

В.И. Стариков

ОСОБЕННОСТИ РЕДУКЦИИ ЭФФЕКТИВНОГО ГАМИЛЬТониАНА ДЛЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СОСТОЯНИЙ В НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛАХ ТИПА Н₂О

Рассмотрены особенности редукции эффективного гамильтониана для взаимодействующих колебательных состояний в нежестких молекулах типа Н₂О. Показано, что редуцированные формы операторов H_{nm}^{red} , описывающие взаимодействия колебательных состояний (n) и (m), зависят от степени возбуждения в этих состояниях колебательного квантового числа ν_2 , связанного с колебанием большой амплитуды.

1. Введение

При анализе колебательно-вращательных спектров нежестких молекул типа Н₂О были выявлены некоторые особенности. Они заключаются в том, что 1) эффективный вращательный гамильтониан, записанный для изолированного колебательного состояния в виде ряда по операторам углового момента, является расходящимся рядом; 2) спектроскопические параметры, стоящие при степенях оператора J_z (z – ось линейаризации молекулы, вдоль которой тензор инерции молекулы является минимальным), сильно меняются с возбуждением квантового числа ν_2 , связанного с колебанием большой амплитуды. С теоретической точки зрения эти особенности исследованы в предыдущих работах [1–3].

Естественно полагать, что эти особенности повлияют на вид редуцированного эффективного гамильтониана, записанного для группы резонирующих колебательных состояний. Рассмотрим пример резонанса Ферми, когда взаимодействуют два колебательных состояния (1) = (1, 0, 0) и (2) = (0, 2, 0) одного типа симметрии ((ν_1, ν_2, ν_3) – колебательные состояния; ν_i – колебательные квантовые числа). Эффективный гамильтониан для пары указанных состояний в базисе колебательных волновых функций имеет форму матрицы 2×2

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix}, \quad (1.1)$$

в котором диагональные операторы H_{nn} имеют вид

$$H_{nn} = H_0^{(n)} + \sum_{p,q,r} h_{pqr}^{(n)} J_+^{2p} (J_z + p)^{2r} + (J_z + p)^{2r} J_-^{2q}, \quad (1.2)$$

где $p + q + r = 2, 3, \dots$,

$$\text{и} \\ H_0^{(n)} = E_n + A^{(n)} J_z^2 + B^{(n)} J^2 + C^{(n)} (J_+^2 + J_-^2) \quad (1.3)$$

($n = 1, 2$)

– есть оператор нулевого приближения. Оператор H_{12} , описывающий взаимодействие колебательных состояний, с точностью до J^3 (с точностью до слагаемых, содержащих третью степень операторов углового момента) записывается в форме [4]

$$H_{12} = F_0 + F_{020} J^2 + F_{002} J_z^2 + F_{200} (J_+^2 + J_-^2) + F_{201} \{J_+^2 (J_z + 1) - (J_z + 1) J_-^2\}. \quad (1.4)$$

Преобразованный вращательными контактными преобразованиями (КП) гамильтониан \tilde{H} имеет вид

$$\tilde{H} = e^{iS} H e^{-iS} = \begin{bmatrix} \tilde{H}_{11} & \tilde{H}_{12} \\ \tilde{H}_{21} & \tilde{H}_{22} \end{bmatrix}. \quad (1.5)$$

В этой формуле генератор преобразования S также имеет вид двумерной матрицы

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}, \quad (1.6)$$

Операторы \tilde{H}_{nm} из формулы (1.5) удовлетворяют соотношениям [4, 5, 8]

$$\tilde{H}_{nm} = H_{nm} + [iS_{nm}, H_{nm}] + i(S_{nm} H_{mn} - H_{nm} S_{mn}) + \dots; \quad (1.7)$$

$$\tilde{H}_{12} = H_{12} + i(S_{11} H_{12} - H_{12} S_{22}) + i(S_{12} H_{22} - H_{11} S_{12}) + \dots, \quad (1.8)$$

$n, m = 1, 2$.

Генераторы преобразования S_{nm} переводят H_{nm} к редуцированному виду H^{red} , полученному Ватсоном [6] для изолированного колебательного состояния. Редуцированными будем называть такие операторы H_{nm} , в которых параметры преобразования (параметры в S генераторах) выбраны определенным образом. Например, главный по величине генератор S_{nm} имеет вид

$$iS_{nm} = \varepsilon_{21}^{(n)} \{J_+^2 (J_z + 1) - (J_z + 1) J_-^2\}, \quad (1.9)$$

в котором параметр $\varepsilon_{21}^{(n)}$ выбирается из условия

$$\tilde{h}_{200}^{(n)} = h_{200}^{(n)} + 2 \varepsilon_{21}^{(n)} C^{(n)} = 0, \quad (1.10)$$

позволяющего устранить в операторе \tilde{H}_{nm} слагаемое $\tilde{h}_{200}^{(n)} (J_+^4 + J_-^4)$ и перевести таким образом \tilde{H}_{nm} , выписанный до J^4 , к редуцированному виду H_{nm}^{red} , имеющему в базисе вращательных волновых функций симметричного волчка $|J, K\rangle$ матричные элементы $\langle J, K | H_{nm}^{\text{red}} | J, K + \Delta K \rangle$ только с $\Delta K = 0, \pm 2$ (трехдиагональный вид эффективного вращательного гамильтониана при отсутствии случайных резонансов).

Для нежестких молекул, как отмечено выше, характерно сильное изменение спектроскопических параметров, стоящих при степенях оператора J_z , с возбуждением квантового числа ν_2 . Следствием этого является тот факт, что уже в нулевом приближении $A^{(1)} \neq A^{(2)}$ (как, например, для H_2O [7]). Это приводит к тому, что в уравнении (1.8) в слагаемом $H_{22} - H_{11} = (E_2 - E_1) + (A^{(2)} - A^{(1)}) J_z^2 + \dots$ второе слагаемое должно быть учтено. Если ввести

$$H_0^{(\pm)} = \{H_0^{(1)} \pm H_0^{(2)}\}/2, \quad (1.11)$$

то уравнение (1.8) примет вид

$$\tilde{H}_{12} = H_{12} + [iS_{12}, H_0^{(+)}] + \{iS_{12}, H_0^{(-)}\} + [iS, H_{12}] + \dots. \quad (1.12)$$

В этом уравнении учтено, что $\varepsilon_{12}^{(1)} \cong \varepsilon_{12}^{(2)}$, так что $S_{11} \cong S_{22} \cong S$ (определенные из (1.10) параметры $\varepsilon_{12}^{(n)}$ выражаются через параметры $h_{200}^{(n)}$ и $C^{(n)}$, которые слабо зависят от n). Уравнение (1.12) отличается от аналогичного уравнения, используемого для полужестких молекул, наличием антикоммулятора $\{iS_{12}, H_0^{(-)}\}$ (см., например, [4, 5]). Первый по порядку генератор преобразования iS_{12} имеет вид [4]

$$iS_{12} = \gamma_{20} (J_+^2 + J_-^2) + \dots \quad (1.13)$$

Пренебрегая в \tilde{H}_{12} слагаемым $[iS, H_{12}]$, который не меняет вида \tilde{H}_{12} и дает вклады более высокого порядка, находим, что

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{12} = & F_0 + F_{020} J^2 + F_{002} J_z^2 + \tilde{F}_{200} (J_+^2 + J_-^2) + \tilde{F}_{201} \{J_+^2 (J_z + 1) - (J_z + 1) J_-^2\} + 2 \gamma_{20} A_{12}^{(-)} \{J_+^2 (J_z + 1)^2 + \\ & + (J_z + 1)^2 J_-^2\} + \dots \end{aligned} \quad (1.14)$$

В этом выражении

$$\tilde{F}_{200} = F_{200} + \{(E_2 - E_1) + 2 A_{12}^{(-)}\} \gamma_{20}; \quad (1.15)$$

$$\tilde{F}_{201} = F_{201} - 4 A_{12}^{(+)} \gamma_{20}, \quad (1.16)$$

а величины $A_{12}^{(\pm)}$ определяются из выражения

$$A_{12}^{(\pm)} = (A^{(1)} \pm A^{(2)})/2.$$

Выбирая параметр $\gamma_{20} = F_{201}/4 A_{12}^{(+)}$, можно устранить из оператора \tilde{H}_{12} слагаемое, содержащее параметр \tilde{F}_{201} , и привести его таким образом к редуцированному виду H_{12}^{red} . Тем не менее в H_{12}^{red} останется слагаемое

$$\Delta H_{12} = 2 \gamma_{20} A_{12}^{(-)} \{J_+^2 (J_z + 1)^2 + (J_z + 1)^2 J_-^2\},$$

которое отсутствует в данном порядке в модели полужестких молекул, где предполагается $A_{12}^{(-)} = 0$. Рассмотрим подробнее, к чему приводит учет эффектов нежесткости в схеме приведения гамильтониана H (1.1) к редуцированному виду.

2. Парное Ферми-взаимодействие в нежестких молекулах типа H_2O

Рассмотрим вновь эффективный гамильтониан H (1.1) для пары взаимодействующих колебательных состояний $(1) = (1, 0, 0)$ и $(2) = (0, 2, 0)$ одного типа симметрии. Учет сильного колебательно-вращательного взаимодействия приводит к тому, что нулевое приближение неполиномиальным образом зависит от оператора J_z (см., например, [3, 9, 10]):

$$H_n^{(0)} = E_n + h_n(J_z) + B^{(n)} J^2 + C^{(n)} (J_+^2 + J_-^2). \quad (2.1)$$

В частности, оператор $h_n(J_z)$ может быть представлен в форме [9, 10]

$$h_n(J_z) = A^{(n)} G_n(J_z), \quad (2.2)$$

в которой $A^{(n)}$ – вращательная постоянная, та же, что и в формуле (1.3),

$$G_n(J_z) = 2/\alpha^{(n)} (\sqrt{1 + \alpha^{(n)} J_z^2} - 1), \quad (2.3)$$

а $\alpha^{(n)}$ – некоторая J -зависящая константа. Исходя из свойств симметрии молекулы, запишем диагональные операторы H_{mm} в виде

$$H_{mm} = H_n^{(0)} + \sum_{(p+q+r > 1)} J_z^{2q} \{J_+^{2p} (J_z + p)^{2r} h_{pqr}^{(n)} + h_{pqr}^{(n)} (J_z + p)^{2r} J_-^{2p}\}, \quad (2.4)$$

в котором $h_{par}^{(n)}$ – некоторые функции, зависящие от оператора J_z . В формуле (2.1) можно считать, что $B^{(n)}$ и $C^{(n)}$ не зависят от n , т.е. $B^{(n)} = B$, $C^{(n)} = C$ [7]. Оператор взаимодействия, согласно [5, 8], может быть записан как

$$H_{12} = \sum_{l,k,m} J_z^l \{ J_+^{2k} (J_z + k)^m F_{2k2lm} + (-1)^m F_{2k2lm} (J_z + k)^m J_-^{2k} \}. \quad (2.5)$$

Здесь F_{2k2lm} в отличие от [5, 8] есть некоторые функции оператора J_z . Введем параметр малости $\lambda = 2(\bar{B}/\bar{\omega})^{1/2}$ так же, как и для обычных молекул (\bar{B} – средняя вращательная постоянная, $\bar{\omega}$ – средняя частота гармонических колебаний). Для молекулы H_2O $\lambda \sim 1/10$. Порядок слагаемых $Cq^i J^j$ (C – произвольная спектроскопическая константа) в разложении исходного гамильтониана (i – общая степень колебательных операторов q ; j – общая степень вращательных операторов J) определяется как λ^{i+j-2} , следовательно, для резонанса Ферми (образованного операторами $Cq_1 q_2 J^j$) порядок слагаемых в (2.2) есть λ^{j+1} . Такое распределение справедливо для вращательных квантовых чисел $J \sim 10$. В определении порядков есть исключения, так как параметры, стоящие при операторах J_z^{2k} , как правило, на порядок больше параметров, стоящих при операторах J_{\pm}^{2k} . В таблице представлены вычисленные из потенциального поля молекулы, а также полученные в результате обработки экспериментального спектра первые по величине спектроскопические параметры молекулы H_2O . Из этой таблицы видно, что, например, слагаемые F_0 и $F_{002} J_z^2$ одного порядка. В первых порядках оператор взаимодействия H_{12} имеет вид

$$H_{12} = F_0 + F_{002} J_z^2 + \quad (\sim \lambda^2) \\ + F_{020} J^2 + [J_+^2 F_{200} + F_{200} J_-^2] + \dots, \quad (\sim \lambda^3) \quad (2.6)$$

где $F_0 = F_{000}$.

Значения первых по порядку параметров эффективного гамильтониана для первой триады резонирующих колебательных состояний молекулы H_2O

Колебательные центры E_n и вращательные постоянные $A^{(n)}$ [7]			
Состояние	(1) = (1, 0, 0)	(2) = (0, 2, 0)	(3) = (0, 0, 1)
$E, \text{см}^{-1}$	3652,5	3156,2	3755,9
$A, \text{см}^{-1}$	15,4	23,7	14,9
Параметры взаимодействия (см^{-1}), вычисленные в [13]			
$F_0 = 45$		$F_{002} = -0,2$	
$C_{10}^{(1)} = 1$		$C_{11}^{(1)} = 0,3$	
$C_{10}^{(2)} = 0,4$		–	

П р и м е ч а н и е. Для оценки F_{002} использовалось слагаемое $\langle \Psi_n(\rho) | B_1^z | \Psi_m(\rho) \rangle / \sqrt{2}$ из [13].

В операторе \tilde{H}_{12} (1.8) можно не учитывать вклад коммутатора $[iS_{nm}, H_{12}]$, который не меняет вида \tilde{H}_{12} . При расчете \tilde{H}_{12} достаточно использовать следующие свойства нулевого приближения:

$$H_0^{(n)}(J_z \pm k) = H_0^{(n)}(J_z) \pm k f^{(n)}(J_z) (2J_z \pm k); \quad (2.7)$$

$$[J_{\pm}^k, h_{nm}^{(+)}] = -k J_{\pm}^k (2J_z + k) f_{nm}^{(+)}; \quad (2.8)$$

$$\{J_{\pm}^k, h_{nm}^{(-)}\} = 2 A_{nm}^{(-)} J_{\pm}^k G (J_z + k/2). \quad (2.9)$$

В этих формулах k – любое целое число.

$$f_n(J_z) = A^{(n)} / G_1^{(n)} = A^{(n)} / (1 + \alpha^{(n)} J_z^2)^{1/2}; \quad (2.10)$$

$$f_{nm}^{(\pm)} = A_{nm}^{(\pm)} / G_1; \quad A_{nm}^{(\pm)} = (A^{(n)} \pm A^{(m)}) / 2, \quad \alpha_{nm}^{(\pm)} = (\alpha^{(n)} \pm \alpha^{(m)}) / 2;$$

$$G_1 = (1 + \alpha J_z^2)^{1/2}, \quad G = (2/\alpha) (G_1 - 1). \quad (2.11)$$

Здесь, следовательно, $A^{(+)}$ и $\alpha = \alpha^{(+)}$ – некоторые средние величины для A и α для двух колебательных состояний. Первые по порядку генераторы преобразований iS_{12} имеют вид

$$\begin{aligned} iS_{12} &= (J_+^2 \gamma_{20} + \gamma_{20} J_-^2) + & (\sim \lambda^3) \\ &+ [J_+^2 (J_z + 1) \gamma_{21} - \gamma_{21} (J_z + 1) J_-^2] + & (\sim \lambda^4) \\ &(J_+^4 \gamma_{40} + \gamma_{40} J_-^4) + [J_+^2 (J_z + 1)^2 \gamma_{22} + \gamma_{22} (J_z + 1)^2 J_-^2] + \dots & (\sim \lambda^5) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Слагаемые из iS_{12} , которые коммутируют с $h_n(J_z)$, здесь не учитываются. Рассмотрим последовательно вид редуцированного до λ^{2k} оператора ${}^{(k)}H_{12}^{\text{red}}$, получаемого при расчете формулы (1.8) с последующим фиксированием «параметров» γ . Редуцированный вращательными КП до λ^2 оператор ${}^{(1)}H_{12}^{\text{red}}$ имеет вид

$${}^{(1)}H_{12}^{\text{red}} = {}^{(1)}\tilde{H}_{12} = F_0 + F_{002} J_z^2. \quad (2.13)$$

Редуцированный до λ^4

$${}^{(2)}H_{12}^{\text{red}} = F_0 + F_{002} J_z^2 + F_{020} J_z^2 + \{J_+^2 \Psi_2^{(2)}(J_z+1) + \Psi_2^{(2)}(J_z+1) J_-^2\}, \quad (2.14)$$

где

$$\Psi_2^{(2)}(J_z + 1) = \tilde{F}_{200} + 2 \gamma_{20} A_{12}^{(-)} G(J_z + 1), \quad (2.15)$$

а «параметр» \tilde{F}_{200} определяется соотношением (1.15). Функция γ_{20} выбирается, как и раньше, так, чтобы устранить слагаемое, содержащее F_{201} , т.е.

$$\gamma_{20} = F_{201}/4 f_{12}^{(+)}.$$

Редуцированный с точностью до λ^6 оператор ${}^{(3)}H_{12}^{\text{red}}$ записывается в виде

$${}^{(3)}H_{12}^{\text{red}} = {}^{(3)}H_{12,1}^{\text{red}} + \Delta^{(3)} H_{12}. \quad (2.16)$$

Здесь

$${}^{(3)}H_{12,1}^{\text{red}} = \sum_{i+j=0}^2 F_{02i2j} J_z^i J_z^j + \{J_+^2 Y_2^{(3)}(J_z+1) + Y_2^{(3)}(J_z+1) J_-^2\}; \quad (2.17)$$

$$\Delta^{(3)} H_{12} = 2 A_{12}^{(-)} [J_+^4 \gamma_{40} G(J_z + 2) + \gamma_{40} G(J_z + 2) J_-^4]; \quad (2.18)$$

$$\Psi_2^{(3)}(J_z + 1) = \Psi_2^{(2)}(J_z + 1) + \tilde{F}_{202} (J_z + 1)^2 + 2 A_{12}^{(-)} \gamma_{22} (J_z + 1)^2 G(J_z + 1), \quad (2.19)$$

$$\tilde{F}_{202} = F_{202} - 4 \gamma_{21} f_{12}^{(+)} + \gamma_{22} (E_2 - E_1).$$

Функции γ_{21} , γ_{40} и γ_{22} из генератора iS_{12} (2.12) выбраны так, чтобы в преобразованном операторе ${}^{(3)}H_{12}^{\text{red}}$ отсутствовали слагаемые, содержащие \tilde{F}_{400} , \tilde{F}_{401} и \tilde{F}_{203} . Эта процедура может быть продолжена до более высоких порядков λ^{2k} . В любом случае оператор ${}^{(k)}H_{12}^{\text{red}}$ может быть приведен к виду

$${}^{(k)}H_{12}^{\text{red}} = {}^{(k)}H_{12,1}^{\text{red}} + \Delta^{(k)} H_{12}, \quad (2.20)$$

где

$${}^{(k)}H_{12,1}^{\text{red}} = \sum_{i+j=0} \tilde{F}_{02i2j} J^i J^j + \{J_+^2 \Psi_2^{(k)}(J_z+1) + \Psi_2^{(k)}(J_z+1) J_-^2\}, \quad (2.21)$$

а конкретный вид операторов $Y_2^{(k)}$ и $\Delta^{(k)} H_{12}$ зависит от значения k . Однако ясно, что, начиная с $k = 3$, т.е. с λ^6 , оператор ${}^{(k)}H_{12}^{\text{red}}$ содержит слагаемые $\Delta^{(k)} H_{12}$, которые отсутствуют для полужестких молекул и которые в базисе вращательных волновых функций $|J, K\rangle$ имеют матричные элементы с $\Delta K = \pm 4, \pm 6, \dots$. Если $A_{12}^{(-)} = 0$, то полученные результаты совпадают с результатами [4, 8], т.е. H_{12}^{red} в любом порядке теории возмущений может быть приведен к виду, имеющему в базисе $|J, K\rangle$ матричные элементы с $\Delta K = 0, \pm 2$.

3. Парное взаимодействие в нежестких молекулах типа H_2O в случае резонансов Кориолиса

Рассмотрим теперь взаимодействие состояний $(1) = (1, 0, 0)$ или $(2) = (0, 2, 0)$ с состоянием $(3) = (0, 0, 1)$, которые относятся к разным типам симметрии. Эффективный гамильтониан молекулы H для парного взаимодействия по-прежнему имеет вид (1.1). Операторы H_m заданы формулой (2.4), а оператор взаимодействия H_{n3} ($n = 1, 2$) согласно работам [5, 8, 11] дается выражением

$$H_{n3} = \sum_{k,j,l} \{J_+^{2k+1} J_-^{2l} C_{2k+1jl}^{(n)} (2J_z + 2k + 1)^j + (-1)^{j+1} \text{э.с.}\}, \quad (3.1)$$

в котором э.с. означает эрмитово-сопряженную часть. В первых порядках параметра малости λ оператор H_{n3} записывается в виде

$$H_{n3} = (J_+ C_{10}^{(n)} - C_{10}^{(n)} J_-) + \{J_+ (2J_z + 1) C_{11}^{(n)} + C_{11}^{(n)} (2J_z + 1) J_-\} + \dots \quad (\sim\lambda) \text{ или } (\sim\lambda^2) \quad (3.2)$$

В формуле (3.2) введено обозначение $C_{ij}^{(n)} = C_{ijl=0}^{(n)}$. Параметры $C_{2k+1jl}^{(n)}$ являются некоторыми функциями оператора J_z . Из таблицы видно, что первые два слагаемых из H_{n3} имеют одинаковый порядок, причем этот порядок мы сохраним для $n = 1$ и 2 . Оператор H_{n3} , выписанный до λ^2 , содержит 2 слагаемых, до $\lambda^3 - 4$, до $\lambda^4 - 8$ и т.д. Так же, как и в случае Ферми-взаимодействия, рассмотренного в предыдущем разделе, рассмотрим только оператор взаимодействия \tilde{H}_{n3} , не обращая внимания в преобразованном операторе

$$\tilde{H}_{n3} = H_{n3} + [iS_{n3}, H_0^{(+)}] + \{iS_{n3}, H_0^{(-)}\} + [iS_{n3}, H_{n3}] + \dots \quad (3.3)$$

на вклад последнего слагаемого, не меняющего вид \tilde{H}_{n3} . Исходя из (3.1), можно в общем виде выписать генератор вращательного контактного преобразования iS_{n3} [8, 11]

$$iS_{n3} = \sum_{k,l,j} \{J_+^{2k+1} J_-^{2l} \beta_{2k+1jl}^{(n)} (2J_z + 2k + 1)^j + (-1)^{j+1} \text{э.с.}\}. \quad (3.4)$$

В первых порядках формула (3.4) имеет вид

$$iS_{n3} = (J_+ \beta_{10}^{(n)} - \beta_{10}^{(n)} J_-) + \dots \quad (\sim\lambda) \\ + [J_+ (2J_z + 1) \beta_{11}^{(n)} - \beta_{11}^{(n)} (2J_z + 1) J_-] + \dots \quad (\sim\lambda^2) \quad (3.5)$$

Здесь также введено обозначение $\beta_{ij}^{(n)} = \beta_{ijl=0}^{(n)}$. Рассмотрим последовательно вид преобразованного до λ^{2k} оператора ${}^{(k)}H_{n3}$. Преобразованный до λ^2 ($k = 1$) оператор ${}^{(1)}H_{n3}$ имеет вид

$${}^{(1)}\tilde{H}_{n3} = {}^{(1)}\tilde{H}_{n3,1} + \Delta^{(1)} H_{n3}, \quad (3.6)$$

где

$${}^{(1)}\tilde{H}_{n3,1} = (J_+ \tilde{C}_{10}^{(n)} - \tilde{C}_{10}^{(n)} J_-) + [J_+ (2J_z + 1) \tilde{C}_{11}^{(n)} + \tilde{C}_{11}^{(n)} (2J_z + 1) J_-]; \quad (3.7)$$

$$\Delta^{(1)} H_{n3} = 2A_{n3}^{(-)} [J_+ G(J_z + 1/2) \beta_{10}^{(n)} - \beta_{10}^{(n)} G(J_z + 1/2) J_-]. \quad (3.8)$$

Параметры $\tilde{C}_{10}^{(n)}$ и $\tilde{C}_{11}^{(n)}$ задаются формулами

$$\tilde{C}_{10}^{(n)} = C_{10}^{(n)} + \beta_{10}^{(n)} (E_3 - E_n), \quad (3.9)$$

$$\tilde{C}_{11}^{(n)} = C_{10}^{(n)} + \beta_{10}^{(n)} (2C - f_{n3}^{(+)}). \quad (3.10)$$

Выбор свободных параметров для ${}^{(1)}\tilde{H}_{n3}$ может быть осуществлен по-разному для $n = 1$ и для $n = 2$, т.к. для $n = 1$ слагаемым $\Delta^{(1)}H_{13}$ можно пренебречь. В этом случае параметр $\beta_{10}^{(1)}$ может быть выбран так, чтобы $\tilde{C}_{10}^{(1)} = 0$, т.е.

$$\beta_{10}^{(1)} = C_{10}^{(1)} / (E_1 - E_3), \quad (3.11)$$

тогда

$${}^{(1)}H_{13}^{\text{red}} = [J_+ (2J_z + 1) \tilde{C}_{11}^{(n)} + \tilde{C}_{11}^{(n)} (2J_z + 1) J_-]. \quad (3.12)$$

Для оператора ${}^{(1)}H_{23}$ такой выбор не является обязательным, и параметр $\beta_{10}^{(2)}$ может быть выбран различными способами, т.е. неоднозначно, т.к. это зависит от величины «расстройки» $A_{23}^{(-)}$. Например, он может быть выбран так, чтобы устранить слагаемое более высокого порядка $\tilde{C}_{12}^{(2)}$, где

$$\tilde{C}_{12}^{(2)} = C_{12} - b_{10}^{(2)} A_{23}^{(-)} / 2. \quad (3.13)$$

(Здесь мы использовали разложение G функции из (3.8) в ряд по $(J_z + 1/2)$). В этом случае

$${}^{(1)}H_{23}^{\text{red}} = (J_+ \tilde{C}_{10}^{(2)} - \tilde{C}_{10}^{(2)} J_-) + \{J_+ (2J_z + 1) \tilde{C}_{11}^{(2)} + \tilde{C}_{11}^{(2)} (2J_z + 1) J_-\}. \quad (3.14)$$

Заметим, однако, что такой способ не является единственным. Рассмотрим преобразование до λ^4 . Оператор ${}^{(2)}\tilde{H}_{n3}$ так же, как и ${}^{(1)}\tilde{H}_{n3}$, представим в форме (3.6), т.е.

$${}^{(2)}\tilde{H}_{n3} = {}^{(2)}\tilde{H}_{n3,1} + \Delta {}^{(2)}\tilde{H}_{n3}, \quad (3.15)$$

в которой ${}^{(2)}\tilde{H}_{n3,1}$ имеет вид (3.2) и содержит 8 слагаемых, параметры которых $C^{(n)}$ связаны с 5 параметрами $\beta^{(n)}$ генератора преобразования (3.5).

Оператор $\Delta {}^{(2)}\tilde{H}_{n3}$ удобно представить в виде суммы двух слагаемых

$$\Delta {}^{(2)}\tilde{H}_{n3} = \Delta {}^{(2)}H_{n3,1} + \Delta {}^{(2)}H_{n3,2}, \quad (3.16)$$

в которой

$$\Delta {}^{(2)}H_{n3,1} = -2 A_{3n}^{(-)} \{ [J_+ \beta_{10}^{(n)} G(J_z + 1/2) - \text{э.с.}] + [J_+ \beta_{11}^{(n)} G(J_z + 1/2) (2J_z + 1) + \text{э.с.}], \quad (3.17)$$

$$\Delta {}^{(2)}H_{n3,2} = -2 A_{3n}^{(-)} \{ [J_+ \beta_{12}^{(n)} G(J_z + 1/2) (2J_z + 1)^2 - \text{э.с.}] + J^2 [J_+ \beta_{102}^{(n)} G(J_z + 1/2) - \text{э.с.}] + [J_+^3 \beta_{30}^{(n)} G(J_z + 3/2) - \text{э.с.}]. \quad (3.18)$$

Такое представление удобно тем, что первые члены разложения G -функций в ряд Тейлора по степеням $(J_z + 1/2)$ в слагаемом $\Delta {}^{(2)}H_{n3,1}$ позволяют привести оператор ${}^{(2)}\tilde{H}_{n3}$ к форме

$${}^{(2)}\tilde{H}_{n3} = {}^{(2)}\tilde{H}'_{n3,1} + \Delta {}^{(2)}H_{n3,2}, \quad (3.19)$$

причем оператор ${}^{(2)}\tilde{H}'_{n3}$ по-прежнему имеет вид (3.1). Связь параметров этого оператора $\tilde{C}^{(n)}$ с параметрами $\beta^{(n)}$ будет рассмотрена в следующем разделе. Редуцированные формы ${}^{(2)}H_{n3}^{\text{red}}$ будут зависеть от величины $A_{n3}^{(-)}$. Если оператором $\Delta {}^{(2)}H_{n3,2}$ (3.18) можно пренебречь, то 8 параметров в ${}^{(2)}\tilde{H}_{n3}$ будут связаны пятью свободными параметрами $\beta^{(n)}$ из (3.5). Их можно выбрать, как и в случае полужестких молекул, так, чтобы ${}^{(2)}H_{n3}^{\text{red}}$ в базисе $|J, K\rangle$ содержал наименьшее число диагоналей, т.е. так, что будут отличны от нуля матричные элементы $\langle J, K | {}^{(2)}H_{n3}^{\text{red}} | J, K + \Delta K \rangle$ только с $\Delta K = \pm 1$. Среди слагаемых, имеющих матричные элементы с $\Delta K = \pm 1$, так же, как и в случае оператора ${}^{(1)}H_{n3}^{\text{red}}$, можно рекомендовать оставлять слагаемые, содержащие степень J_z . Таким образом, один из возможных редуцированных операторов ${}^{(2)}H_{n3}^{\text{red}}$, записанных до λ^4 , и для которого $A_{n3}^{(-)} = 0$, имеет вид

$${}^{(2)}H_{n3}^{\text{red}} = \{J_+ (2J_z + 1) \tilde{C}_{11}^{(n)} + \text{э.с.}\} + \{J_+ (2J_z + 1)^2 \tilde{C}_{12}^{(n)} - \text{э.с.}\} + J^2 \{J_+ (2J_z + 1) \tilde{C}_{112}^{(n)} + \text{э.с.}\}. \quad (3.20)$$

Если оператором $\Delta {}^{(2)}H_{n3,2}$ пренебречь нельзя (например, для $n = 2$ в молекуле H_2O), то редуцированный оператор ${}^{(2)}H_{n3}^{\text{red}}$ содержит матричные элементы с $\Delta K = \pm 1, \pm 3$ и допускает множество форм ${}^{(2)}H_{n3}^{\text{red}}$. Рассмотрим теперь преобразование до λ^6 . Исходный оператор H_{n3} (3.1), выписанный до λ^6 , согласно работе [11] содержит 18 слагаемых, а в генераторе преобразования iS_{n3} необходимо учитывать слагаемые до λ^5 ; таких слагаемых будет 12. Преобразованный оператор ${}^{(3)}H_{n3}$ сразу же можно представить в форме (3.19), т.е.

$${}^{(3)}\tilde{H}_{n3} = {}^{(3)}\tilde{H}'_{n3} + \Delta {}^{(3)}H_{n3,2}, \quad (3.21)$$

в которой ${}^{(3)}H'_{n3}$ имеет вид исходного оператора (3.1), а оператор $\Delta {}^{(3)}H_{n3,2}$ с точностью до первых членов разложения G функций имеет вид

$$\Delta {}^{(3)}H_{n3,2} = 1/2 A_{n3}^{(-)} \{[J_+ (\beta_{14}^{(n)} - \alpha^{(n)} \beta_{12}^{(n)}/4) (2J_z + 1)^6 - \text{э.с.}] + J^2 [J_+ (2J_z + 1)^4 (\beta_{122}^{(n)} - \alpha^{(n)} \beta_{102}^{(n)}/4) - \text{э.с.}] + [J_+^3 (2J_z + 3)^4 (\beta_{32}^{(n)} - \alpha^{(n)} \beta_{30}^{(n)}/4) - \text{э.с.}] + [J_+^5 (2J_z + 5) \beta_{50}^{(n)} - \text{э.с.}]\}. \quad (3.22)$$

Если оператором $\Delta {}^{(3)}H_{n3,2}$ можно пренебречь, то по-прежнему оператор $\Delta {}^{(3)}\tilde{H}_{n3}$ может быть приведен к виду ${}^{(3)}H_{n3}^{\text{red}}$, имеющему матричные элементы $\langle J, K | {}^{(3)}H_{n3}^{\text{red}} | J, K + \Delta K \rangle$ только с $\Delta K = \pm 1$. При этом очевидно, что ${}^{(3)}H_{n3}^{\text{red}}$ содержит 6 слагаемых (первые три могут быть заданы, например, формулой (3.20)). Если оператором $\Delta {}^{(3)}H_{n3,2}$ пренебречь нельзя, то редуцированный оператор ${}^{(3)}H_{n3}^{\text{red}}$ содержит слагаемые, имеющие матричные элементы с $\Delta K = \pm 1, \pm 3, \pm 5$.

4. Приложение к первой триаде молекулы H_2O

Рассмотрим приложение развитой схемы к первой триаде резонирующих колебательных состояний молекулы H_2O . Эту группу состояний образуют три колебательных состояния: (1) = (1, 0, 0), (2) = (0, 2, 0) и (3) = (0, 0, 1). Эффективный гамильтониан имеет вид матрицы

$$H = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ & H_{22} & H_{23} \\ \text{э.с.} & & H_{33} \end{bmatrix}. \quad (4.1)$$

Операторы H_{nm} ($n, m = 1, 2, 3$) заданы формулами (2.4), (2.5) и (3.1).

Генераторы преобразования S из формулы (1.5) имеют также форму матрицы

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ & S_{22} & S_{23} \\ \text{э.с.} & & S_{33} \end{bmatrix}, \quad (4.2)$$

в которой S_{nm} заданы соотношениями (1.9), (2.12) и (3.5) (для S_{nn} будет использован только главный по величине генератор). Преобразованные операторы \tilde{H}_{nm} для $n = m$ могут быть записаны в форме

$$\tilde{H}_{nn} = H_{nn} + i \sum_{m=1}^3 (S_{nm} H_{mn} - H_{nm} S_{mn}) + \dots \quad (4.3)$$

и для $m \neq n$

$$\tilde{H}_{nm} = H_{nm} + [iS, H_{nm}] + [iS, H_{nm}^{(+)}] + \{iS_{nm}, H_{nm}^{(-)}\} + \dots \quad (4.4)$$

Здесь $iS = iS_{nm}$ и $n, m = 1, 2, 3$. Таким образом, основное отличие предлагаемой схемы расчета от аналогичной схемы для полужестких молекул состоит в том, что 1) нулевое приближение H_n^0 (2.1) имеет существенно неполиномиальный вид, 2) в формуле (4.4) для операторов взаимодействия присутствует антикоммутиатор, связанный с тем, что вращательные постоянные для различных колебательных состояний существенно различны. Рассмотрим вид преобразованных (или редуцированных) операторов взаимодействия ${}^{(k)}H_{nm}^{\text{red}}$, полученных для различных порядков параметра малости λ .

Преобразование до λ^2 . Операторы ${}^{(1)}\tilde{H}_{12} = {}^{(1)}H_{12}^{\text{red}}$ и ${}^{(1)}\tilde{H}_{n3}$ ($n = 1, 2$) задаются по формулам (2.13) и (3.6) соответственно. Примерами редуцированных форм ${}^{(1)}H_{13}^{\text{red}}$ и ${}^{(1)}H_{23}^{\text{red}}$ могут быть формы (3.12) и (3.14). Диагональные редуцированные операторы имеют вид, полученный в [6] (за исключением нулевого приближения):

$$H_{nm}^{\text{red}} = H_n^{(0)} + \tilde{h}_{020}^{(n)} J^4 + \tilde{h}_{002}^{(n)} J_z^4 + \tilde{h}_{011}^{(n)} J^2 J_z^2 + J^2 (J_+^2 \tilde{h}_{110}^{(n)} + \tilde{h}_{110}^{(n)} J_-^2) + [J_+^2 (J_z + 1)^2 \tilde{h}_{101}^{(n)} + \tilde{h}_{101}^{(n)} (J_z + 1)^2 J_-^2]. \quad (4.5)$$

В этой формуле параметры $\tilde{h}^{(n)}$ связаны с параметром $\varepsilon_{21}^{(n)}$ теми же соотношениями, что и для полужестких молекул, за исключением параметра

$$\tilde{h}_{101}^{(n)} = h_{101}^{(n)} - 4 \varepsilon_{21}^{(n)} f_n(J_z). \quad (4.6)$$

Можно показать (см., например, [12]), что для изолированного колебательного состояния эффективный вращательный гамильтониан всегда сводится к трехдиагональной (в базисе вращательных функций симметричного волчка) форме. Это значит, что операторы H_{nm}^{red} в любом порядке могут быть сведены к виду H_{nm}^{red} , который в базисе вращательных волновых функций $|J, K\rangle$ имеет матричные элементы $\langle J, K | H_{nm}^{\text{red}} | J, K + \Delta K \rangle$ только с $\Delta K = 0$ или $\Delta K = \pm 2$. Делая в этом операторе формальную замену $J_z^2 \Rightarrow G + \alpha G^2/4$, операторы H_{nm}^{red} можно записать в форме

$$H_{nm}^{\text{red}} = \sum_{ij} g_{ij}^{(n)} J^2 G_n^j + \sum_{ij} u_{ij}^{(n)} J^2 [J_+^2 G_n^j (J_z + 1) + G_n^j (J_z + 1) J_-^2], \quad (4.7)$$

в которой, например, $g_{00}^{(n)} = E_n$, $g_{01}^{(n)} = A^{(n)}$, Связь параметров α , g_{ij} , u_{ij} с исходными параметрами рассмотрена в работах [9, 10]. Далее будем рассматривать только форму операторов, описывающих резонансное взаимодействие.

Преобразование до λ^4 . Оператор ${}^{(2)}H_{12}^{\text{red}}$, описывающий резонанс Ферми, имеет вид (2.14), т.е.

$${}^{(2)}H_{12}^{\text{red}} = F_0 + F_{002} J_z^2 + \tilde{F}_{020} J^2 + \{J_+^2 \Psi_2^{(2)} (J_z + 1) + \Psi_2^{(2)} (J_z + 1) J_-^2\},$$

в котором

$$\tilde{F}_{020} = F_{020} - \beta_{10}^{(1)} C_{10}^{(2)} - \beta_{10}^{(2)} C_{10}^{(1)};$$

$$\Psi_2^{(2)} (J_z + 1) = \tilde{F}_{200} + 2 \gamma_{20} A_{12}^{(-)} G (J_z + 1) - 2 \varepsilon_{21} F_{002} (J_z + 1)^2;$$

$$\tilde{F}_{200} = F_{200} - \beta_{10}^{(1)} (C_{10}^{(2)} + C_{11}^{(2)}) + \beta_{10}^{(2)} (C_{10}^{(1)} + C_{11}^{(1)}) + \{(E_2 - E_1) + 2 A_{12}^{(-)}\} \gamma_{20}. \quad (4.8)$$

«Параметр» γ_{20} выбран из условия, чтобы $\tilde{F}_{201} = 0$, где

$$\tilde{F}_{201} = F_{201} - 4 \gamma_{20} f_{12}^{(+)} - 2 [\beta_{10}^{(1)} C_{11}^{(2)} + \beta_{10}^{(2)} C_{11}^{(1)}]. \quad (4.9)$$

Операторы ${}^{(2)}H_{n3}$ представим в форме (3.19). Связь параметров C_{ijl} оператора ${}^{(2)}H'_{n3,1}$ с параметрами исходных операторов следующая:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{10}^{(n)} &= C_{10}^{(n)} + \beta_{10}^{(n)} (E_3 - E_n) - \beta_{10}^{(n')} F_0, \\ \tilde{C}_{11}^{(n)} &= C_{11}^{(n)} - \beta_{10}^{(n')} F_{002} + \beta_{10}^{(n)} (2 C - f_{n3}^{(+)} + \beta_{11}^{(n)} (E_3 - E_n), \\ \tilde{C}_{30}^{(n)} &= C_{30}^{(n)} + \varepsilon_{21} C_{10}^{(n)} + \gamma_{20} C_{10}^{(n')} + 4 \beta_{11}^{(n)} C + \beta_{30}^{(n)} (E_3 - E_n), \\ \tilde{C}_{12}^{(n)} &= C_{12}^{(n)} - 5 \varepsilon_{21}/4 C_{10}^{(n)} + [\gamma_{20} C_{10}^{(n')} - 2 \beta_{10}^{(n')} F_{002}]/8 + \beta_{11}^{(n)} (3 C - f_{n3}^{(+)} + \beta_{12}^{(n)} (E_3 - E_n) - 1/2 \beta_{10}^{(n)} A_{3n}^{(-)}, \\ \tilde{C}_{31}^{(n)} &= C_{31}^{(n)} - 3 \beta_{30}^{(n)} f_{n3}^{(+)} + 4 \beta_{12}^{(n)} C, \\ \tilde{C}_{13}^{(n)} &= C_{13}^{(n)} - \beta_{12}^{(n)} f_{n3}^{(+)} - 1/2 \beta_{11}^{(n)} A_{3n}^{(-)}, \\ \tilde{C}_{102}^{(n)} &= C_{102}^{(n)} - \beta_{10}^{(n')} F_{020} + \varepsilon_{21} C_{10}^{(n)} + \beta_{102}^{(n)} (E_3 - E_n) + 4 \beta_{11}^{(n)} C, \\ \tilde{C}_{112}^{(n)} &= C_{112}^{(n)} + \beta_{102}^{(n)} (2 C - f_{n3}^{(+)}). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Здесь n' , $n = 1, 2$ и $n' \neq n$. Возможные редуцированные формы операторов ${}^{(2)}H_{n3}^{\text{red}}$ рассмотрены в предыдущем разделе. Для операторов ${}^{(2)}H_{23}^{\text{red}}$ появляются слагаемые с $\Delta K = \pm 3$. В редуцированном до λ^6 гамильтониане H^{red} в Ферми-блоках согласно разделу 3 появляются слагаемые, имеющие в базисе $|J, K\rangle$ матричные элементы с $\Delta K = \pm 4$, в блоках H_{23}^{red} – слагаемые, имеющие матричные элементы с $\Delta K = \pm 3, \pm 5$. Необходимо отметить, что над оператором H может быть проведено дополнительное, чисто колебательное преобразование, позволяющее устранить дополнительно один параметр из блока H_{12}^{red} [4].

5. Заключение

Таким образом, в настоящей статье показано, что редуцированные формы операторов взаимодействия H_{nm}^{red} ($n \neq m$) зависят от кратности возбуждения в состояниях (n) и (m) колебательного квантового числа ν_2 , связанного с колебанием большой амплитуды. Большое отличие в степени возбуждения этого числа в состояниях (n) и (m) приводит к тому, что операторы H_{nm}^{red} в базисе вращательных волновых функций $|J, K\rangle$ имеют матричные элементы $\langle J, K | H_{nm}^{\text{red}} | J, K + \Delta K \rangle$ с $\Delta K = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ для блоков, описывающих Ферми-взаимодействие, и матричные элементы с $\Delta K = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ для блоков, описывающих взаимодействие типа Кориолиса. Результаты применения конкретных моделей эффективного гамильтониана для описания экспериментальных данных молекулы воды представлены в следующей работе.

Работа поддержана Международным фондом научных исследований, грант NY300.

1. Starikov V.I., Machancheev B.N., Tyuterev V.I.G. // J. Phys. Lett. 1984. V. 45. L. 11–15.
2. Starikov V.I., Tyuterev V.I.G. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 95. P. 288–296.

3. Стариков В. И., Тютерев Вл. Г. // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. № 1. С. 75–79.
4. Перевалов В. И., Тютерев Вл. Г. // Известия вузов. Физика. 1982. № 2. С. 108–112.
5. Perevalov V. I., Tyuterev V. I. G. // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 96. P. 56–76.
6. Watson J. K. G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1935–1949.
7. Flaud J. M., Samu-Peyret C. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 51. P. 142–150.
8. Перевалов В. И., Тютерев Вл. Г. // Центробежное искажение в молекулах при наличии случайных резонансов. Томск, 1979. 60 с. (Препринт/ИОА СО АН СССР, № 30).
9. Tyuterev V. I. G. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 97–129.
10. Starikov V. I., Tashkun S. A., Tyuterev V. I. G. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 151. P. 130–147.
11. Перевалов В. И., Тютерев Вл. Г. // Оптика и спектроскопия. 1982. Т. 52. № 4. С. 644–650.
12. Тютерев Вл. Г., Стариков В. И., Толмачев В. И. // ДАН СССР. 1987. Т. 297. С. 345–349.
13. Стариков В. И., Михайленко С. Н. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. С. 576–583.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
г. Томск

Поступила в редакцию
15 сентября 1995 г.

V. I. Starikov. Reduction of the Centrifugal Distortion Hamiltonian of Nonrigid H₂O-type Molecules in the Case of Accidental Resonance.

The influence of large amplitude motion on the reduced forms of the interacting operators in nonrigid H₂O-type molecules is discussed. It is shown that the forms of these operators strongly depend on the excitation of bending vibrational quantum number ν_2 . Some new forms for the Fermi-type and Coriolis-type operators for H₂O molecule are proposed.