

УДК 539.194

Е.И. Лободенко, В.И. Перевалов

СВОЙСТВА СИММЕТРИИ ОПЕРАТОРА ЭФФЕКТИВНОГО ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА И ФАКТОР ГЕРМАНА–УОЛИСА ДЛЯ МОЛЕКУЛ ТИПА СИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Исследованы свойства симметрии параметров оператора эффективного дипольного момента для молекул типа симметричного волчка, представленного в виде ряда по элементарным колебательным и вращательным лестничным операторам. Показано, что выражение для фактора Германа–Уолиса, полученное Уотсоном [3] для фундаментальных полос молекул типа симметричного волчка, справедливо и в случае обертоновых, комбинационных и разностных полос в отсутствие резонансов и в пренебрежении ℓ -взаимодействиями.

Введение

Выражение для сил линии как параллельных, так и перпендикулярных полос в отсутствие резонансов и в пренебрежение ℓ -взаимодействиями можно записать в виде

$$W_{\Delta J \Delta K}(J, K) = L_{\Delta J \Delta K}(J, K) F_{\Delta J}^{\Delta K}(J, K), \quad (1)$$

где $L_{\Delta J \Delta K}(J, K)$ – сила линии в приближении жесткого волчка, так называемый фактор Хенля–Лондона, а $F_{\Delta J}^{\Delta K}(J, K)$ – корректирующий фактор Германа–Уолиса, учитывающий колебательно-вращательное взаимодействие. Уотсон показал, что фактор, записанный в виде

$$F_{\Delta J}^{\Delta K}(J, K) = \left\{ 1 + C^J m_J + C^K m_K + C^{JJ(Q)} [J(J+1) - m_J^2] + C^{JJ(PR)} m_J^2 + C^{KK} \bar{K}^2 + C^{JK} m_J m_K \right\}^2, \quad (2)$$

где

$$m_J = \frac{1}{2} [J'(J'+1) - J(J+1)]; \\ \bar{J}(J+1) = \frac{1}{2} [J'(J'+1) + J(J+1)]; \quad m_K = \frac{1}{2} [k'^2 - k^2]; \\ \bar{K}^2 = \frac{1}{2} [k'^2 + k^2]; \text{ а } C^J, C^K, C^{J(Q)}, C^{J(PR)}, C^{KK} \text{ и } C^{JK} - \text{ко-}$$

эффициенты, зависящие как от силового поля, так и функции дипольного момента молекулы, применим и для линейных молекул [1, 2], и для фундаментальных полос молекул типа симметричного волчка [3].

Цель настоящей работы – показать, что аналогичным образом фактор Германа–Уоллиса можно записать для обертоновых, комбинационных и разностных полос молекул типа симметричного волчка в отсутствие резонансов и в пренебрежение ℓ -взаимодействиями. Для достижения этой цели ряд для оператора эффективного дипольного момента записан

в самом общем виде через элементарные колебательные и вращательные лестничные операторы и исследованы свойства симметрии коэффициентов этого ряда.

Оператор эффективного дипольного момента

Сила линии, соответствующая переходу между нижним n и верхним m состояниями, определяется квадратом момента перехода оператора дипольного момента M_Z в пространственно-фиксированной системе координат

$$W_{m \leftarrow n} = 3 \sum_{MM'} \left| \langle m M' | M_Z | n M \rangle \right|^2. \quad (3)$$

Здесь суммирование идет по магнитным квантовым числам нижнего M и верхнего M' колебательно-вращательных состояний, а n и m символизируют остальные квантовые числа. Чаще всего на практике для расчетов матричных элементов используют метод эффективных операторов [4]. В рамках этого метода сила линии может быть рассчитана с использованием следующего выражения:

$$W_{m \leftarrow n} = 3 \sum_{MM'} \left| \langle \Psi_{mM'}^{\text{ef}} | M_Z^{\text{ef}} | \Psi_{nM}^{\text{ef}} \rangle \right|^2, \quad (4)$$

где Ψ_{nM}^{ef} – собственные функции эффективного гамильтониана H^{ef} :

$$H^{\text{ef}} \Psi_{nM}^{\text{ef}} = E_n \Psi_{nM}^{\text{ef}}. \quad (5)$$

Эффективный гамильтониан получают из колебательно-вращательного гамильтониана H_{VR} , например методом контактных преобразований [4, 5]:

$$H^{\text{ef}} = e^{iS_{\text{КП}}} H_{VR} e^{-iS_{\text{КП}}}, \quad (6)$$

а следовательно, и оператор эффективного дипольного момента получается теми же самыми контакт-

ными преобразованиями из оператора дипольного момента молекулы M_Z :

$$M_Z^{\text{ef}} = e^{iS_{\text{КП}}} M_Z e^{-iS_{\text{КП}}}. \quad (7)$$

Оператор эффективного дипольного момента является функцией колебательных и вращательных операторов.

Прежде чем представить в общем виде оператор эффективного дипольного момента, выберем молекулярно-фиксированную систему координат и введем элементарные колебательные и вращательные операторы. Рассмотрим сначала молекулы симметрии C_{NV} ($N \geq 3$) и D_{Nd} ($N \geq 2$), а затем все результаты обобщим и на другие группы симметрии молекул типа симметричного волчка. Вышеперечисленные группы симметрии имеют по два образующих элемента: поворот C_N^1 на угол $2\pi/N$ вокруг оси порядка N (зеркальный поворот на угол π/N вокруг зеркальной поворотной оси порядка $2N$) и отражение в плоскости симметрии σ_{xz} . Молекулярно-фиксированную систему координат выберем таким образом, чтобы ось z совпадала с главной осью симметрии молекулы, а плоскость симметрии σ_{xz} лежала в координатной плоскости xz . Базисы неприводимых двумерных представлений E_q ($q = 1, \dots, \lfloor N/2 \rfloor$) для групп C_{NV} и $q = 1, \dots, (N-1)$ для групп D_{Nd} выберем таким образом, чтобы матрицы, соответствующие образующим элементам, имели вид

$$C_N^1 = \begin{pmatrix} \cos \frac{2\pi}{N} q & -\sin \frac{2\pi}{N} q \\ \sin \frac{2\pi}{N} q & \cos \frac{2\pi}{N} q \end{pmatrix} \text{ и } \sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

для групп симметрии C_{NV} и

$$S_{2N}^1 = \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{N} q & -\sin \frac{\pi}{N} q \\ \sin \frac{\pi}{N} q & \cos \frac{\pi}{N} q \end{pmatrix} \text{ и } \sigma_{xz} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

для групп симметрии D_{Nd} . Нормальные координаты $Q_{t_q a}$ и $Q_{t_q b}$ вырожденного колебания t_q симметрии E_q ориентируем вдоль осей x и y соответственно. Отметим, что группы симметрии C_{3V} и D_{2d} имеют по одному двумерному представлению $E \equiv E_1$. Вышеиспользованное обозначение $\lfloor N/2 \rfloor$ определяет целую часть числа $N/2$.

Лестничные колебательные операторы ${}^{t_q} A_{\tau}^{\pm}$ для вырожденного колебания t_q симметрии E_q определяются выражениями:

$${}^{t_q} A_{\pm}^+ = a_{t_q a}^+ \pm i a_{t_q b}^+, \quad (10)$$

$${}^{t_q} A_{\pm}^- = a_{t_q a}^- \pm i a_{t_q b}^-, \quad (11)$$

где $a_{t_q \alpha}^+$ и $a_{t_q \alpha}^-$ ($\alpha = a, b$) – операторы рождения и уничтожения колебательных квантов с частотой ω_{t_q} .

При соответствующем выборе фаз волновых функций (см. нашу работу [6]) результат действия лестничных операторов на волновые функции двумерного гармонического осциллятора дается следующими соотношениями:

$$A_{\pm}^+ |V \ell\rangle = \mp \sqrt{V \pm \ell + 2} |V + 1 \ell \pm 1\rangle, \quad (12)$$

$$A_{\pm}^- |V \ell\rangle = \pm \sqrt{V \mp \ell} |V - 1 \ell \pm 1\rangle. \quad (13)$$

Здесь для упрощения соотношений опущен индекс t_q .

Лестничные операторы компонент углового момента вводятся как

$$J_{\pm} = J_x \mp i J_y. \quad (14)$$

При выборе фаз Шортли–Кондона действие этих лестничных операторов на собственные функции жесткого симметричного волчка $|JK\rangle$ определено следующим образом:

$$J_{\pm} |JK\rangle = \sqrt{(J \mp K)(J \pm K + 1)} |JK \pm 1\rangle; \quad (15)$$

$$J_z |JK\rangle = K |JK\rangle. \quad (16)$$

Перейдем также к лестничным операторам

$$\begin{aligned} \lambda_+ &= \lambda_z^x - i \lambda_z^y, \\ \lambda_- &= \lambda_z^x + i \lambda_z^y, \\ \lambda_0 &= \lambda_z^z \end{aligned} \quad (17)$$

направляющих косинусов λ_z^{α} , связывающих молекулярно-фиксированную систему координат с пространственно-фиксированной. Отметим, что матричные элементы направляющих косинусов λ_+ , λ_- и λ_0 в базисе собственных функций жесткого симметричного волчка имеют ненулевые матричные элементы только в случае $\Delta K = 1, -1, 0$ соответственно.

С использованием вышевведенных элементарных колебательных и вращательных операторов в случае молекул типа симметричного волчка оператор эффективного дипольного момента в явно эрмитовой форме и самом общем виде может быть представлен как

$$\begin{aligned} M_Z^{\text{ef}} &= \sum_{\text{по всем индексам}} \{ M_{\tau}^{\dots \{mnk\ell\}_{t_q} \dots \{de\}_s \dots gfh} \times \\ &\times \prod_{t_q} ({}^{t_q} A_+^+)^m ({}^{t_q} A_+^-)^n ({}^{t_q} A_-^-)^k ({}^{t_q} A_-^+)^{\ell} \times \\ &\times \prod_s (a_s^+)^d (a_s^-)^e \Phi_{\tau}^{gfh} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (M_{\tau}^{\dots\{mnk\ell\}_{t_q} \dots\{de\}_s \dots gfh})^* \times \\
& \times \prod_{t_q} ({}^{t_q}A_+^+)^k ({}^{t_q}A_+^+)^{\ell} ({}^{t_q}A_-^-)^m ({}^{t_q}A_+^-)^n \times \\
& \times \prod_s (a_s^+)^e (a_s^-)^d (\Phi_{\tau}^{gfh})^+ \Big\}, \quad (18)
\end{aligned}$$

где $\tau = 1, -1, 0$;

$$\begin{aligned}
\Phi_1^{gfh} &= J^{2g} [\lambda_+, J_+^f (2J_z + f)^h]_+; \\
\Phi_{-1}^{gfh} &= J^{2g} [\lambda_+, (2J_z + f)^h J_-^f]_+ \quad (f > 0); \\
\Phi_0^{gfh} &= J^{2g} [\lambda_0, J_+^f (2J_z + f)^h]_+. \quad (19)
\end{aligned}$$

В соотношении (18) индексы t_q и s используются для нумерации вырожденных и невырожденных колебаний соответственно. Знаки $(\dots)^*$ и $(\dots)^+$ обозначают комплексное и эрмитовое сопряжения.

Свойства симметрии параметров

Оператор дипольного момента, а значит, и оператор эффективного дипольного момента являются вещественными операторами. Следовательно, опера-

тор эффективного дипольного момента должен быть инвариантным относительно операции обращения времени, которая сводится к смене знака времени и комплексному сопряжению его коэффициентов. Это требование налагает условие на параметры эффективного дипольного момента

$$\begin{aligned}
& (M_{\tau}^{\dots\{mnk\ell\}_{t_q} \dots\{de\}_s \dots gfh})^* = \\
& = (-1)^{f+h} (M_{\tau}^{\dots\{\ell knm\}_{t_q} \dots\{ed\}_s \dots gfh})^*, \quad (20)
\end{aligned}$$

которое может быть получено с использованием трансформационных свойств элементарных колебательных и вращательных операторов, представленных в таблице.

Если группа симметрии молекулы имеет образующий элемент σ_{xz} , то это приводит к дополнительному условию на параметры эффективного дипольного момента. Согласно схеме Хоугена [7] и Лонге-Хиггинса [8] операция отражения в плоскости σ_{xz} эквивалентна определенной перестановке одинаковых ядер с последующей инверсией пространства в начале координат (P^*). Отсюда следует, что оператор эффективного дипольного момента должен менять знак под действием этой операции:

$$\sigma_{xz} M_Z^{\text{ef}} = -M_Z^{\text{ef}}. \quad (21)$$

Трансформационные свойства элементарных операторов

Оператор	Эрмитово сопряжение	Обращение времени	Поворот C_N^1	Зеркальный поворот S_{2N}^1	Отражение в плоскости σ_{xz}
${}^{t_q}A_{\tau}^{\pm}$	${}^{t_q}A_{\tau}^{\mp}$	${}^{t_q}A_{-\tau}^{\pm}$	$e^{-\frac{2\pi i}{N} q \tau t_q} A_{\tau}^{\pm}$	$e^{-\frac{\pi i}{N} q \tau t_q} A_{\tau}^{\pm}$	${}^{t_q}A_{-\tau}^{\pm}$
$a_{A_1}^{\pm}$	$a_{A_1}^{\mp}$	$a_{A_1}^{\pm}$	$a_{A_1}^{\pm}$	$a_{A_1}^{\pm}$	$a_{A_1}^{\pm}$
$a_{A_2}^{\pm}$	$a_{A_2}^{\mp}$	$a_{A_2}^{\pm}$	$a_{A_2}^{\pm}$	$a_{A_2}^{\pm}$	$-a_{A_2}^{\pm}$
$a_{B_1}^{\pm}$	$a_{B_1}^{\mp}$	$a_{B_1}^{\pm}$	$-a_{B_1}^{\pm}$	$-a_{B_1}^{\pm}$	$a_{B_1}^{\pm}$
$a_{B_2}^{\pm}$	$a_{B_2}^{\mp}$	$a_{B_2}^{\pm}$	$-a_{B_2}^{\pm}$	$-a_{B_2}^{\pm}$	$-a_{B_2}^{\pm}$
J_{τ}	$J_{-\tau}$	$-J_{-\tau}$	$e^{+\frac{2\pi i}{N} \tau} J_{\tau}$	$-e^{+\frac{\pi i}{N} \tau} J_{\tau}$	$-J_{-\tau}$
J_z	J_z	$-J_z$	J_z	J_z	$-J_z$
λ_{τ}	$\lambda_{-\tau}$	$\lambda_{-\tau}$	$e^{+\frac{2\pi i}{N} \tau} \lambda_{\tau}$	$-e^{+\frac{\pi i}{N} \tau} \lambda_{\tau}$	$-\lambda_{-\tau}$
λ_z	λ_z	λ_z	λ_z	λ_z	$-\lambda_z$

Предположим вначале, что в молекуле все одномерные нормальные колебания являются полно симметричными относительно отражения в плоскости. Тогда требование (21) с учетом трансформационных свойств элементарных колебательных и вращательных операторов, представленных в таблице, приводит к следующему условию для параметров оператора эффективного дипольного момента:

$$(M_{\tau}^{\dots\{mnk\ell\}_{t_q} \dots\{de\}_s \dots gfh})^* =$$

$$= (-1)^{f+h} (M_{\tau}^{\dots\{\ell knm\}_{t_q} \dots\{ed\}_s \dots gfh}). \quad (22)$$

Сравнивая соотношения (20) и (22), находим

$$M_{\tau}^{\dots\{\ell knm\}_{t_q} \dots\{ed\}_s \dots gfh} = (M_{\tau}^{\dots\{\ell knm\}_{t_q} \dots\{ed\}_s \dots gfh})^*, \quad (23)$$

что означает вещественность параметров. Можно показать, что если молекула обладает антисимметричными относительно σ_{xz} одномерными нормаль-

ными колебаниями, то параметры эффективного дипольного момента вещественны для слагаемых с суммарной четной степенью антисимметричных относительно σ_{xz} элементарных колебательных операторов и эти параметры мнимы в противном случае.

Исследуем поведение оператора эффективного дипольного момента относительно поворота C_N^1 . В схеме Хоугена [7] и Лонге–Хиггинса [8] этому преобразованию соответствует чистая перестановка одинаковых ядер (P). Оператор эффективного дипольного момента должен быть инвариантным относительно перестановки одинаковых ядер, следовательно,

$$C_N^1 M_Z^{\text{ef}} = M_Z^{\text{ef}}. \quad (24)$$

Рассмотрим произвольное слагаемое в (18) и для простоты положим, что индекс s нумерует только антисимметричные относительно C_N^1 колебания, т.е. колебания симметрии B , тогда согласно трансформационным свойствам элементарных колебательных и вращательных операторов (см. таблицу) под действием операции C_N^1 это слагаемое умножается на множитель

$$\exp \left(-\frac{2\pi i}{N} \left\{ \sum_{t_q} q[(m+\ell)_{t_q} - (n+k)_{t_q}] - r + \frac{N}{2} \sum_s (d-e)_s \right\} \right), \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} r &= 1 + f \text{ при } \tau = 1, \\ r &= 1 - f \text{ при } \tau = -1, \\ r &= f \text{ при } \tau = 0. \end{aligned} \quad (26)$$

Для того чтобы выполнялось соотношение (24), необходимо, чтобы показатель экспоненты (25) был кратен $2\pi i$. Из этого требования следует условие

$$\begin{aligned} \sum_{t_q} q[(m+\ell)_{t_q} - (n+k)_{t_q}] - r &= \\ &= N \left(p - \frac{1}{2} \sum_s (d-e)_s \right), \\ p &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \end{aligned} \quad (27)$$

откуда с учетом (12), (13), (15), (16) и замечания после выражения (17) получаем правила отбора для матричных элементов оператора эффективного дипольного момента

$$\begin{aligned} \sum_{t_q} q \Delta^\ell_{t_q} - \Delta K &= N \left(p - \frac{1}{2} \sum_s \Delta V_s \right), \\ p &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \end{aligned} \quad (28)$$

где V_s – квантовые числа невырожденных колебаний симметрии B .

Если же в группе симметрии образующим элементом вместо поворота C_N^1 является зеркальный поворот S_{2N}^1 , то соотношения (27) и (28) несколько модифицируются. Действительно, в схеме Хоугена [7] и Лонге–Хиггинса [8] зеркальному повороту S_{2N}^1 соответствует некоторая перестановка с инверсией P^* , следовательно, оператор эффективного дипольного момента должен быть антисимметричным относительно зеркального поворота

$$S_{2N}^1 M_Z^{\text{ef}} = -M_Z^{\text{ef}}. \quad (29)$$

Проводя аналогичные предыдущим рассуждения, т.е. учитывая (29) и трансформационные свойства элементарных колебательных и вращательных операторов относительно операции S_{2N}^1 (см. таблицу), получаем следующее условие на степени операторов, присутствующих в произвольном слагаемом соотношения (18):

$$\begin{aligned} \sum_{t_q} q[(m+\ell)_{t_q} - (n+k)_{t_q}] - r &= \\ &= 2N \left(p - \frac{1}{2} \left[r + \sum_s (d-e)_s \right] \right), \end{aligned} \quad (30)$$

где $p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, произвольное целое число, r дается соотношением (26), а индекс s нумерует только антисимметричные относительно S_{2N}^1 колебания, т.е. колебания симметрии B . Из соотношения (30) вытекают следующие правила отбора для матричных элементов оператора эффективного дипольного момента для групп симметрии, имеющих в качестве образующего элемента операцию зеркального поворота S_{2N}^1 :

$$\sum_{t_q} q \Delta^\ell_{t_q} - \Delta K = 2N \left\{ p - \frac{1}{2} \left(\Delta K + \sum_s \Delta V_s \right) \right\}, \quad (31)$$

где $p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, V_s – квантовые числа невырожденных колебаний симметрии B . Отметим, что правила отбора (28) и (31) обсуждались в работе Папоушка [9], однако наше выражение (31) отличается от аналогичного выражения, представленного в [9]. Правила отбора, аналогичные правилам отбора (28) и (31), но для матричных элементов эффективного гамильтониана, получены в [10].

Результаты, приведенные в настоящем разделе для групп симметрии C_{NV} и D_{Nd} , легко обобщаются на группы симметрии C_N и S_{2N} соответственно. Поскольку последние имеют только один образующий элемент C_N^1 (либо S_{2N}^1), то параметры эффективного дипольного момента, представленного выражением (18), есть комплексные величины, а соотношения (27) и (28) (либо (30) и (31) для группы S_{2N}) остаются в силе.

Все результаты, полученные для групп симметрии C_{NV} и C_N , автоматически распространяются на группы симметрии D_{Nh} и C_{Nh} соответственно. Для последних необходимо только учесть дополнительные правила отбора, связанные с добавочным образующим элементом σ_h (отражение в плоскости, перпендикулярной главной оси) либо I (инверсия). Предположим, что рассматриваемая группа симметрии обладает инверсией. Тогда, принимая во внимание тот факт, что оператор эффективного дипольного момента меняет знак под действием этой операции, а все вращательные операторы инвариантны относительно этой операции, получаем условие: *суммарная степень колебательных операторов симметрии «и» в соотношении (18) должна быть нечетной*. Поскольку оператор эффективного дипольного момента также меняет знак под действием операции σ_h , а вращательные операторы преобразуются как

$$\begin{aligned}\sigma_h J_z &= J_z, \sigma_h J_\tau = -J_\tau, (\tau = +, -), \\ \sigma_h \lambda_z &= \lambda_z, \sigma_h \lambda_\tau = -\lambda_\tau, (\tau = +, -),\end{aligned}\quad (32)$$

то для групп симметрии D_{Nh} и C_{Nh} , не обладающих инверсией, получаем следующее условие: *суммарной четной степени лестничных операторов J_τ и λ_τ в соотношении (18) должна соответствовать суммарная нечетная степень колебательных операторов симметрии «» и, наоборот, суммарной нечетной степени лестничных операторов должна соответствовать суммарная четная степень колебательных операторов симметрии «»*.

Вследствие изоморфизма групп C_{NV} и D_N все результаты, полученные для группы C_{NV} , при соответствующем выборе молекулярно-фиксированных систем координат, автоматически переносятся на группу D_N . Полное соответствие достигается ориентацией оси y молекулярно-фиксированной системы координат вдоль оси второго порядка U группы D_N при условии, что в случае группы C_{NV} плоскость симметрии лежит в координатной плоскости xz .

Фактор Германа–Уолиса

Как мы уже отмечали выше, фактор Германа–Уолиса вводится для учета колебательно-вращательных взаимодействий при расчете интенсивностей линий переходов, «разрешенных» в приближении жесткого волчка. В этом приближении вращательная часть оператора M_Z^{ef} состоит только из направляющих косинусов, что приводит к правилам отбора $\Delta K = 0, \pm 1$. Поэтому слагаемые соотношения (18), дающие вклад в интенсивности выше названных переходов, должны удовлетворять следующему условию:

$$r = 0, \pm 1,$$

где r введено соотношением (26).

Вследствие соотношения (27) (или (30)) для молекул симметрии S_{2N} и D_{Nd} эти слагаемые для определенного ΔK (другими словами, определенного r) и определенной полосы имеют один и тот же колебательный оператор, который не зависит от индекса τ вращательных операторов M_τ^{gfh} . Это и дает возможность ввести независимый от колебательных квантовых чисел фактор Германа–Уолиса для любой «разрешенной» полосы. Из соотношения (27) (или (30)) также следует, что набор вращательных операторов (19), формирующих фактор Германа–Уолиса для «разрешенной» параллельной ($\Delta K = 0$) или перпендикулярной ($\Delta K = \pm 1$) полосы, не зависит от того, является ли полоса фундаментальной, оберточной, комбинационной или разностной. Поэтому выражение для фактора Германа–Уолиса, полученное в [3] для фундаментальных полос, автоматически переносится и на другие вышеперечисленные типы полос. Конечно же, каждая полоса имеет свои собственные значения параметров фактора Германа–Уолиса.

Заключение

В настоящей статье оператор эффективного дипольного момента для молекул типа симметричного волчка, получающийся в рамках традиционной формулировки метода контактных преобразований, записан в общем виде в терминах повышающих и понижающих лестничных колебательных и вращательных операторов. Установлены свойства симметрии его параметров. Представлены правила отбора для матричных элементов этого оператора в базе собственных функций гармонических осцилляторов и жесткого симметричного волчка. Эти результаты позволили сделать вывод о том, что фактор Германа–Уолиса в виде, полученном Уотсоном [3] для фундаментальных полос рассматриваемого типа молекул, применим и для оберточных, комбинационных и разностных полос данных молекул в отсутствие случайных резонансов и в пренебрежение ℓ -взаимодействиями.

1. Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 125. P. 428–441.
2. Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1988. V. 132. P. 483–491.
3. Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 153. P. 211–224.
4. Aliev M.R. and Watson J.K.G. // Molecular Spectroscopy: Modern Research. (Narahari Rao K., Ed). Orlando, Florida: Academic Press, 1985. V. III. P. 1–67.
5. Макушкин Ю.С., Тютерев В.Г. Методы возмущений и эффективные гамильтонианы в молекулярной спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1984. 240 с.
6. Perevalov V.I., Sulakhina O.N., and Teffo J.-L. // J. Mol. Spectrosc. 1992. V. 155. P. 433–435.
7. Hougen J.T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1433.
8. Longuet-Higgins H.C. // Mol. Phys. 1963. V. 6. P. 445–460.
9. Papousek D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1989. V. 54. P. 2555–2629.
10. Amat G. // Comptes Rendus. 1960. V. 250. P. 1439.

E.I. Lobodenko, V.I. Perevalov. **Symmetry Properties of Effective Dipole Moment Operator and Herman–Wallis Factor for Symmetric Top Molecules.**

The symmetry properties of the parameters of effective dipole moment operator presented in terms of vibrational and rotational ladder operators have been investigated in the case of symmetric top molecules. It is proved that the expression for Herman–Wallis factor obtained by Watson [3] for fundamental bands of symmetric top molecules could be used for overtone, combination and difference bands in the case when the accidental resonances are absent and ℓ -type interaction is negligibly small.