

СПЕКТРОСКОПИЯ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ

УДК 539.145.194

О.Л. Петрунина, Р.Н. Толченов, О.Н. Улеников

НЕОДНОЗНАЧНОСТИ В ТОРСИОННО-ВРАЩАТЕЛЬНОМ ГАМИЛЬТониАНЕ  
МОЛЕКУЛЫ ТИПА CH<sub>3</sub>-ХН

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 16.04.99 г.

Принята к печати 5.05.99 г.

Для молекулы CH<sub>3</sub>-ХН, содержащей движение типа торсионного колебания, рассмотрена проблема неоднозначности, возникающая при построении эффективного торсионно-вращательного гамильтониана. На основе анализа, предложенного в [5], определены параметры неоднозначности и приведена редукция эффективного гамильтониана.

1. Введение

В течение многих лет внутренние вращения в молекулах представляли интерес для молекулярной спектроскопии [1, 2]. Различные аспекты этой проблемы, такие как вид гамильтониана и волновых функций, разные приближения и методы решения уравнения Шредингера, свойства потенциальных функций и решений уравнения Шредингера, вопросы симметричных свойств и так далее, анализировались и детально обсуждались в спектроскопической литературе. Но вплоть до настоящего момента одна, как минимум, проблема не исследована до конца, а именно проблема неоднозначностей в торсионно-вращательном гамильтониане. Аналогичная ситуация для нормальных молекул, ставшая причиной многочисленных затруднений, обсуждалась, например, в [1-5]. Интересно рассмотреть также проблему неоднозначностей применительно к молекулам с внутренним вращением.

Аналогичные ситуации часто встречались при изучении нормальных жестких молекул до опубликования серии статей Уотсона [6-8], в которых проблема неоднозначностей анализировалась для асимметричных молекул.

Для лучшего понимания последующих оценок в Приложениях А и Б представлены некоторые примечания, касающиеся проблем:

- а) получения точного колебательно-вращательного гамильтониана молекулы;
- б) построения эффективного оператора.

2. Эффективный торсионно-вращательный гамильтониан

Как показано в Приложении Б, эффективный оператор (в нашем случае – эффективный торсионно-вращательный оператор) может быть получен различными способами. Тем не менее все возможные эффективные операторы оказываются связанными унитарными преобразованиями, а именно:

$$\tilde{H}^{ef} = P^+ H^{ef} P, \tag{1}$$

где

$$P^+ P = P P^+ = 1. \tag{2}$$

Здесь операторы  $\tilde{H}^{ef}, H^{ef}, P$  зависят от вращательных  $\theta, \varphi, \chi$  и торсионной  $\rho$  переменных.

Тогда структуру энергетических торсионно-вращательных уровней можно определить с любым эффективным оператором  $H^{ef}$ , причем каждый из этих эффективных гамильтонианов может быть получен способом, указанным в приложении Б. Но, с другой стороны, эффективный гамильтониан можно построить, основываясь только на знании симметричных свойств молекулы (для молекулы типа CH<sub>3</sub>-ХН (группа симметрии G<sub>6</sub>) таблица характеров, свойства вращательных  $\theta, \varphi, \chi$  и торсионной  $\rho$  переменных представлены в табл. 1, 2).

Таблица 1

Таблица характеров группы симметрии G<sub>6</sub> = C<sub>3v</sub>

Симметрия	E	2C <sub>3</sub> (132) (123)	3σ <sub>v</sub> (13)* (12)* (23)*	Оператор	Колебательные функции
A <sub>1</sub>	1	1	1	J <sub>v</sub> , cos(3n ρ)	v <sub>i</sub> ⟩
A <sub>2</sub>	1	1	-1	J <sub>v</sub> , J <sub>z</sub> , J <sub>ρ</sub> sin(3n ρ)	v <sub>j</sub> ⟩
E	2	-1	0	-	-

Таблица 2

Преобразования вращательных и торсионных переменных в G<sub>6</sub>

Операция симметрии	χ	θ	φ	ρ
(123)	χ	θ	φ	ρ + 2π/3
(23)*	π - χ	π - θ	π + φ	-ρ

Тогда эффективный гамильтониан может быть записан в следующем виде (для изолированного колебательно-го состояния):

$$H_v = \sum_{pqrs} \sum_C \chi_{pqrs}^nC \{f_{nC}(\rho), J_\rho^s\} + (J_x^p J_y^q J_z^r + J_x^r J_y^q J_z^p), \tag{3}$$

Разрешенные по симметрии параметры  $X_{pqrs}^{nC}$  ( $p + q + r + s = 2$ ) эффективного гамильтониана  $H_2$

$X_{pqrs}^{nC}$						$X^l$
$P$	$Q$	$R$	$S$	$C$	$n = 1, 2, 3$	$l$
2	0	0	0	$A_1$	$n$	$2n$
0	2	0	0	$A_1$	$n$	$2n$
0	0	2	0	$A_1$	$n$	$2n$
1	0	1	0	$A_1$	$n$	$2n$
1	0	0	1	$A_1$	$n$	$2n$
0	0	1	1	$A_1$	$n$	$2n$
0	0	0	2	$A_1$	$n$	$2n$
1	1	0	0	$A_2$	$n$	$2n$
0	1	1	0	$A_2$	$n$	$2n$
0	1	0	1	$A_2$	$n$	$2n$
$P$	$Q$	$R$	$S$	$C$	$n^* = 0, 1, 2$	$l^* = 4$
					$n^* > = 3$	$l^* = 2n^*$
4	0	0	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	4	0	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	0	4	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	0	0	4	$A_1$	$n^*$	$l^*$
2	2	0	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
2	0	2	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
2	0	0	2	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	2	2	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	2	0	2	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	0	2	2	$A_1$	$n^*$	$l^*$
3	0	1	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
3	0	0	1	$A_1$	$n^*$	$l^*$
1	0	3	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	0	3	1	$A_1$	$n^*$	$l^*$
1	0	0	3	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	0	1	3	$A_1$	$n^*$	$l^*$
2	0	1	1	$A_1$	$n^*$	$l^*$
1	2	1	0	$A_1$	$n^*$	$l^*$
1	2	0	1	$A_1$	$n^*$	$l^*$
0	2	1	1	$A_1$	$n^*$	$l^*$
1	0	2	1	$A_1$	$n^*$	$l^*$
1	0	1	2	$A_1$	$n^*$	$l^*$
3	1	0	0	$A_2$	$n^*$	$l^*$
1	3	0	0	$A_2$	$n^*$	$l^*$
0	3	1	0	$A_2$	$n^*$	$l^*$
0	3	0	1	$A_2$	$n^*$	$l^*$
0	1	3	0	$A_2$	$n^*$	$l^*$
0	1	0	3	$A_2$	$n^*$	$l^*$
2	1	1	0	$A_2$	$n^*$	$l^*$
2	1	0	1	$A_2$	$n^*$	$l^*$
1	1	2	0	$A_2$	$n^*$	$l^*$
0	1	2	1	$A_2$	$n^*$	$l^*$
0	1	1	2	$A_2$	$n^*$	$l^*$
1	1	0	2	$A_2$	$n^*$	$l^*$
1	1	1	1	$A_2$	$n^*$	$l^*$

где  $X_{pqrs}^{nC}$  – параметры, которые, с одной стороны, могут быть получены из анализа экспериментальных данных, а с другой – записаны в аналитической форме в виде функций фундаментальных характеристик молекулы согласно Приложениям А и Б;  $J_x, J_y, J_z$  – компоненты полного углового момента;

$$J_\rho = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \rho}; f_{nA_1} = \cos 3n \rho; f_{nA_2} = \sin 3n \rho,$$

где  $i$  – мнимая единица;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $n$  – натуральное число;  $A$  – симметрия.

Проанализировав построение эффективного гамильтониана  $H_{(v)}$  с помощью формул Приложений А, Б, можно показать, что параметры  $X_{pqrs}^{nC}$  должны быть величинами различного порядка малости. Действительно, предположим, что  $\lambda$  – параметр Борна–Оппенгеймера:  $\lambda \approx \sqrt{m_e/M}$  или  $\lambda \approx \sqrt{B_\alpha/\omega}$ , где  $m_e$  – масса электрона;  $M$  – средняя масса ядер молекулы;  $B_\alpha$  – среднее значение вращательной постоянной;  $\omega$  – средняя гармоническая частота колебаний. Тогда, согласно формулам Приложения А, оказывается, что параметры  $X_{pqrs}^{nC}$  ( $p + q + r + s = k$ ) должны быть порядка  $\lambda^m$  по сравнению с параметрами  $X_{pqrs}^{0C}$  ( $\tilde{p} + \tilde{q} + \tilde{r} + \tilde{s} = 1$ ), здесь  $m = k/1$ .

В тех оценках полагалось, что «главные» параметры  $X_{0002}^{0C}$  (соответственно параметр  $F$  в обычных обозначениях),  $X_{2000}^{0C}$ ,  $X_{0200}^{0C}$ ,  $X_{0020}^{0C}$  (соответственно вращательные параметры  $A, B, C$ ) – величины одного порядка малости.

В общем случае эффективный оператор  $H_{(v)}$  должен удовлетворять ряду требований, а именно [5]:

1) он должен быть эрмитовым, т.е.

$$H_{(n)}^\dagger = H_{(n)} \quad (4)$$

или

$$\sum_{pqrs} \sum_{nC} (X_{pqrs}^{nC})^* \sum_{pqrsnC} X_{pqrsnC}^{nC} \{f_{nC}(\rho), J_\rho^s\} + (J_x^p J_y^q J_z^r + J_x^r J_y^q J_z^p) = \sum_{pqrs} \sum_{nC} X_{pqrs}^{nC} \{f_{nC}(\rho), J_\rho^s\} + (J_x^p J_y^q J_z^r + J_x^r J_y^q J_z^p). \quad (5)$$

В уравнении (5) учтено, что  $J_x, J_y, J_z, J_\rho, f_{nC}(\rho)$  – эрмитовы и каждый из  $J_x, J_y, J_z$  коммутирует с  $J_\rho$  и  $f_{nC}$ . Из уравнения (5) следует, что параметры  $X_{pqrs}^{nC}$  должны быть вещественными;

2)  $H_{(v)}$  должен преобразовываться по полносимметричному представлению  $A_1$  при операциях симметрии из группы  $G_6$ , т.е.  $X_{pqrs}^{nA_1} \neq 0$  только для четных значений сумм  $(p + r + s)$  и  $X_{pqrs}^{nA_2} \neq 0$  для нечетных  $(p + r + s)$ ;

3) гамильтониан  $H_{(v)}$  должен быть инвариантен относительно инверсии времени:

$$\sum_{pqrsnC} X_{pqrs}^{nC} \{f_{nC}(\rho), J_\rho^s\} + (J_x^p J_y^q J_z^r + J_x^r J_y^q J_z^p) = (-1)^{p+q+r+s} \sum_{pqrsnC} X_{pqrs}^{nC} \{f_{nC}(\rho), J_\rho^s\} + (J_x^p J_y^q J_z^r + J_x^r J_y^q J_z^p), \quad (6)$$

т.е. параметры  $X_{pqrs}^{nA_1}$ ,  $X_{pqrs}^{nA_2}$  не равны нулю только для нечетных значений сумм  $(p + r + s)$ . Самые большие параметры  $X_{pqrs}^{nC}$  представлены в табл. 3. Соответствующие порядки величин  $\lambda^m$  параметров также представлены в этой таблице.

Порядки параметров  $X_{pqrs}^{nC}$  оценивали, используя гамильтониан (А.1) из Приложения А, из общих формул для эффективного гамильтониана (см. Приложение Б). В этом случае эффективный гамильтониан может быть записан в виде

$$H^{ef} = \lambda^0 H_0 + \lambda^2 H_2 + \lambda^4 H_4 + \dots,$$

где  $H_n$  – оператор порядка малости  $\lambda^n$  по отношению к нулевому порядку оператора  $H_0$ .

### 3. Неоднозначности в торсионно-вращательном гамильтониане

Рассмотрим наиболее детально унитарное преобразование эффективного оператора (1). Очевидно, что при произвольном унитарном преобразовании форма оператора  $H^{ef}$  не

изменяется, т.е.  $H^{ef}$  и  $\tilde{H}^{ef}$  должны иметь одинаковую структуру (3), но значения параметров  $X_{pqrs}^{nC}$  и  $\tilde{X}_{pqrs}^{nC}$  различные. В этой ситуации важно иметь ответы на следующие вопросы:

а) набор каких параметров, полученных из анализа

спектра ( $X_{pqrs}^{nC}$  и  $\tilde{X}_{pqrs}^{nC}$ ), нужно использовать при определении реальных фундаментальных характеристик молекулы?

б) какие и сколько параметров являются независимыми?

Чтобы ответить на данные вопросы, примем во внимание, что унитарный оператор  $P$  в (1) зависит от тех же

операторов, что и  $H^{ef}$  и  $\tilde{H}^{ef}$ . Более того:

а) оператор  $P$ , поскольку он по определению является унитарным, может быть представлен в экспоненциальной форме

$$P = \exp(iS), \quad (7)$$

где  $S = S^+$  – эрмитов оператор;

б) так как гамильтониан  $H^{ef}$  в (1) представляет собой набор операторов различных порядков малости, то разумно полагать, что оператор  $S$  в уравнении (7) также является разложением на операторы, различные по малости:

$$S = \sum_l S_l; \quad (8)$$

в) в общем случае любой из операторов  $S_l$  может быть записан в виде

$$S_l = \sum_{pqrsnC} \sum^{(l)} S_{pqrs}^{nC} \{f_{nC}(\rho), J_{\rho}^{s,s}\} + (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p); \quad (9)$$

г) операторы  $S_l$  должны преобразовываться по неприводимому представлению  $A_1$  группы симметрии молекулы и должны менять знак при инверсии времени. Последнее означает, что параметры  $S_{pqrs}^{nC}$  должны быть вещественными и отличными от нуля для нечетных значений суммы  $(p + q + r + s)$ . Более того,  $S_{pqrs}^{nA_1} = 0$  для нечетных значений суммы  $(p + r + s)$  и  $S_{pqrs}^{nA_2} = 0$  для четных  $(p + r + s)$ . Ненулевые параметры  $S_{pqrs}^{nC}$ , удовлетворяющие данным условиям, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Разрешенные по симметрии параметры неоднозначности  $S_{pqrs}^{nC}$  ( $p + q + r + s = 1, 3$ )

$P$	$Q$	$R$	$S$	$n$	$C$
0	1	0	0	$n$	$A_1$
1	0	0	0	$n$	$A_2$
0	0	1	0	$n$	$A_2$
0	0	0	1	$n$	$A_2$
2	1	0	0	$n$	$A_1$
0	1	2	0	$n$	$A_1$
0	1	0	2	$n$	$A_1$
0	3	0	0	$n$	$A_1$
1	1	1	0	$n$	$A_1$
1	1	0	1	$n$	$A_1$
0	1	1	1	$n$	$A_1$
3	0	0	0	$n$	$A_2$
0	0	3	0	$n$	$A_2$
0	0	0	3	$n$	$A_2$
2	0	1	0	$n$	$A_2$
2	0	0	1	$n$	$A_2$
0	0	2	1	$n$	$A_2$
1	0	2	1	$n$	$A_2$
0	0	1	2	$n$	$A_2$
1	0	0	2	$n$	$A_2$
1	0	1	1	$n$	$A_2$
1	2	0	0	$n$	$A_2$
0	2	1	0	$n$	$A_2$
0	2	0	1	$n$	$A_2$

Предположим, что (как обычно считается в колебательно-вращательной теории) оператор  $\exp(iS)$  в уравнении (7) осуществляет малое преобразование исходного гамильтониана  $H^{ef}$  (т.е. суммирование в (8) для  $l \geq 1$ ). В этом случае экспоненциальный оператор  $\exp(iS)$  может быть представлен в виде разложения в ряд

$$\exp(iS) = 1 + \sum_l iS_l + \frac{1}{2!} (\sum_l iS_l)^2 + \dots \quad (10)$$

и преобразованный эффективный гамильтониан будет получен в следующей форме:

$$\begin{aligned} \tilde{H}^{ef} &= \tilde{H}_0^{ef} + \tilde{H}_1^{ef} + \dots = \\ &= \sum_{pqrsnC} \tilde{X}_{pqrs}^{nC} \{f_{nC}(\rho), J_{\rho}^s\} + (J_x^p J_y^q J_z^r + J_z^r J_y^q J_x^p) = \\ &H^{ef} + \sum_l [iS_l, H^{ef}] + \frac{1}{2!} \sum_{ml} [iS_m, [iS_l, H^{ef}]] + \dots \end{aligned} \quad (11)$$

Правая часть уравнения (11) представляет собой сумму тех же операторов, от которых зависит левая, т.е. параметры

$\tilde{X}_{pqrs}^{nC}$  преобразованного эффективного гамильтониана

являются функциями не только параметров  $\tilde{X}_{pqrs}^{nC}$  исходного эффективного оператора, но и переменных  $S_{pqrs}^{nC}$ , входящих в выражение (8). Это означает, что не все параметры  $X_{pqrs}^{nC}$  эффективного гамильтониана являются независимыми. Зависимость между параметрами можно исключить соответствующим выбором значений  $S_{pqrs}^{nC}$ . Вместе с

тем изучение зависимости параметров  $\tilde{X}_{pqrs}^{nC}$  от  $X_{pqrs}^{nC}$ ,  $S_{pqrs}^{nC}$  способствует лучшему пониманию и объяснению некоторых расхождений в результатах теоретического анализа различных экспериментальных данных.

Рассмотрим уравнение (11) более подробно. Видно, что с помощью данных табл. 3, 4 нулевое приближение дает следующие результаты:

$$\tilde{H}_0 = H_0 \text{ или } \tilde{X}_{pqrs}^{0A_1} = X_{pqrs}^{0A_1} \quad (12)$$

для комбинаций индексов  $p, q, r, s$ : 2000, 0200, 0020, 0002, 1001, 0011, 1010.

Мы не рассматривали выражения, которые относятся к вкладу во вращательную потенциальную функцию, потому что не было проблем с неоднозначностью потенциальной функции.

Следующее приближение в уравнении (1) дает

$$\tilde{H}_2 = H_2 + [iS_2, H_0]. \quad (13)$$

С появлением оператора порядка малости  $\lambda^1$  в эффективном гамильтониане мы пренебрегли вкладом оператора первого порядка  $S_1$  в уравнении (8). Иначе говоря, оператор  $S_1 = S_{0100}^{0A_1} J_y$  может быть включен в  $S$  из уравнения (8). Однако это может привести только к малым поправкам в параметрах  $X_{pqrs}^{0A_1}$ .

В этом случае, как видно из табл. 3, разрешенными по симметрии будут 7 параметров типа  $X_{pqrs}^{1A_1}$  и три параметра типа  $X_{pqrs}^{1A_2}$  (в обоих случаях  $p + q + r + s = 2$ ). В то же время, согласно табл. 4, в уравнении (3) разрешенными будут 4 параметра типа  $S_2$ , а именно:  $(2)S_{0100}^{1A_1}$ ,  $(2)S_{1000}^{1A_2}$ ,  $(2)S_{0010}^{1A_2}$ ,  $(2)S_{0001}^{1A_2}$ ,

т.е. 10 разрешенных по симметрии спектроскопических параметров типа  $X_{pqrs}^{1C}$  ( $p + q + r + s = 2$ ) взаимосвязаны 4 дополнительными соотношениями и, как следствие, только 6 из десяти параметров  $X_{pqrs}^{1C}$  ( $p + q + r + s = 2$ ) можно рассматривать как независимые и установимые из анализа экспериментальных данных.

Анализ уравнения (13) на основе данных из табл. 3, 4 дает соотношения между параметрами  $\tilde{X}_{pqrs}^{1C}$  ( $p + q + r + s = 2$ ), которые представлены в табл. 5 в следующей форме:

$$(\tilde{X}_{pqrs}^{1C} - X_{pqrs}^{1C})/\hbar = \Delta_{pqrs} = \alpha_1^{(2)} S_{1000} + \alpha_2^{(2)} S_{0100} + \alpha_3^{(2)} S_{0010} + \alpha_4^{(2)} S_{0001}. \quad (14)$$

Как видно из табл. 5, параметр  $X_{0200}^{1A_1}$ , т.е. разность  $(F_v - C_2)$  в обычных обозначениях (см. соотношения между обозначениями в представленной работе и ссылках в табл. 6), при унитарном преобразовании (1) остается неизменным. В то же время любой из остальных 9 параметров может быть изменен.

Таблица 5

Соотношения между параметрами  $\tilde{X}_{pqrs}^{1C}$  и  $X_{pqrs}^{1C}$  ( $p + q + r + s = 2$ )

эффективных гамильтонианов  $\tilde{H}_2$  и  $H_2$

$C_{pqrs}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
$A_12000$	$-12X_{1001}$	$4X_{1010}$	—	—
$A_10200$	—	—	—	—
$A_10020$	—	$-4X_{1010}$	$-12X_{0011}$	—
$A_10002$	—	—	—	$-24X_{0002}$
$A_11010$	$-12X_{0011}$	$8(X_{0020} - X_{2000})$	$-12X_{1001}$	—
$A_11001$	$-24X_{0002}$	$4X_{0011}$	—	$-12X_{1001}$
$A_10011$	—	$-4X_{1001}$	$-24X_{0002}$	$-12X_{0011}$
$A_11100$	$-4X_{1010}$	$12X_{1001}$	$8(X_{2000} - X_{0200})$	—
$A_10110$	$8(X_{0200} - X_{0020})$	$12X_{0011}$	$4X_{1010}$	—
$A_10101$	$-4X_{0011}$	$24X_{0002}$	$4X_{1001}$	—

Примечание. Для краткости  $X_{pqrs} \equiv X_{pqrs}^{0A_1}$ .

Данные табл. 5 позволяют:

а) выбрать 6 из 10 параметров  $X_{pqrs}^{1C}$ , которые следует использовать как независимые переменные при исследовании экспериментальных данных. Оставшиеся 4 параметра можно определить, положив в уравнении (4) параметры  $\tilde{X}_{0101}^{1A_2}$ ,  $\tilde{X}_{0110}^{1A_2}$ ,

$\tilde{X}_{1100}^{1A_2}$ ,  $\tilde{X}_{1100}^{1A_2}$  равными нулю. В то же время если предположить, что параметры  $X_{pqrs}^{1C}$  в уравнении (14) – величины, полученные из фундаментальных характеристик торсионно-колебательно-вращательного гамильтониана (A.1) на основе формул Приложений А, Б, тогда можно определить единственно верные соотношения между параметрами, полученными из анализа и фундаментальных характеристик;

б) установить соотношения между наборами параметров, полученными при анализе одних и тех же экспериментальных данных. В последнем случае можно записать следующие соотношения (используются зависимости между параметрами табл. 6):

$$\tilde{F}_v - \tilde{C}_2 = F_v - C_2, \quad (15)$$

Соотношения между параметрами  $X_{pqrs}^{nC}$  в данной работе и литературе

$NC_{pqrs}$	Параметры, используемые в литературе
0A10002	$F/4$
0A10011	$\rho/4$
0A10020	$A/4$
0A12000	$B/4$
0A10200	$C/4$
0A11010	$D_{ab}/2$
0A10004	$K_4/4$
1A10002	$-K_7/2$
0A10013	$K_3/4$
1A10011	$-K_6/2$
0A10022	$(G_v + K_2)/4$
0A10202	$(G_v - 2C_1)/4$
0A12002	$(G_v + 2C_1)/4$
0A11012	$\Delta_{ab}/2$
1A20110	$D_{ac}/2$
1A12000	$-(F_v + C_2)/4$
1A10200	$-(F_v - C_2)/4$
1A10020	$-(F_v + K_3)/4$
1A11010	$-D_{ab}/2$
0A10031	$(K_1 + L_v)/4$
0A10211	$(L_v - 2C_4)/4$
0A12011	$(L_v + 2C_4)/4$
0A11021	$\delta_{ab}/2$
0A14000	$(-\Delta_j - 2\delta_j - \delta_{jk})/4$
0A10400	$(-\Delta_j + 2\delta_j - \delta_{jk})/4$
0A10040	$(-\Delta_j - \Delta_k - \Delta_{jk})/4$
0A12200	$(-\Delta_j + \delta_{jk})/2$
0A12020	$(-\Delta_j - 0,5\Delta_{jk} - \delta_k - \delta_j)/2$
0A10220	$(-\Delta_j - 0,5\Delta_{jk} + \delta_k + \delta_j)/2$
0A11210	$(D_{abj} - 2D_{abjk})/2$
0A13010	$(D_{abj} + 2D_{abjk})/2$
0A11030	$(D_{abk} + D_{abj})/2$
1A21030	$D_{ba}/2$

Примечание. Через  $D_{abjk}$  обозначены параметры при  $[(J_x J_x + J_y J_y)_{x^2} - J_y^2]_+$ , а через  $(-\delta_{jk})$  – параметр при  $(J_b^2 - J_c^2)^2$ , т.е. вклад равен  $[-\delta_{jk}(J_b^2 - J_c^2)^2]$ .

т.е. разность  $(F_v - C_2)$  должна быть инвариантной в любом из наборов, полученных из анализа одних и тех же экспериментальных данных:

$$\frac{2\rho}{F} (\tilde{X}_{1001}^{1A_1} - X_{1001}^{1A_1}) + \frac{\tilde{d}_{ab} - d_{ab}}{2} + \frac{\tilde{F}_v - F_v + \tilde{C}_2 - C_2}{4D_{ab}} [B - A + \rho^2/4F] = 0; \quad (16)$$

$$\frac{2D_{ab}}{F} (\tilde{X}_{1001}^{1A_1} - X_{1001}^{1A_1}) + \rho(\tilde{F}_v - F_v + \tilde{C}_2 - C_2)/4F + (B - C)(2\tilde{F}_v - 2F_v + \tilde{C}_2 - C_2 + \tilde{k}_5 - k_5)/\rho + 3(\tilde{D}_{bc} - D_{bc}) = 0; \quad (17)$$

$$[(2F/\rho) - (\rho/2F)](\tilde{F}_v - F_v + \tilde{k}_5 - k_5) + 2F(\tilde{F}_v - F_v + \tilde{C}_2 - C_2)/\rho - 2(\tilde{k}_6 - k_6) = 0; \quad (18)$$

$$\frac{2(C-A)}{F}(\tilde{X}_{1001}^{1A_1} - X_{1001}^{1A_1}) + \left(\frac{C-A}{F} + 9\right) \frac{\rho}{D_{ab}} \frac{\tilde{F}_v - F_v + \tilde{C}_2 - C_2}{4} +$$

$$+ 3(\tilde{D}_{ac} - D_{ac}) - \frac{D_{ab}}{\rho}(2\tilde{F}_v + \tilde{C}_2 + \tilde{k}_5 - 2F_v - C_2 - k_5) = 0; \quad (19)$$

$$\left(\frac{18F}{D_{ab}} - \frac{\rho^2}{2FD_{ab}}\right)(\tilde{F}_v - \Phi_v + \tilde{C}_2 - C_2) +$$

$$+ 24(\tilde{X}_{0101}^{1A_1} - X_{0101}^{1A_1}) - \frac{4\rho}{F}(\tilde{X}_{0101}^{1A_1} - X_{0101}^{1A_1}) = 0. \quad (20)$$

Аналогичный подход к следующему приближению в уравнении (11) позволяет проанализировать центробежные искажения  $X_{pqrs}^{0C}$  ( $p + q + r + s = 4$ ). В этом случае, как видно из табл. 3, 4, 20 параметров неоднозначности  $(4)S_{pqrs}^{0C}$  ( $p + q + r + s = 3$ )  $(7^{(4)}S_{pqrs}^{0A_1}$  и  $13^{(4)}S_{pqrs}^{0A_2}$ ) могут исключить 20 из 35 параметров  $X_{pqrs}^{0C}$  ( $p + q + r + s = 4$ ), т.е. только 15 параметров  $X_{pqrs}^{0C}$  можно рассматривать как независимые и использовать при анализе экспериментальных данных.

Таблица 7

Соотношения между параметрами  $\tilde{X}_{pqrs}^{nC}$  и  $X_{pqrs}^{nC}$  ( $p + q + r + s = 4$ ) эффективных гамильтонианов  $\tilde{H}_4$  и  $H_4$

$\Delta X_{004} = 0$
$\Delta X_{102} = 24S_{111}X_{002}$
$\Delta X_{200} = -6S_{111}X_{100}$
$\Delta X_{004} = 4S_{012}X_{101}$
$\Delta X^{022} = 8S^{111}X^{002} - 8S^{111}X^{101} + 12S^{030}X^{101}$
$\Delta X^{040} = 0$
$\Delta X^{103} = -8S^{012}X^{002} + 4S^{111}X^{101} + 8S^{012}X^{200}$
$\Delta X^{121} = -24S^{030}X^{002} + 16S^{210}X^{002} + 16S^{012}X^{020}\Delta X^{103} - 16S^{210}X^{020} - 16S^{012}X^{200} + 24S^{030}X^{200}$
$\Delta X^{202} = 8S^{111}(X^{002} - X^{002}) + 4(-S^{012} + S^{210})X^{101}$
$\Delta X^{220} = 8S^{111}(X^{002} - X^{200}) - 12S^{030}X^{101} + 8S^{210}X^{101}$
$\Delta X^{301} = 8S^{210}(X^{200} - X^{002}) - 4S^{111}X^{101}$
$\Delta X^{400} = -4S^{210}X^{101}$
$\Delta X_{001}^{003} = 4S_{001}^{011}X_{101}^{100} + 4S_{001}^{012}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{001}^{021} = -4S_{001}^{011}X_{101}^{100} + 8S_{001}^{110}(X_{002}^{002} - X_{002}^{020}) + 4S_{001}^{111}X_{001}^{001} - 8S_{001}^{012}X_{001}^{100} + 12S_{001}^{030}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{001}^{102} = 4S_{001}^{110}X_{010}^{100} + 8S_{001}^{011}(X_{001}^{200} - X_{002}^{002}) - 4S_{001}^{012}X_{001}^{001} + 4S_{001}^{111}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{001}^{120} = 4S_{001}^{110}X_{101}^{100} + 8S_{001}^{011}(X_{001}^{020} - X_{002}^{002}) - 12S_{001}^{030}X_{001}^{001} - 8S_{001}^{210}X_{001}^{001} - 4S_{001}^{111}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{001}^{201} = -4S_{001}^{011}X_{101}^{100} + 8S_{001}^{110}(X_{001}^{200} - X_{002}^{002}) - 4S_{001}^{111}X_{001}^{001} + 4S_{001}^{210}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{001}^{300} = -4S_{001}^{110}X_{101}^{100} - 4S_{001}^{210}X_{001}^{001}$
$\Delta X_{002}^{002} = 4S_{002}^{010}X_{001}^{100} + 4S_{002}^{011}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{002}^{020} = 4S_{001}^{110}X_{001}^{001} - 4S_{001}^{011}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{002}^{101} = -4S_{001}^{011}X_{001}^{001} + 8S_{002}^{010}(X_{001}^{200} - X_{002}^{002}) + 4S_{001}^{110}X_{001}^{001} + 4S_{001}^{111}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{002}^{200} = -4S_{002}^{010}X_{001}^{100} - 4S_{001}^{011}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{003}^{003} = 4S_{002}^{010}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{003}^{100} = -4S_{002}^{010}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{100}^{002} = 4S_{100}^{010}X_{101}^{100} + 12S_{110}^{001}X_{001}^{001}$
$\Delta X_{100}^{020} = 0$
$\Delta X_{100}^{200} = -4S_{100}^{010}X_{101}^{100} + 12S_{110}^{100}X_{001}^{001}$
$\Delta X_{101}^{001} = 24S_{110}^{001}X_{002}^{002} + 12S_{111}^{001}X_{001}^{001} + 4S_{100}^{001}X_{001}^{100}$
$\Delta X_{101}^{100} = 24S_{110}^{100}X_{002}^{002} - 4S_{100}^{001}X_{001}^{001} + 12S_{111}^{100}X_{001}^{001}$
$\Delta X_{110}^{011} = 12S_{001}^{011}X_{100}^{001} + 8S_{110}^{001}(X_{002}^{002} - X_{002}^{020}) - 4S_{110}^{001} - 12S_{100}^{001}X_{001}^{001}$
$\Delta X_{110}^{110} = 12S_{001}^{011}X_{100}^{001} + 8S_{110}^{001}(X_{002}^{020} - X_{002}^{002}) + 4S_{110}^{001} - 12S_{100}^{001}X_{001}^{001}$
$\Delta X_{111}^{010} = 24S_{002}^{010}X_{100}^{001} - 24S_{100}^{001}X_{002}^{002} + 4S_{110}^{001}X_{001}^{001} - 4S_{110}^{001}X_{001}^{100}$

Здесь  $\Delta X_{nC_s}^{pqr} = \tilde{X}_{nC_s}^{pqr} - X_{nC_s}^{pqr}$ .

В табл. 7 представлены соотношения между параметрами преобразованного и исходного эффективных торсионно-вращательных гамильтонианов 4-го порядка как функции параметров неоднозначности  $(4)S_{pqrs}^{0C}$  ( $p + q + r + s = 3$ ).

#### Приложение А

Можно показать, что главная часть торсионно-вращательного гамильтониана (зависящая от операторов  $J_x, J_y, J_z, J_\rho$ ) молекулы с движением большой амплитуды может быть записана в следующей форме:

$$H = \frac{1}{2} \sum_I P_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \mu_{ij}(q_\lambda, \rho)(J_i - G_i)(J_j - G_j) + V(q_\lambda, \rho), \quad (A.1)$$

где  $i, j = x, y, z, \rho$ ;  $G_i = \sum_{\Pi} \zeta_{\Pi}^i q_\lambda p_\rho$  ( $\alpha = x, y, z, \lambda, \nu$  – индексы различных колебаний с малой амплитудой);  $\zeta_{\lambda\alpha}^\alpha = \sum_{N\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} l_{N\beta\lambda} l_{N\gamma\alpha}$ ;  $\zeta_{\lambda\nu}^\rho = -\zeta_{\lambda\nu}^\rho = \sum_{N\alpha} l_{N\alpha\alpha} \frac{dl_{N\alpha\lambda}}{d\rho}$ , параметры  $l_{N\alpha\nu}$  зависят от торсионного угла  $\rho$ ;

$$\mu_{ij}(q, \rho) = \sum_I \mu_{ij}^0 + \sum_I \mu_{ij}^1(\rho)q_\lambda + \sum_{\Pi} \mu_{ij}^{\Pi}(\rho)q_\lambda q_\rho + \dots, \quad (A.2)$$

$\mu_{ij}$  в (A.2) – величины различных порядков малости;  $\mu_{ij}^0$  не зависят от переменной  $\rho$  и являются величинами порядка  $\lambda^2$  по сравнению с главной (гармонические колебания) частью гамильтониана (A.1);  $\mu_{ij}^1$  – это величины порядка  $\lambda^3$ , которые можно разделить на 2 части: а) зависящую от  $\sin 3\rho$  и  $\cos 3\rho$ , б) не зависящую от торсионной переменной  $\rho$ ;  $\mu_{ij}^{\lambda,9}$  ( $\rho$ ) – это величины порядка  $\lambda^4$ , зависящие от  $\sin^2 3\rho$ ,  $\cos^2 3\rho$ ,  $\sin\rho \cos\rho$  (или, другими словами, от  $\sin\rho$  и  $\cos\rho$ ) и т.д.

Потенциальная функция  $V(q, \rho)$  может быть представлена как

$$V(q, \rho) = \sum_{\lambda} \omega_{\lambda} q_1^2 + \sum_{\lambda\mu\nu} k_{\lambda\mu\nu}(\rho)q_{\lambda}q_{\mu}q_{\nu} + (1 - \cos 3\rho) +$$

$$+ \sum_{\lambda\mu\nu\xi} k_{\lambda\mu\nu\xi}(\rho)q_{\lambda}q_{\mu}q_{\nu}q_{\xi} + \dots$$

Здесь второе слагаемое является величиной порядка  $\lambda^1$  по сравнению с главной частью, следующие 2 слагаемых – величины порядка  $\lambda^2$  и т.д.

#### Приложение Б

Если представить операторную теорию возмущения в матричном виде, то эффективный торсионно-вращательный гамильтониан изолированного колебательного состояния  $|v\rangle$  в общем случае можно записать как

$$H_{(v)}^{\text{ef}} = \langle v | \sum_{mklpq=1} \frac{1}{m!} [iS_k, [iS_l, \dots [iS_p, H_0 + \sum_{q=1} H_q] \dots]] | v \rangle. \quad (B.1)$$

Здесь индекс  $t$  обозначает номер коммутатора в рассматриваемом слагаемом; индексы  $k, q$  при  $S_k$  и  $H_q$  означают порядки малости соответствующих операторов;  $H_0$  и  $|v\rangle$  – оператор нулевого порядка и его волновые функции. Важно, что эффективный оператор  $H_{(v)}^{\text{ef}}$  можно считать опреде-

ленным, только если определены все матричные элементы  $\langle \tilde{v} | iS_k | \tilde{v} \rangle$  в уравнении (Б.1). В то же время можно показать [10], что любой эффективный оператор, для которого:

матричные элементы  $\langle v | iS_k | \tilde{v} \rangle$  и  $\langle \tilde{v} | iS_k | v \rangle$  ( $\tilde{v} \neq v$ ) считаются по формуле

$$\langle v | iS_n | \tilde{v} \rangle = \frac{1}{\langle \tilde{v} | H_0 | \tilde{v} \rangle - \langle v | H_0 | v \rangle} \times \\ \times \langle v | \sum_{mklpq} \frac{1}{m!} [iS_k, [iS_l, \dots [iS_p, H_0 + \sum_q H_q] \dots]] | v \rangle \quad (\text{Б.2})$$

(суммирование в (Б.1) нужно произвести таким образом, чтобы условие  $(m + k + l + p + q = n)$  выполнялось для каждого слагаемого);

2) любые другие матричные элементы  $\langle v | iS_k | v \rangle$  и  $\langle \tilde{v} | iS_k | \tilde{v} \rangle$  ( $\tilde{v} \neq \tilde{v}$ ) не определяются уравнением (Б.2) и могут рассматриваться как произвольные операторы. Это означает, что:

а) для рассматриваемого колебательного состояния можно получить неограниченное множество гамильтонианов, причем каждый из них является правильным;

б) наиболее простой метод получения эффективного гамильтониана – принять матричные элементы  $\langle v | iS_k | v \rangle$  и  $\langle \tilde{v} | iS_k | \tilde{v} \rangle$  ( $\tilde{v}, \tilde{v} \neq v$ ) равными нулю.

В то же время можно показать [10], что неоднозначности в процессе получения эффективных гамильтонианов типа уравнения (Б.1) это не что иное, как унитарные эквивалентности различных эффективных операторов, т.е.

$$\tilde{H}^{\text{ef}} = P^+ H^{\text{ef}} P,$$

где  $\tilde{H}^{\text{ef}}, H^{\text{ef}}$  – два различных эффективных оператора для одного и того же колебательного состояния, которые построены в соответствии с уравнением (Б.1);  $P$  – унитарный оператор, зависящий от торсионной и вращательных переменных.

*O.L. Petrunina, R.N. Tolchenov, O.N. Ulenikov. Ambiguity in Torsion-Rotational Hamiltonian of CH<sub>3</sub>-XH Type Molecula.*

The problem of ambiguity arising at constructing an effective torsion-rotational Hamiltonian is considered for CH<sub>3</sub>-XH molecula with a motion of torsion vibration type. Based on the analysis proposed in Ref. 5, the ambiguity parameters are determined and the reduction of the efficient Hamiltonian is presented.

Проделанный анализ способствует пониманию некоторых расхождений, представленных в результатах анализа торсионно-вращательных спектров [6–9].

Гамильтониан  $H^{\text{ef}}$ , который анализировался в данной статье, отличается наличием слагаемого  $X_{1001}^{0A_1} J_x J_\rho$  от гамильтониана, используемого в [6–9]. Тем не менее в унитарном преобразовании формы  $\exp(-2\pi C J_y / h) H^{\text{ef}} \exp(-2\pi C J_y / h)$ , где  $C = \frac{X_{1001}^{0A_1}}{X_{0011}^{0A_1}}$ , член  $X_{1001}^{0A_1} J_x J_\rho$  может быть исключен. В этом случае все приведенные выше результаты и заключения будут корректны.

В частности, в работе [8], посвященной глобальному анализу  $v_t = 0, 1, 2$  торсионных состояний, 17 квартичных центробежных параметров, соответствующих  $X_{pqrs}^{0C}$  ( $p + q + r + s = 4$ ), использовались как независимые переменные (в то же время, как следует из вышеприведенного анализа, независимыми являются только 15 параметров). Естественно, что использование зависимых параметров может привести к непредсказуемым последствиям в результатах. В частности, могут возникнуть значительные расхождения между параметрами в [8] и [6, 7, 9].

1. *Watson J.K.G.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1935–1949.
2. *Watson J.K.G.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 181–185.
3. *Watson J.K.G.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 4517–4524.
4. *Tyuterev V.I.G., Champion J.-P., Pierre J.H. and Perevalov V.I.* // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 105. P. 113–138.
5. *Ulenikov O.N.* // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 119. P. 144–152.
6. *Klener I., Hougen G., Suerman R.D., Lovas F.J., Godefroid M.* // J. Mol. Spectrosc. 1991. V. 148. P. 38–49.
7. *Klener I., Hougen G., Suerman R.D., Lovas F.J., Godefroid M.* // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 153. P. 578–586.
8. *Belov S.P., Tretyakov M.Yu. and Hougen G.Y.* // J. Mol. Spectrosc. 1993. V. 160. P. 61–72.
9. *Klener I., Hougen G., Godefroid M.* // J. Mol. Spectrosc. 1994. V. 163. P. 559–586.
10. *Makushkin Yu.S. and Ulenikov O.N.* // Sov. J. Phys. 1975. N 3. P. 11–16.