСОВ

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 20.11.98 г.

Принята к печати 30.11.98 г.

Рассмотрено влияние колебания большой амплитуды в нежестких молекулах типа  $X_2Y$  на преобразование гамильтониана центробежного искажения, описывающего парный случайный резонанс, к виду, имеющему в базисе вращательных волновых функций наименьшее число диагоналей. Показано, что такое преобразование существенно меняет вид исходного гамильтониана и в ряде случаев является расходящимся.

## 1. Введение

Эффективные гамильтонианы центробежного искажения  $H$  широко используются в анализе колебательно-вращательных спектров молекул. Такие гамильтонианы получаются с использованием различных вариантов теории возмущений, которые приводят к различным формам  $H$ . Для изолированного колебательного состояния гамильтониан  $H$  является чисто вращательным и для полужестких молекул записывается в виде ряда по операторам углового момента. В работах [1, 2] показано, что для молекул типа асимметричного волчка такой гамильтониан методами контактных преобразований может быть приведен к редуцированному виду  $H_{red}$ , содержащему только однозначно определяемые из эксперимента параметры и имеющему в базисе вращательных волновых функций  $|J, K\rangle$  симметричного волчка матричные элементы  $\langle J, K | H_{red} | J, K + \Delta K \rangle$  только с  $\Delta K = 0, \pm 2$ .

Для нежестких молекул типа  $X_2Y$  с выделенным колебанием большой амплитуды такая процедура имеет свои особенности. Они заключаются в том, что начиная с некоторого вращательного квантового числа  $J_{red}$  поведение матричных элементов  $\langle J, K | H_{red} | J, K + \Delta K \rangle$  (с  $\Delta K = 0, \pm 2$ ) нельзя описать с помощью функций из одного класса (например, с помощью только степенных или только дробно-рациональных функций). В сообщении [3] значения вращательных квантовых чисел  $J_{red}$  для основного и (010) колебательных состояний молекулы  $H_2O$  определялись в серии обработок экспериментальных данных. Показано, что для основного колебательного состояния  $H_2O$ , начиная с  $J \approx 25$ , предпочтительно использовать неприведенный вращательный гамильтониан  $H$ , имеющий в базисе вращательных волновых функций  $|J, K\rangle$  матричные элементы  $\langle J, K | H | J, K + \Delta K \rangle$  с  $\Delta K = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$

Редукция гамильтониана центробежного искажения  $H$  для случая парных резонансных взаимодействий между состояниями  $(V) \equiv 1$  и  $(V') \equiv 2$  в полужестких молекулах типа асимметричного волчка рассмотрена в [4, 5]. Колебание большой амплитуды вносит ряд особенностей в процедуру редукции, учет которых и составляет предмет данной работы (частично они рассмотрены в [6]). Эти особенности связаны, во-первых, с расходимостью полиномиальных представле-

ний вращательных операторов  $\langle n | H | n \rangle$  ( $n = 1, 2$ ), во-вторых, с аномально быстрым изменением ряда спектроскопических параметров из  $H$ .

## 2. Парный резонанс. Общие соотношения

Для случая взаимодействия между вращательными уровнями энергий, принадлежащими двум различным колебательным состояниям  $(V) \equiv 1$  и  $(V') \equiv 2$ , эффективный гамильтониан центробежного искажения  $H$  записывается в виде двумерной операторной матрицы [4, 5]:

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Здесь  $(V) \equiv (v_1 v_2 v_3)$ ,  $v_i$  – колебательные квантовые числа ( $i = 1, 2, 3$ );  $H_{21} = H_{12}^+$  (символ «+» означает эрмитово сопряжение). Матрица (1) записана в базисе  $|V\rangle, |V'\rangle$ , каждый блок  $H_{nm}$  ( $n, m = 1, 2$ ) есть вращательные операторы. Основное внимание в работе уделяется операторам взаимодействия  $H_{12}$ , поэтому диагональные в базисе колебательных волновых функций операторы  $H_{nn}$  сразу берутся в приведенном виде

$$H_{nn} = F^{(n)}(J_z) + \{J_z^2 \chi^{(n)}(J_z + 1) + \chi^{(n)}(J_z + 1) J_z^2\}, \quad (2)$$

где  $F^{(n)}(J_z)$  и  $\chi^{(n)}(J_z + 1)$  – производящие функции для стандартного представления операторов  $H_{nn}$  (см., например, [7]); влияние контактных преобразований на форму вращательного гамильтониана  $H^{(n)} = H_{nn}$  для изолированного колебательного состояния будет рассмотрено отдельно). Преобразованный гамильтониан  $\tilde{H}$  также имеет вид двумерной матрицы

$$\tilde{H} = e^{iS} H e^{-iS} = H + [iS, H] + \dots = \begin{bmatrix} \tilde{H}_{11} & \tilde{H}_{12} \\ \tilde{H}_{21} & \tilde{H}_{22} \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где  $[iS, H]$  – коммутатор;  $S$  – генератор преобразования,

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}, \quad (4)$$

а  $S_{21} = S_{12}^+$ . Преобразованные операторы удовлетворяют соотношениям

$$\tilde{H}_{nm} = H'_{nn} + i(S_{nm} H_{mn} - H_{nm} S_{mn}) + \dots, m \neq n,$$

$$\tilde{H}_{12} = H_{12} + i(S_{12} H_{22} - H_{11} S_{12}) + \dots, \quad (5a)$$

в котором  $H'_{nn} = H_{nn} + i[S_{nm}, H_{nn}]$ . Возбуждение колебания большой амплитуды связано с изменением изгибного колебательного квантового числа  $v_2$  и приводит к сильному изменению функций  $F^{(n)}$  и  $\chi^{(n)}$ . С учетом этого соотношение (5a) принимает вид

$$\tilde{H}_{12} = H_{12} + [i S_{12}, H^{(+)}] + \{i S_{12}, H^{(-)}\} + \dots \quad (5b)$$

Здесь через фигурные скобки обозначен антикоммутатор, а

$$H^{(\pm)} = F^{(\pm)}(J_z) + \{J_+^2 \chi^{(\pm)}(J_z + 1) + \chi^{(\pm)}(J_z + 1) J_-^2\}, \quad (6)$$

где

$$F^{(\pm)} = \{F^{(1)} \pm F^{(2)}\}/2; \chi^{(\pm)} = \{\chi^{(1)} \pm \chi^{(2)}\}/2. \quad (7)$$

Для последующего изложения необходимо оценить порядки различных функций, входящих в выписанные выше соотношения. При этом можно использовать обычный параметр малости  $\lambda = (\bar{B}/\bar{\omega})^{1/2}$  ( $\bar{B}$  – среднее значение вращательной постоянной,  $\bar{\omega}$  – среднее значение частоты гармонических колебаний), принятый в теории молекулярных спектров [8]. Согласно такому определению параметра  $\lambda$  энергия гармонических колебаний в молекуле так же, как энергия колебания большой амплитуды и энергия вращения молекулы (в приближении жесткого волчка до  $J \approx 10$ ), имеет нулевой порядок. Порядок функции можно оценить из отношения матричного элемента от этой функции в базисе колебательных и вращательных волновых функций (если он известен) к энергии гармонических колебаний. Если матричный элемент не известен, то порядок функции можно оценить по величине первого коэффициента разложения этой функции в ряд Тэйлера. Например,  $F^{(n)}(K) = \langle J, K | F^{(n)}(J_z) | J, K \rangle = E_n + A^{(n)} K^2 - \Delta_K^{(n)} K^4 + \dots$ ,  $\chi^{(n)}(K+1) = (B^{(n)} - C^{(n)})/4 - \delta_K^{(n)} (K+1)^2 + \dots$ , где  $E_n$  – центр колебательной полосы;  $A^{(n)}$ ,  $B^{(n)}$ ,  $C^{(n)}$  – вращательные постоянные;  $\Delta_K^{(n)}$ ,  $\delta_K^{(n)}$  ... – постоянные центробежного искажения, которые обычно известны. Используя значения этих постоянных, например для молекулы  $H_2O$  [9, 10], можно определить, что до  $K \sim 10$  и малых  $n$   $F^{(n)} \sim \lambda^0$ ,  $\chi^{(n)}(K+1) \sim \lambda^3$ . На рис. 1 представлено вычисленное поведение функции  $2F^{(-)}(K) = F^{(020)}(K) - F^{(100)}(K)$ . Матричные элементы  $F^{(n)}(K)$  ( $n=1 \equiv (100)$ ,  $n=2 \equiv (020)$ ) были определены по результатам обработок экспериментальных данных, относящихся к первой триаде резонирующих состояний (из работы [11]; там же определен и вид функций  $F^{(n)}$ ). Из рисунка хорошо видно, что при малых значениях  $K$   $F^{(-)}(K) \sim \lambda$  (определяется чисто колебательной расстройкой), при  $K \approx 10$   $F^{(-)}(K) \approx 0$  (случайный резонанс), при  $K$  от 10 до 20  $F^{(-)}(K)$  снова порядка  $\lambda$ . При  $K > 20$ , согласно асимптотике,  $F^{(-)}(K)$  приближается по величине к энергии гармонических колебаний, т.е.  $F^{(-)}(K) \sim \lambda^0$ .

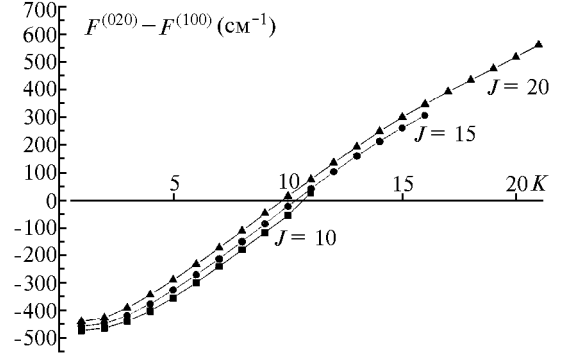


Рис. 1. Поведение функции  $2F^{(-)}(K) = F^{(020)} - F^{(100)}$  при  $J = 10$  (■), 15 (●) и 20 (▲) для молекулы  $H_2O$  (получено по результатам обработок экспериментальных данных для первой триады резонирующих состояний [11])

### 3. Ангармонические резонансы

Оператор  $H_{12}$ , описывающий взаимодействие между колебательными состояниями одного типа симметрии в молекулах  $X_2Y$ , согласно свойствам симметрии может быть представлен как

$$H_{12} = \Psi_0(J_z) + \{J_+^2 \Psi_2^{(+)}(J_z + 1) + \Psi_2^{(-)}(J_z + 1) J_-^2\} + \{J_+^4 \Psi_4^{(+)}(J_z + 2) + \Psi_4^{(-)}(J_z + 2) J_-^4\} + \dots, \quad (8)$$

где  $\Psi_0(J_z)$ ,  $\Psi_k^{(\pm)}(J_z + k)$ ,  $k = 1, 2$  – некоторые функции операторов  $J_{\pm}$ ,  $J_z$  ( $J$  – оператор полного углового момента). Функции  $\Psi_{2k}^{(\pm)}(J_z + k)$ ,  $k = 1, 2$ , могут быть представлены в форме

$$\Psi_{2k}^{(\pm)}(J_z + k) = \Psi_{2k}^{(e)}(J_z + k) \pm \Psi_{2k}^{(o)}(J_z + k), \quad (9)$$

в которых символы  $e$  и  $o$  означают четность или нечетность функции относительно своего аргумента. Наиболее важными среди ангармонических резонансов являются резонансы типа Ферми между колебательными состояниями  $(V) = (v_1 v_2 v_3)$  и  $(V') = (v_1 - 1 v_2 + 2 v_3)$ , в которых квантовое число  $v_2$  различно. В обычном приближении для полужестких молекул [12]:

$$\Psi_0(J_z) = 1/2 [v_1(v_2 + 1)(v_2 + 2)/2]^{1/2} \times [F_0^{V'V} + F_K^{V'V} J_z^2 + F_J^{V'V} J^2 + \dots], \quad (10)$$

где  $F_0^{V'V}$ ,  $F_K^{V'V}$ ,  $F_J^{V'V}$  – резонансные параметры. Для молекулы  $H_2O$   $F_0^{V'V} \approx 100 \text{ см}^{-1}$  [12], поэтому будем считать, что оператор  $H_{12} \sim \lambda$ . Для  $J \sim \lambda^{-1}$  можно оценить, что  $\Psi_{2k}^{(\pm)}(K) \sim \lambda^{2k+2}$ . Операторы  $S_{12}$  из формулы (5a), согласно свойствам симметрии, могут быть записаны как

$$iS_{12} = g_0(J_z) + \{J_+^2 g_2^{(+)}(J_z + 1) + g_2^{(-)}(J_z + 1) J_-^2\} + \{J_+^4 g_4^{(+)}(J_z + 2) + g_4^{(-)}(J_z + 2) J_-^4\} + \dots, \quad (11)$$

где  $g_{2k}^{(\pm)} = g_{2k}^{(e)} \pm g_{2k}^{(o)}$  ( $k = 1, 2$ ), а  $g_{2k}^{(e)}$  и  $g_{2k}^{(o)}$  есть четные и нечетные функции своих аргументов. Оператор  $S_{12}$  имеет порядок  $\lambda$  (что необходимо для сходимости контактных преобразований), следовательно, для  $J \sim \lambda^{-1}$   $g_0(J_z) \sim \lambda$ ,  $g_2(J_z + 1) \sim \lambda^3$ , ... т.е.  $g_{2k}(J_z + k) \sim \lambda^{1+2k}$ . Подстановка (2),

(11) в формулу (5а) приводит к следующим выражениям для преобразованных операторов  $\tilde{H}_{nm}$ :

$$\tilde{H}_{11} = H'_{11} + \Delta H_F, \quad \tilde{H}_{22} = H'_{22} - \Delta H_F, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{12} = & \tilde{\Psi}_0(J_z) + \{J_+^2 \tilde{\Psi}_2^{(+)}(J_z + 1) + \tilde{\Psi}_2^{(-)}(J_z + 1) J_-^2\} + \\ & + \{J_+^4 \tilde{\Psi}_4^{(+)}(J_z + 2) + \tilde{\Psi}_4^{(-)}(J_z + 2) J_-^4\} + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь

$$\Delta H_F = J_+^2 \Delta \chi(J_z + 1) + \Delta \chi(J_z + 1) J_-^2; \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Delta \chi(J_z + 1) = & [g_0(J_z + 2) + g_0(J_z)] \Psi_2^e(J_z + 1) + \\ & + [g_0(J_z) - g_0(J_z + 2)] \Psi_2^o(J_z + 1). \end{aligned} \quad (15)$$

Преобразованные функции  $\tilde{\Psi}_{2k}(J_z + k)$  определяются соотношениями

$$\tilde{\Psi}_0(J_z) = \Psi_0(J_z) + \frac{2g_0(J_z) F^{(-)}(J_z)}{2}, \quad (16a)$$

$$\tilde{\Psi}_2^e(x) = \Psi_2^e(x) + g_2^o(x) \Delta F^{(+)}(0, 2) + \frac{g_2^e(x) \Delta F^{(-)}(2, 0)}{2}, \quad (16б)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_2^o(x) = & \Psi_2^o(x) + g_2^e(x) \Delta F^{(+)}(0, 2) + \frac{g_2^o(x) \Delta F^{(-)}(2, 0)}{2} + \\ & + \chi(x) [g_0(x + 1) - g_0(x - 1)]; \end{aligned} \quad (16в)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_4^{\sigma}(y) = & \Psi_4^{\sigma}(y) + g_2^{\sigma}(y) \Delta F^{(+)}(0, 4) + \frac{g_4^{\sigma}(y) \Delta F^{(-)}(4, 0)}{4} + \\ & + \chi(x) g_2^{\sigma}(x + 2) - \chi(x + 2) g_2^{\sigma}(x). \end{aligned} \quad (16г)$$

В этих формулах  $\sigma, \sigma' = e$  или  $o$  ( $\sigma \neq \sigma'$ ),  $x = J_z + 1$ ,  $y = x + 1$ ,  $\chi = \chi^{(+)}$ , а  $\Delta F^{(\pm)}(k, r) \equiv \Delta F^{(\pm)}(J_z + k, J_z + r) = F^{(\pm)}(J_z + k) - F^{(\pm)}(J_z + r)$ . Кроме того, в этих выражениях удержаны слагаемые (помимо подчеркнутых) одного порядка. Порядок подчеркнутых слагаемых существенно зависит от значений вращательного квантового числа  $K$ . Рассмотрим условия устранимости ряда слагаемых из оператора взаимодействия  $\tilde{H}_{12}$  за счет специального выбора функций  $g_{2k}(J_z + k)$  и приведения его таким образом к редуцированному виду  $H_{12}^{red}$ . Начнем с приближения, в котором в операторе взаимодействия  $H_{12}$  (8) учитываются только функции  $\Psi_0(J_z)$  и  $\tilde{\Psi}_2^{(\pm)}(J_z + 1)$ , а в генераторе преобразования  $S$  только функция  $g_0(J_z)$ . Есть два уравнения (16а) и (16в) для определения этой функции. Функция  $g_0(J_z)$  не может быть определена из условия  $\tilde{\Psi}_0(J_z) = 0$ , т.е.  $g_0(J_z) = -\Psi_0(J_z)/(2F^{(-)}(J_z))$ , так как при некоторых значениях  $K_r$  вращательного квантового числа  $K$  функция  $F^{(-)}(K_r) \approx 0$ . Функция  $g_0(J_z)$  может быть определена из условия  $\tilde{\Psi}_2^o(J_z) = 0$  (формула (16в), где  $g_2^e = g_2^o = 0$ ), которое приводит к уравнению

$$-\Psi_2^o(x) = \chi(x) [g_0(x + 1) - g_0(x - 1)]. \quad (17)$$

Это уравнение есть разностное уравнение для дискретной переменной  $x$ . Если определить разностный оператор  $\Delta$  по формуле

$$\Delta g_0(x) = \{g_0(x + 1) - g_0(x - 1)\}/2, \quad (18)$$

то уравнение (17) принимает вид

$$\Delta g_0(x) = -\Psi_2^o(x)/[2\chi(x)]. \quad (19)$$

Перейдем теперь к непрерывной переменной  $x$ . Тогда разностному уравнению (19) для дискретной переменной будет соответствовать дифференциальное уравнение  $g_0' = -\Psi_2^o(x)/[2\chi(x)]$  для непрерывной переменной (штрих означает дифференцирование по  $x$ ), которое имеет решение

$$g_0(x) = -1/2 \int \Psi_2^o(x) dx/\chi(x) + c, \quad (20)$$

где  $c$  – постоянная интегрирования. Таким образом, в рассматриваемом приближении редуцированный оператор  $H_{12}^{red}$  имеет вид

$$H_{12}^{red} = \tilde{\Psi}_0(J_z) + \{J_+^2 \tilde{\Psi}_2^e(J_z + 1) + \tilde{\Psi}_2^o(J_z + 1) J_-^2\}, \quad (21)$$

в котором функции  $\tilde{\Psi}_0(J_z)$ ,  $\tilde{\Psi}_2^e(J_z + 1)$  определяются соотношениями (16а), (16б) и (20) (в рассматриваемом приближении  $\tilde{\Psi}_2^o(J_z + 1) = \Psi_2^o(J_z + 1)$ ; оператор  $H_{12}^{red}$  называется редуцированным по аналогии с полужесткой моделью молекулы). В частном случае тэйлоровского разложения функции  $\Psi_2^o(x) = f_{12} x + \dots$  (и аналогично для функции  $\chi(x)$ )

$$g_0(x) = -f_{12}/4 \int dt/[C_0 - \delta_K t + h_K t^2 + l_K t^3 + \dots] + c, \quad (22)$$

где  $t = x^2$ ;  $C_0 = (B - C)/4$ , а  $B, C, \delta_K, \dots$  – вращательные и центробежные постоянные, усредненные по двум колебательным состояниям. Вид функции  $g_0(x)$  полностью определяется корнями уравнения  $\chi(x) = 0$ . В частном случае, когда центробежными эффектами в молекуле можно пренебречь, т.е. когда  $\chi(x) = C_0$  (в формуле (22) нужно положить  $\delta_K = h_K = l_K = \dots = 0$ ),  $g_0(x) = c - f_{12} x^2/(4C_0)$  (т.е. функция  $g_0(x)$  имеет полиномиальный вид). В приближении, когда  $\delta_K \neq 0, h_K = l_K = \dots = 0$ ,

$$g_0(x) = f_{12}/[4 \delta_K \ln |C_0 - \delta_K x^2|] + c. \quad (23)$$

В приближении, когда  $\delta_K \neq 0, h_K \neq 0, l_K = \dots = 0$ ,

$$g_0(x) = -f_{12}/(2\sqrt{D}) \arctg [(2h_K x^2 - \delta_K)/\sqrt{D}] + c, \quad (24)$$

где  $D = 4C_0 h_K - \delta_K^2$  (для  $D > 0$ ). Эти формулы показывают, что если центробежным искажением в молекуле нельзя пренебречь, то функция  $g_0(x)$ , а следовательно, и функция  $\tilde{\Psi}_0(J_z)$  из оператора  $H_{12}^{red}$  имеют неполиномиальный вид, даже если исходные функции  $\Psi_0(J_z)$  и  $\Psi_2^o(x)$  были полиномиальными.

Следующие по порядку функции  $g_2(x)$  из разложения (11) в некоторых случаях могут быть определены из усло-

вия  $\tilde{\Psi}_4^\sigma(x+1) = 0$ , значительно упрощающего вид оператора взаимодействия. Опуская в уравнении (16г) слагаемые, содержащие функции  $g_4^\sigma(y)$  ( $\sigma = e, o$ ), можно получить разностное уравнение

$$\Delta g_2^\sigma(x) \chi(x) - \Delta \chi(x) g_2^\sigma(x) = -\Psi_4^\sigma(x+1)/2, \quad \sigma \neq \sigma'. \quad (25)$$

В этом уравнении разностный оператор  $\Delta$  для функций  $\{g_2^\sigma(x), \chi(x)\} \equiv \varphi(x)$  введен по формуле  $2\Delta\varphi(x) = \varphi(x+2) - \varphi(x)$ . Соответствующее дифференциальное уравнение

$$[g_2^\sigma(x)]' - \chi'(x)/\chi(x) g_2^\sigma(x) = -\Psi_4^\sigma(x+1)/[2\chi(x)]$$

имеет решение

$$g_2^\sigma(x) = \{-1/2 \int \Psi_4^\sigma(x+1)/\chi^2(x) dx + c\} \chi(x) \quad (26)$$

при условии, что  $\chi(x) \neq 0$  и функции  $\chi'(x)$ ,  $\Psi_4^\sigma(x+1)$  ограничены. Функция  $g_0(x)$  по-прежнему определяется из условия  $\tilde{\Psi}_2^o(J_z) = 0$  и имеет вид

$$g_0(x) = -1/2 \int [\Psi_2^o(x) + g_2^e(x) \Delta F^{(+)}(x-1, x+1) + g_2^o(x) \Delta F^{(-)}(x+1, x-1)] dx / \chi(x) + c. \quad (27)$$

Редуцированный оператор взаимодействия  $H_{12}^{red}$  снова приводится к виду (21) и имеет в базисе вращательных волновых функций  $|J, K\rangle$  матричные элементы  $\langle J, K | H_{12}^{red} | J, K + \Delta K \rangle$  только с  $\Delta K = 0, \pm 2$ . Формально более общее решение для функций  $g_2^\sigma(x)$ , следующее из требования  $\tilde{\Psi}_4^\sigma(x+1) = 0$ , можно записать, согласно уравнению (16г), в виде

$$g_2^\sigma(x) = \{-1/2 \int \Psi_4^\sigma(x+1)/\chi^2(x) dx + c\} \chi(x), \quad (28)$$

в котором

$$\Psi_4^\sigma(y) = \Psi_4^\sigma(y) + g_4^\sigma(y) \Delta F^{(+)}(0,4) + g_4^\sigma(y) \Delta F^{(-)}(4,0) \quad (y = x+1).$$

Функции  $\Psi_4^\sigma(y)$  имеют порядок  $\lambda^6$ ,  $g_4^\sigma(y) \sim \lambda^5$ ,  $\Delta F^{(+)} \sim \lambda$ , а функция  $\Delta F^{(-)}$ , как было отмечено выше, имеет порядок  $\lambda$  для малых значений квантового числа  $K$ ,  $\Delta F^{(-)}(K_r) \approx 0$  для  $K \approx K_r$  и для ряда высоковозбужденных вращательных состояний  $\Delta F^{(-)} \sim \lambda^0$ . В последнем случае слагаемое, содержащее оператор  $\Delta F^{(-)}$ , больше на порядок остальных слагаемых и должно быть опущено из (28), иначе сходимость контактных преобразований будет нарушена. Подчеркнутые в уравнениях (16) слагаемые не могут быть устранены унитарными преобразованиями и поэтому редуцированный оператор взаимодействия  $H_{12}^{red}$  примет форму

$$H_{12}^{red} = \tilde{\Psi}_0(J_z) + \{J_+^2 \tilde{\Psi}_2^e(J_z+1) + \tilde{\Psi}_2^e(J_z+1) J_-^2\} + \Delta H_{12}^{red}. \quad (29)$$

Функции  $\tilde{\Psi}_0(J_z)$ ,  $\tilde{\Psi}_2^e(J_z+1)$  определяются соотношениями (16а), (16б), а оператор  $\Delta H_{12}^{red}$  (появляющийся для тех вращательных состояний, для которых  $\Delta F^{(-)}$  сравнима с энергией гармонических колебаний) имеет вид

$$\Delta H_{12}^{red} = \{J_+^2 \Delta \tilde{\Psi}_2^o(J_z+1) - \Delta \tilde{\Psi}_2^o(J_z+1) J_-^2\} + \{J_+^4 \Delta \tilde{\Psi}_2^e(J_z+2) + \Delta \tilde{\Psi}_2^e(J_z+2) J_-^4\} + \dots, \quad (30)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\Psi}_2^o(J_z+1) &= \Delta F^{(-)}(2,0) g_2^o(J_z+1); \\ \Delta \tilde{\Psi}_2^e(J_z+2) &= \Delta F^{(-)}(4,0) g_2^e(J_z+2). \end{aligned} \quad (31)$$

В этом случае оператор взаимодействия  $H_{12}^{red}$  в базисе вращательных волновых функций  $|J, K\rangle$  имеет матричные элементы  $\langle J, K | H_{12}^{red} | J, K + \Delta K \rangle$  с  $\Delta K = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ .

#### 4. Взаимодействие типа Кориолиса

Оператор  $H_{12}$ , описывающий взаимодействие между колебательными состояниями различного типа симметрии в молекулах  $X_2Y$ , согласно симметричным свойствам, может быть записан в форме

$$H_{12} = \{J_+ C_1^{(+)}(2J_z+1) - C_1^{(-)}(2J_z+1) J_-\} + \{J_+^3 C_3^{(+)}(2J_z+3) - C_3^{(-)}(2J_z+3) J_-^3\} + \dots, \quad (32)$$

где  $C_{2k+1}(2J_z+2k+1)$  ( $k=0, 1$ ) есть некоторые функции операторов  $J^2$ ,  $J_z$  и могут быть представлены в виде  $C_{2k+1}^{(\pm)} = C_{2k+1}^e \pm C_{2k+1}^o$ , в котором символы  $e$  и  $o$  означают четность или нечетность функции относительно своего аргумента. В полужестких молекулах для взаимодействующих состояний  $(V) = (v_1 v_2 v_3)$  и  $(V') = (v_1 - 1 v_2 v_3 + 1)$  (с одинаковым  $v_2$ )

$$\begin{aligned} C_1^e(2J_z+1) &= g_{V'V} / 2 C_{01}^{V'V} + \dots, \\ C_1^o(2J_z+1) &= g_{V'V} / 2 C_{11}^{V'V} (2J_z+1) + \dots, \end{aligned} \quad (33)$$

где  $g_{V'V} = [v_1(v_3+1)]^{1/2}/2$ . Это так называемые резонансы Кориолиса первого типа. В резонанс Кориолиса второго типа вовлечены колебательные состояния  $(V) = (v_1 v_2 v_3)$  и  $(V') = (v_1 v_2 - 2 v_3 + 1)$  с разными значениями квантового числа  $v_2$ . Для них в обычном приближении используются формулы (33), в которых  $g_{V'V} = 1/2 [(v_2(v_2-1)(v_3+1)/2)]^{1/2}$ . Для молекулы  $H_2O$  [12]  $|C_{01}^{V'V}| \sim 2 \text{ см}^{-1}$ ,  $|C_{11}^{V'V}| \sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ , следовательно, можно считать, что для  $J \sim \lambda^{-1}$   $C_1^{(\pm)}(2J_z+1) \sim \lambda^3$  и  $C_{2k+1}^{(\pm)}(2J_z+1) \sim \lambda^{3+2k}$ .

Оператор  $S_{12}$  из формулы (4) согласно симметричным свойствам может быть записан в форме

$$iS_{12} = \{J_+ \theta_1^{(+)}(2J_z+1) - \theta_1^{(-)}(2J_z+1) J_-\} + \{J_+^3 \theta_3^{(+)}(2J_z+3) - \theta_3^{(-)}(2J_z+3) J_-^3\} + \dots, \quad (34)$$

где  $\theta_{2k+1}^{(\pm)} = \theta_{2k+1}^e \pm \theta_{2k+1}^o$  и символы  $e$  и  $o$  по-прежнему означают четность или нечетность функции относительно своего аргумента. Оператор  $S_{12}$  имеет порядок  $\lambda$  и, следовательно, для  $J \sim \lambda^{-1}$   $\theta_{2k+1}^{(\pm)} \sim \lambda^{2+2k}$ . Подстановка (34) в формулы (5а) ведет к следующим выражениям для преобразованных операторов  $\tilde{H}_{nm}$ :

$$\tilde{H}_{11} = H'_{11} + \Delta H_C, \quad \tilde{H}_{22} = H'_{22} - \Delta H_C, \quad (35)$$

$$\tilde{H}_{12} = H_{12} + \{J_+ \tilde{C}_1^{(+)}(y) - \tilde{C}_1^{(-)}(y) J_-\} + \{J_+^3 \tilde{C}_3^{(+)}(z) - \tilde{C}_3^{(-)}(z) J_-^3\} + \dots \quad (36)$$

Здесь

$$\Delta H_C = \Delta F_C + \{J_+^2 \Delta \chi(x) + \Delta \chi(x) J_-^2\}; \quad (37)$$

$$\Delta F_C = 2 (J^2 - J_z^2) \delta F^{(+)} - 2 J_z \delta F^{(-)}; \quad (38)$$

$$-\Delta \chi(x) = \theta_1^{(+)}(z) C_1^{(-)}(y) + \theta_1^{(-)}(y) C_1^{(+)}(z); \quad (39)$$

$$\delta F^{(\pm)} = \theta_1^{(-)}(y) C_1^{(-)}(y) \pm \theta_1^{(+)}(y-2) C_1^{(+)}(y-2),$$

а  $x = J_z + 1$ ,  $y = 2J_z + 1$ ,  $z = 2J_z + 3$ . Для функций  $\tilde{C}_1^e$ ,  $\tilde{C}_1^o$  и  $\tilde{C}_3^\sigma$  ( $\sigma = e, o$ ) получаются следующие соотношения:

$$\tilde{C}_1^e(y) = C_1^e(y) + \theta_1^o(y) \Delta F^{(+)}(0,1) + \theta_1^e(y) \Delta F^{(-)}(0,1) + \Delta C_1^e(y); \quad (40)$$

$$\tilde{C}_1^o(y) = C_1^o(y) + \theta_1^e(y) \Delta F^{(+)}(0,1) + \theta_1^o(y) \Delta F^{(-)}(0,1) - \Delta C_1^o(y); \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_3^\sigma(z) = & C_3^\sigma(z) + \theta_1^{\sigma'}(z+2) \chi(x) - \chi(x+1) \theta_1^{\sigma'}(y) + \\ & + \theta_3^{\sigma'}(z) \Delta F^{(+)}(0,3) + \theta_3^{\sigma}(z) \Delta F^{(-)}(0,3). \end{aligned} \quad (42)$$

В формуле (40)

$$\Delta C_1^{\sigma'}(y) = \theta_1^{\sigma'}(y+2) \chi(x) \phi(x) - \theta_1^{\sigma'}(y-2) \chi(x-1) \phi(x-2), \quad (43)$$

а  $\phi(J_z - 1) = J_+ J_- - J_z^2 - J_z(J_z - 1)$ . Рассмотрим условия, при которых оператор взаимодействия  $\tilde{H}_{12}$ , посредством специального выбора функций  $\theta$  из генератора преобразования, может быть приведен к более простому виду. В первом приближении две функции  $\tilde{C}_1^e(y)$  и  $\tilde{C}_1^o(y)$  связаны функцией  $\theta_1^e(y)$ . Анализ первых двух уравнений (40), (41), в которых  $\theta_1^e = \theta_3^e = \theta_3^o = 0$ , зависит от порядка оператора  $\Delta F^{(-)}$  и, следовательно, от типа резонансного взаимодействия. Для резонанса Кориолиса первого типа изгибное квантовое число  $\nu_2$  одно для взаимодействующих состояний ( $I$ ) и ( $I'$ ). В этом случае  $\Delta F^{(-)} \sim \lambda$  для любых  $K$ . Для резонанса Кориолиса второго типа квантовое число  $\nu_2$  различно для состояний ( $I$ ) и ( $I'$ ). Порядок оператора  $\Delta F^{(-)}$  определяется значением квантового числа  $K$ , появляющегося в обработке. На рис. 2 и 3 показано поведение матричных элементов  $\Delta F^{(m)}(K)$  для трех колебательных состояний молекулы  $H_2O$  (по результатам работы [11]), определяющих поведение функции  $\Delta F^{(-)}(K) = \{F^{(I)}(K) - F^{(I')}(K)\}/2$  (при  $J = 15$ ).

Из рис. 3 видно, что для резонанса Кориолиса второго типа поведение функции  $\Delta F^{(-)}(K)$  аналогично поведению функции  $\Delta F^{(-)}(K)$  для резонанса Ферми (см. рис. 1) и в асимптотике  $\Delta F^{(-)}(K)$  может иметь нулевой порядок параметра малости. Для резонанса Кориолиса первого типа функция  $\theta_1^e(y)$  может быть определена из условия  $\tilde{C}_1^e(y) = 0$ , т.е.

$$\theta_1^e(y) = -C_1^e(y) / \Delta F^{(-)}(0,1). \quad (44)$$

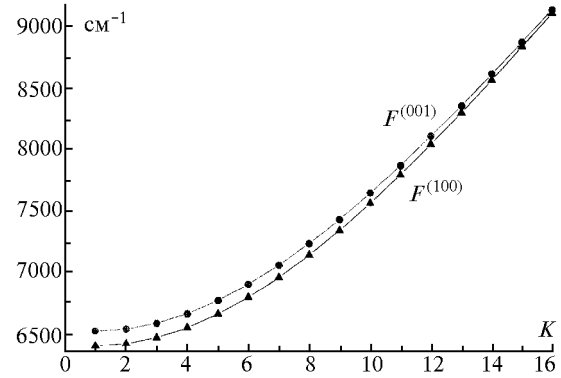


Рис. 2. Поведение функций  $F^{(100)}(K)$  и  $F^{(001)}(K)$  (для  $J = 15$ ), вовлеченных в резонанс Кориолиса первого типа в молекуле  $H_2O$  (по результатам работы [11])

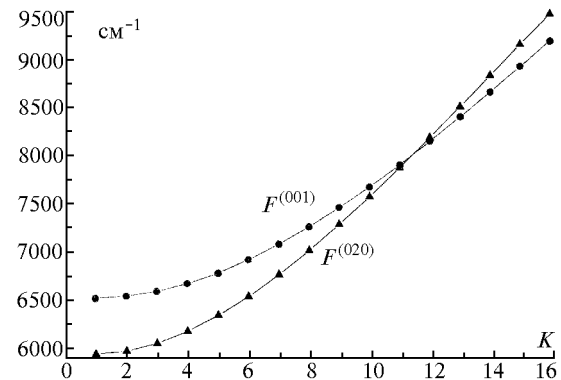


Рис. 3. Поведение функций  $F^{(020)}(K)$  и  $F^{(001)}(K)$  (для  $J = 15$ ), вовлеченных в резонанс Кориолиса второго типа в молекуле  $H_2O$  (по результатам работы [11])

Редуцированный оператор взаимодействия принимает вид

$$\tilde{H}_{12}^{red} = \{J_+ \tilde{C}_1^o(2J_z + 1) + \tilde{C}_1^o(2J_z + 1) J_-\}. \quad (45)$$

Для резонанса Кориолиса второго типа функция  $\theta_1^e(y)$  не может быть определена из условия  $\tilde{C}_1^e(y) = 0$ , т.е. по формуле (44), так как для некоторых  $K = K_r$ ,  $\Delta F^{(-)}(0,1) \approx 0$ . Эта функция может быть определена из условия  $\tilde{C}_1^o(y) = 0$ . Приближенная аналитическая форма

$$\theta_1^e(y) = -\tilde{C}_1^o(y) / [\Delta F^{(+)}(0,1) + 2C_0 y] \quad (46)$$

для этой функции может быть получена, если в формуле (43) использовать приближенное выражение  $\Delta \tilde{C}_1^o(y) = 2 \theta_1^e(y) C_0 y$ . Редуцированный оператор взаимодействия в этом случае имеет вид

$$\tilde{H}_{12}^{red} = \{J_+ \tilde{C}_1^e(2J_z + 1) - \tilde{C}_1^e(2J_z + 1) J_-\}. \quad (47)$$

Следующие две функции  $\theta_1^o(y)$  и  $\theta_3^e(y)$  (из генератора преобразования  $S_{12}$ ) для резонанса Кориолиса первого типа могут быть определены из условий  $\tilde{C}_3^\sigma(z) = 0$  ( $\sigma = e, o$ ), которые приводят к уравнениям

## 5. Обсуждение

$$-C_3^e(z) = \theta_1^o(z+2) \chi(x) - \chi(x+1) \theta_1^o(y) + \theta_3^e(z) \Delta F^{(-)}(0,3); (48)$$

$$-C_3^o(z) = \theta_1^e(z+2) \chi(x) - \chi(x+1) \theta_1^e(y) + \theta_3^e(z) \Delta F^{(+)}(0,3). (49)$$

Выписанным разностным уравнениям можно сопоставить соответствующие дифференциальные уравнения, из которых можно найти решения для  $\theta_1^o(y)$  и  $\theta_3^e(y)$ . Здесь не приводится аналитический вид этих решений; важно, что при  $\chi(x) \neq 0$  эти решения существуют. Таким образом, для резонанса Кориолиса первого типа редуцированный оператор  $H_{12}^{red}$  снова сводится к виду (45), который в базисе вращательных волновых функций  $|J, K\rangle$  имеет матричные элементы  $\langle J, K | H_{12}^{red} | J, K + \Delta K \rangle$  с  $\Delta K = \pm 1$ .

Для резонанса Кориолиса второго типа эта процедура справедлива для тех квантовых чисел  $K$ , для которых  $\Delta F^{(-)}(K) \sim \lambda$  (или  $\Delta F^{(-)}(K) \approx 0$ ). Для тех значений  $K$ , при которых  $\Delta F^{(-)}(K) \sim \lambda^0$ , слагаемые, подчеркнутые в уравнениях (40) – (42), (48), не могут быть устранены, так как при этом нарушается сходимость контактных преобразований. В этом случае редуцированный оператор  $H_{12}^{red}$  принимает вид

$$\tilde{H}_{12}^{red} = \{J_+ \tilde{C}_1^e(2J_z + 1) - \tilde{C}_1^e(2J_z + 1) J_-\} + \Delta H_{12}^{red}, (50)$$

в котором оператор  $\Delta H_{12}^{red}$  необходимо учитывать для тех вращательных квантовых чисел, для которых  $\Delta F^{(-)}(K) \sim \lambda^0$ . Он имеет вид

$$\Delta H_{12}^{red} = \{J_+ \Delta \tilde{C}_1^o(2J_z + 1) + \Delta \tilde{C}_1^o(2J_z + 1) J_-\} + \{J_+^3 \Delta C_3^e(2J_z + 3) - \Delta C_3^e(2J_z + 3) J_+^3\} + \dots, (51)$$

где

$$\Delta \tilde{C}_1^o(2J_z + 1) = \theta_1^o(2J_z + 1) \Delta F^{(-)}(J_z, J_z + 1), \\ \Delta C_3^e(2J_z + 3) = \theta_3^e(2J_z + 3) \Delta F^{(-)}(J_z, J_z + 3). (52)$$

В базисе вращательных волновых функций симметричного волчка  $|J, K\rangle$  оператор  $H_{12}^{red}$  имеет матричные элементы  $\langle J, K | H_{12}^{red} | J, K + \Delta K \rangle$  с  $\Delta K = \pm 1, \pm 3$ . Матричные элементы с  $\Delta K = \pm 3$  должны учитываться при анализе резонансных взаимодействий в высоковозбужденных состояниях.

### V.I. Starikov. Transformation of Effective Hamiltonian of Non-rigid Molecules of $X_2Y$ Type in Case of Pair Interacting States.

The effective Hamiltonian for a pair of interacting states of non-rigid  $X_2Y$ -type molecule is transformed by a unitary transformation to a Hamiltonian which in a basis of symmetric-top wave-functions has a minimum number of rotational diagonals. It is shown that this transformation changes the form of the initial Hamiltonian and in some cases this transformation is invalid.

Колебание большой амплитуды в нежестких молекулах типа  $X_2Y$  вносит свои особенности в процедуру приведения гамильтониана молекулы к редуцированному виду, имеющему в базисе вращательных волновых функций симметричного волчка наименьшее число вращательных диагоналей. Для случая резонансных взаимодействий (в особенности, когда в резонанс вовлечены колебательные состояния с различным значением изгибного квантового числа  $\nu_2$ ), это колебание приводит к следующему. Матричные элементы от оператора взаимодействия (начиная с некоторого значения  $J_{kr}$  вращательного квантового числа  $J$ ) в общем случае не могут быть описаны функциями из одного класса (например, только полиномиальными по вращательным квантовым числам функциями). Это значит, что процедура приведения гамильтониана к редуцированному виду, начиная с  $J_{kr}$ , является некорректной (расходящейся). В этом случае матричные элементы с  $\Delta K = \pm 4, \dots$  для резонансов типа Ферми и  $\Delta K = \pm 3, \dots$  для резонансов типа Кориолиса должны быть учтены. Значения квантового числа  $J_{kr}$ , начиная с которого проявляются эти эффекты, могут быть установлены в серии обработок экспериментальных данных конкретной молекулы.

В заключение автор благодарит С.Н. Михайленко и Вл.Г. Тютерева за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

1. Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1935–1949.
2. Watson J.K.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 48. P. 4517–4524.
3. Starikov V.I., Mikhailenko S.N., Tyuterev V.I.G. // Books of abstracts of the 15-th International conference on high resolution molecular spectroscopy. Prague, 1998. D60.
4. Перевалов В.И., Тютерев Вл.Г. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. С. 640–649.
5. Perevalov V.I., Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 96. P. 56–76.
6. Стариков В.И. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. С. 109–118.
7. Стариков В.И., Тютерев Вл.Г. Внутримолекулярные взаимодействия и теоретические методы в спектроскопии нежестких молекул. Томск: Изд-во СО РАН, 1997. 230 с.
8. Amat G., Nielsen H.H., Tarrago // Rotation-Vibration of Polyatomic Molecule. Dekker, New-York, 1971.
9. Camy-Peyret C. and Flaud J.M. // Mol. Phys. 1976. V. 32. P. 523–537.
10. Flaud J.M., Camy-Peyret C. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 51. P. 142–150.
11. Starikov V.I. // J. Mol. Structure. 1996. V. 384. P. 73–84.
12. Kwan Y.Y. // J.Mol. Spectrosc. 1978. V. 71. P. 260–280.