

В.М. Михайлов

## Схемы упорядочения (группировки) колебательно-вращательных возмущений в квазижестких молекулах

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 10.11.2000 г.

Развиты физические принципы теории связанных схем упорядочения колебательно-вращательных возмущений в многоатомных квазижестких молекулах. В рамках развитой теории впервые сформулирована и решена проблема неопределенности (indeterminacy) эффективных гамильтонианов. Доказана зависимость генераторов редукции от схем упорядочения в проблеме построения и описания случайных резонансных колебательно-вращательных взаимодействий. Дана физическая интерпретация предельных схем упорядочения Ватсона и Михайлова. «Техникой распутывания» экспоненциальных операторов получены аналитические соотношения для колебательных генераторов метода контактных преобразований в предельных схемах упорядочения Ватсона и Михайлова и в схеме с целым « $\lambda$ -порядком» Амата–Нильсена.

Для дипольных моментов вращательных переходов в основном и возбужденных колебательных состояниях в рамках развиваемой теории связанных колебательно-вращательных взаимодействий впервые развиты неполиномиальные модели в виде Паде-аппроксимант.

### Введение

Интенсивные исследования молекулярных спектров, принятые за последние годы многими спектроскопическими центрами, привели к значительным успехам в понимании структуры молекул и радикалов вообще и физико-химических процессов, протекающих в атмосфере Земли, в частности. Физико-химические молекулярные процессы в условиях реальной атмосферы протекают, как правило, через высоковозбужденные ровибронные состояния молекул и радикалов, составляющих одну из основных компонент состава атмосферы. Изучение этих процессов теоретическими и экспериментальными спектроскопическими методами является актуальной задачей физики и оптики атмосферы.

Данная статья посвящена развитию принципиальных аспектов теории связанных схем упорядочения (группировки) колебательно-вращательных (КВ) взаимодействий в квазижестких молекулах. Постановка вопроса о создании этой теории вызвана, прежде всего, необходимостью решения ряда проблем глобального описания молекулярных спектров, формируемых переходами в области высоковозбужденных квазивыврожденных КВ-состояний, или, по-другому, в области колебательных или колебательно-вращательных полиад состояний.

С позиций обратной спектроскопической задачи одной из болезненных точек в описании молекулярных спектров остаются энергетические области сильных случайных резонансов, колебательно-вращательный анализ в которых дает худшие статистические показатели по сравнению с нерезонансными или слабыми резонансов областями. Другой важной проблемой анализа энергетического спектра молекул является предсказание поведения КВ-уровней при больших энергиях вращения молекулы. С позиции решения прямой спектроскопической задачи теоретическое изучение вращательной зависимости ангармонических колебательных и колебательно-вращательных резонансов представляет значительный интерес в анализе динамики

колебания и вращения молекул в связи с необходимостью установления соотношений для эффективных параметров в модельном гамильтониане с молекулярными константами и предложений новых спектроскопических моделей для резонансных энергетических областей.

Хотя операторы типа  $q^2 J^m$ ,  $q^3 J^m$ ,  $q^4 J^m$ , и т.д. по колебательным  $q$  и вращательным  $J$  переменным в эффективном вращательном гамильтониане (ЭВГ) изучены для разных молекулярных систем более или менее детально, в литературе, однако, не существует их обсуждения с единой позицией упорядочения внутримолекулярных возмущений для квазивыврожденных колебательных состояний. Расхождение между существующими результатами для кориолисового, Ферми, Дарлинг–Деннисона резонансных параметров, полученных разными авторами в разных группировках КВ-взаимодействий, на стадии построения эффективного гамильтониана (ЭГ), как установлено в данной работе, являются отражением фундаментальной проблемы неопределенности ЭГ, связанной с разным выбором различных разложений исходного молекулярного гамильтониана. В работе будет доказано утверждение о том, что существует бесконечное, но счетное множество различных схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий в квазижестких молекулах.

Исследование многих других задач, сформулированных в молекулярной спектроскопии, таких как исследование колебательно-вращательных зависимостей: энергии квадрупольной связи, штарковских сдвигов, полуширин и сдвигов спектральных линий и др., с позиций теории упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах систематически не проводилось. Отдельные попытки носили скорее характер проб и ошибок по изучению связи спектроскопических параметров с молекулярными в зависимости от упорядочения некоммутирующих операторов внутримолекулярных взаимодействий.

Важно отметить, что в физической литературе, в особенности по квантовой электродинамике, с давних пор используется язык  $T$ -произведений, т.е. функций от упорядо-

ченных операторов. Так, Р. Фейнман в своей работе [1] отметил, что если ввести признак действия для некоммутирующих операторов, то  $(A+B)^2 = \sum_k C_n^k B^k A^{n-k}$ , где  $A$  и  $B$  – самосопряженные операторы в гильбертовом пространстве, и как следствие имеет место соотношение

$$e^A e^B = \sum \frac{(A+B)^n}{n!} \stackrel{\text{def}}{=} e^{(A+B)}$$

Он считал, что если ввести обозначения, определяющие, какой из операторов действует первым, какой вторым, а какой третьим и т.д., то после этого можно обращаться с ними так же, как с коммутирующими операторами. Как полагает В.П. Маслов в предисловии к книге [2], такой подход и результаты, при этом получаемые, связаны со спектральным разложением функций от упорядоченных операторов. Соответствующая теория [3] позволяет преодолеть ряд трудностей метода теории возмущений и установить тождества, не столь очевидные, как приведенное выше.

Представленный в данной статье подход основан на концепции упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий в квазижесткой молекуле в зависимости от порядков величин матричных элементов колебательных и вращательных операторов. В операторной формулировке метода возмущений удается найти точные аналитические соотношения для операторных членов в ЭГ и эффективном операторе наблюдаемой, построенных в разных схемах упорядочения (группировках).

Согласно основным представлениям теории КВ-взаимодействий в основном или невырожденном электронном состоянии полужестких молекул существует возможность разбиения колебательных и вращательных переменных в молекулярном гамильтониане [4], при которой как исходный гамильтониан, так и ЭГ будут бесконечными суммами последовательностей либо по вращательным переменным для каждого элементарного колебательного возбуждения (экситона), либо по колебательным переменным для каждого элементарного вращательного возбуждения (экситона). Как будет показано в данной статье, этот подход может быть распространен на эффективные моменты переходов, к числу которых относятся: электрический и магнитный дипольные моменты, квадрупольный и моменты высших порядков, тензор поляризуемости в теории Плачека. Основное условие применимости развиваемого подхода основано на общеизвестных положениях, применяемых и ранее [5] при решении задач колебательно-вращательной спектроскопии, и состоит в возможности разложения оператора наблюдаемой в ряд по малым ядерным смещениям относительно опорной (равновесной) ядерной конфигурации.

Математические модели разложения ЭГ (или эффективного оператора наблюдаемой) по вращательным или колебательным «солитонам» имеют следующие физические интерпретации: (1) сверхбыстрый ротатор: вращательная энергия молекулы достигает (в смысле приближения) величин порядка электронной энергии (для вращения в основном вибронном состоянии эта величина порядка энергии первого возбужденного электронного терма); (2) сверхвозбужденный вибратор: колебательное возбуждение молекулы (в среднем) приближается к электронной энергии.

Эти модели были предложены в 1985 г. Дж.К.Г. Ватсоном [6] и В.М. Михайловым [7] и составляют основу для построения ЭГ и эффективного дипольного

момента (ЭДМ) в неполиномиальных формах. В данной статье будет обосновано определение для наблюдаемой как теоретическая неопределенность упорядочения (группировки) величины. На основе этого определения будет дана классификация случайных резонансов по типам: сильное, среднее, слабое, и предложен алгоритм построения ЭДМ на основе обратной последовательности унитарных преобразований. Этот результат представляется важным при вычислении моментов переходов в высоких приближениях, так как дает возможность в явном виде использовать имеющуюся спектроскопическую информацию по моментам переходов более низких степеней. Для дипольных моментов вращательных переходов в основном и возбужденных колебательных состояниях в рамках развиваемой теории связанных КВ-взаимодействий впервые развиты неполиномиальные модели в виде Паде-аппроксимант.

Исходной точкой приложения к рассмотрению проблем колебательно-вращательной спектроскопии квазижесткой молекулы является разложение исходного молекулярного гамильтониана, изложению которого, с новых позиций упорядочения КВ-взаимодействий и связанных с этим проблем, и посвящены следующие разделы статьи.

## 1. Разложение колебательно-вращательного гамильтониана квазижесткой молекулы

Исследование колебательно-вращательных зависимостей уровней энергии изолированных состояний, собственных и случайных резонансных взаимодействий, электрических дипольных моментов состояний и переходов, параметров уширения спектральных линий и т.д., является одним из основных направлений молекулярной спектроскопии. Решение проблем этого направления тесно связано с проблемой нахождения собственных значений и собственных функций полного колебательно-вращательного гамильтониана (КВГ) квазижесткой многоатомной молекулы. Молекулярный гамильтониан,  $\text{см}^{-1}$ , представленный в наиболее простой форме Ватсоном [4], имеет вид:

$$H_{VR} = \frac{1}{2} \sum \omega_n p_n^2 + V(q) + \frac{\hbar}{2hc} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - \pi_\alpha)(J_\beta - \pi_\beta) - \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{hc} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}, \quad (1)$$

где  $\omega_n$  – частоты колебаний;  $p_n$  – безразмерные импульсы,  $p_n = -i\partial/\partial q_n$ ;  $V_n$  – потенциальная энергия;  $\mu_{\alpha\beta}$  – эффективный обратный тензор инерции;  $J_\alpha$  – компоненты полного углового момента (безразмерные);  $\pi_\alpha$  – компоненты колебательного углового момента (безразмерные);  $\hbar = h/2\pi$  – постоянная Планка;  $c$  – скорость света.

Если ввести матрицу  $I_e$  – равновесного тензора инерции с элементами  $I_{\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta}$ , матрицу  $a_n$  с элементами  $a_n^{\alpha\beta} = (\partial I_{\alpha\beta}/\partial Q_n)_e$ , являющимися производными тензора инерции  $I$  по нормальным координатам, и матрицу  $a = \sum_n a_n \left( \frac{\hbar^2}{hc\omega_n} \right)^{1/2} q_n$ , то выражение для тензора  $\mu$  можно представить в простой форме [4]:

$$\mu = I_e^{-1} \left( E + \frac{1}{2} a I_e^{-1} \right)^{-2}, \quad (2)$$

где  $E$  – единичная матрица. Разложение  $(E + \frac{1}{2} a I_e^{-1})^{-2}$  дается без труда, поскольку матрицы  $E$  и  $(a I_e^{-1})^{-1}$  коммутируют, и можно использовать обычное биномиальное разложение

$$\mu = I_e^{-1} \left\{ E + \sum_{s=0}^{\infty} (S+1) \left( -\frac{1}{2} \right)^s (a I_e^{-1})^s \right\}. \quad (3)$$

Потенциальная энергия  $V(q)$  может быть представлена в виде известного тейлоровского разложения по нормальным координатам [4, 5, 8, 9]:

$$V(q) = \frac{1}{2} \sum_n \omega_n q_n^2 + \frac{1}{6} \sum_{lmn} \Phi_{lmn} q_l q_m q_n + \dots \quad (4)$$

Уравнение Шредингера с колебательно-вращательным гамильтонианом  $H_{VR}$  молекулы не решается точно [4, 5], и для определения собственных значений и собственных функций применяют теорию возмущений [8]. В связи с этим анализ ИК- и МВ-спектров проводится не прямо из силового поля и структурных постоянных, а через промежуточный этап, так называемые спектроскопические модели. Только при таком подходе удается во многих случаях описывать экспериментальные уровни в пределах ошибок измерения. Основой для выбора и интерпретации спектроскопических моделей является метод ЭГ и метод ЭДМ. Применение метода ЭГ к колебательно-вращательному уравнению Шредингера многоатомной молекулы сводится к построению и приведению ЭВГ в изолированном или резонирующем колебательных состояниях.

ЭВГ может быть построен эмпирически и подогнан к измеренному спектру. Однако для определения силового поля и констант равновесной конфигурации молекулы необходимо установить теоретические соотношения спектроскопических постоянных с молекулярными параметрами. ЭВГ может быть построен различными методами теории возмущений, наибольшее применение получил метод контактных преобразований (КП).

Описание метода и сводку спектроскопических результатов, полученных ранее этим методом, можно найти в [6–8]. Следует при этом отметить, что многие представленные результаты получены в разных схемах упорядочения внутримолекулярных взаимодействий и не существует в литературе соотношений, связывающих эти результаты. Решение этой проблемы представлено данной работе. Суть применения метода КП к построению эффективного оператора наблюдаемой состоит в том, что оператор наблюдаемой подвергается той же серии унитарных преобразований, что и исходный, в данном случае КВГ. В формальной теории возмущений гамильтониан проблемы представляется в виде  $H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots$  (или  $H = H_0 + \lambda V$ ). Разложение КВГ (обратного тензора инерции и потенциальной функции) в ряд по ядерным смещениям в системе обозначений, предложенных Ватсоном, имеет вид

$$H_{VR} = \sum_{mn} H_{mn} = H_{\text{vib}} + H_{\text{cor}} + H_{\text{rot}}, \quad (5)$$

где  $H_{mn}$  – группа членов степени  $m$  по колебательным операторам ( $q_l$  или  $p_l$ ) и степени  $n$  по вращательным операторам ( $J_\alpha$ ):

$$H_{\text{vib}} = H_{20} + H_{30} + H_{40} + \dots,$$

$$H_{\text{cor}} = H_{21} + H_{31} + H_{41} + \dots,$$

$$H_{\text{rot}} = H_{02} + H_{12} + H_{22} + \dots \quad (6)$$

Коэффициенты в  $H_{mn}$  порядка величины

$$\chi^{m-2-2n} \omega_{\text{vib}}, \quad (7)$$

$\chi$  – параметр Борна–Оппенгеймера  $\approx \left( \frac{m_e}{m_n} \right)^{1/4} \approx \frac{1}{10}$ . В  $mn$ -

обозначении вращательные условия Экарта [5] эквивалентны  $H_{11} = 0$ .

Для низких значений квантовых чисел гамильтониан совокупности гармонических осцилляторов  $H_{20}$  дает доминирующий вклад в матрицу колебательно-вращательной энергии. Построение ЭГ последовательными контактными преобразованиями проводится по следующей схеме:

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots, \quad (8)$$

где  $H^{(0)} = H_{20}$ ,  $H^{(1)}$ ,  $H^{(2)}$ , ... – члены более высоких степеней, сгруппированные определенным образом. Преобразованный гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \dots - e^{i\lambda^4 S^{(4)}} - e^{i\lambda^3 S^{(3)}} - e^{i\lambda^2 S^{(2)}} - e^{i\lambda S^{(1)}} \times \\ & \times H e^{i\lambda S^{(1)}} e^{i\lambda^2 S^{(2)}} e^{i\lambda^3 S^{(3)}} e^{i\lambda^4 S^{(4)}} \dots = H^{(0)} + \lambda \tilde{H}^{(1)} + \lambda^2 \tilde{H}^{(2)} + \dots, \quad (9) \end{aligned}$$

где  $S^{(1)}$ ,  $S^{(2)}$ ,  $S^{(3)}$ , ... – эрмитовы операторы, выбираемые таким образом, чтобы  $\tilde{H}^{(1)}$ ,  $\tilde{H}^{(2)}$ ,  $\tilde{H}^{(3)}$ , ... не имели недиагональных матричных элементов между волновыми функциями, соответствующими уровням энергии в нулевом порядке, т.е. генераторы  $S^{(n)}$  в методе КП удовлетворяют условию  $\langle S^{(n)} = 0 \rangle$ ;  $\langle \dots \rangle$  – оператор выделения диагональной части в  $H^{(0)}$ . Следует отметить, что формально коммутаторные выражения для операторов преобразованного гамильтониана  $\tilde{H}^{(n)}$  и преобразованного оператора наблюдаемой  $O^{(n)}$ , записанные в нерекуррентной форме, имеют один и тот же вид [6–9]. Однако между ними существует принципиальное отличие, заключающееся в том, что при построении ЭГ выполняется правило  $(2N+1)$  теории возмущений, тогда как при построении эффективного оператора наблюдаемой это правило не выполняется [6–12].

## 2. Проблема упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах

Прежде чем применять последовательные контактные преобразования (9) к КВГ (5), необходимо выяснить [7, 13]: 1) к какому порядку по  $\lambda$  отнести операторный член  $H_{mn}$  в  $H^{(2)}$  или, по-другому, как соотносить разложение  $H = H^{(0)} + \sum_n \lambda^n H^{(n)}$  и разложение в форме  $H = H_{20} + \sum_{mn} H_{mn}$ ; 2) ввиду того что  $S^{(n)}$ -операторы зависят от колебательных и от вращательных операторов, возникает вопрос, к какому порядку по  $\lambda$  отнести колебательные и вращательные коммутаторы, возникающие из общего коммутатора:

$$[S, h] = [S_V S_R, h_V h_R] = [S_V, h_V] \left( \frac{1}{2} \right) [S_R, h_R]_+ + [S_R, h_R] \left( \frac{1}{2} \right) [S_V, h_V]_+, \quad (10)$$

где  $S_V(h_V)$  и  $S_R(h_R)$  – колебательные и вращательные множители в  $S(h)$ ;  $[A, B]_+ = AB + BA$ .

Таким образом, с необходимостью приходим к проблеме упорядочения возмущений  $H_{mn}$  в  $H_{VR}$  (5) [7, 12–15]. Таким образом, в теории колебательно-вращательных спектров квазижестких молекул с необходимостью приходится решать проблему соответствия

$$H^{(N)} \longrightarrow H_{mn}$$

формального разложения гамильтониана в теории возмущений (ТВ) и фактического разложения КВГ. Эта проблема впервые сформулирована автором в 1985 г. [7] и является фундаментальной проблемой теории молекулярных спектров; от ее корректной постановки и решения зависит однозначное решение прямой и обратной спектроскопических задач. Поскольку порядок вклада в энергию существенно зависит от квантовых чисел, то это можно учесть формально, приписывая колебательным и вращательным операторам в  $H_{mn}$  (и  $\tilde{H}_{mn}$ ) порядки величин по  $\lambda$ . Одна схема упорядочения возмущений, основанная на классификации  $H_{mn}$  по порядку величины входящих в них коэффициентов, впервые использовалась Ока [16]. Эту группировку применял также Бесс при вычислении оператора вида  $r^2 J^2$  [17]. Детальный анализ других схем упорядочения (Амата–Нильсена [8], Алиева–Уотсона [18]), исключая предельные схемы упорядочения [6, 7], дан в [13].

Оператор возмущения  $H_{mn}$  в разложении  $H_{VR}$  (5) может быть оценен как величина порядка  $\lambda^{f(m)+\phi(n)}$ , где  $f(m)$  и  $\phi(n)$  – линейные функции степеней колебательных ( $m$ ) и вращательных ( $n$ ) операторов соответственно [7, 12, 13]. Вид функций  $f(m)$  и  $\phi(n)$  определяется схемой упорядочения колебательно-вращательных возмущений. В оператор возмущения  $H^{(N)}$  (порядка  $\lambda^N \omega_e$ ) будет входить только та группа операторов  $H_{mn}$ , для которых

$$f(m) + \phi(n) = N, \quad (11)$$

т. е.

$$H^{(N)} = \sum_{[m, n]} H_{mn}^{(N)}, \quad (12)$$

где скобки  $[m, n]$  под знаком суммы обозначают, что на суммирование по  $m$  и  $n$  наложено условие (11). Применение метода КП к гамильтониану (5), в котором все члены сгруппированы по соотношению (11)

$$H = \sum_N \sum_{[m, n]} H_{mn}^{(N)}, \quad (13)$$

позволяет найти  $S$ -операторы в любом приближении и указать их операторную структуру. Определим параметр малости  $S$ -операторов относительно единицы [6, 7]. Можно показать, что операторные структуры  $S$ -операторов порядка  $N$  ( $\sim \lambda^N$ ) и  $N$ -го члена  $k$ -кратно преобразованного гамильтониана ( $\varepsilon^N \omega_e$ ) определяются из того же соотношения (11), что и  $N$ -й член в разложении (12):

$$S(N) = \sum_{[m, n]} S_{mn}^{(N)}, \quad (S_{mn}^{(N)} \sim \lambda^{f(m)+\phi(n)}); \quad (14)$$

$${}^{(k)}H^{(N)} = \sum_{[m, n]} {}^{(k)}H_{mn}^{(N)}. \quad (15)$$

Назовем число  $[f(m) + \phi(n)]$  « $\lambda$ -порядком» операторного члена  $\tilde{H}_{mn}$  (или  $S_{mn}$ ). Преобразованный по колебательным переменным КВГ (1) может быть записан в виде

$$\tilde{H} = \sum_n \sum_{[m, n]} {}^{(N)}H_{mn}^{(N)} = \sum_{[m, n]} \tilde{H}_{mn} = {}_{\infty} H, \quad (16)$$

где тильдой над оператором обозначен полностью преобразованный оператор возмущения в  $H_{VR}$ .

### 3. Бесконечное, но счетное множество схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий

Порядок величины операторов  $\tilde{H}_{mn}$  и  $S_{mn}$  в соответствии с изложенным определяется соотношениями

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{mn} &\sim \chi^{m-2+2n} r^m J^m \omega_{\text{vib}} \sim \chi^{m+2n} r^m J^m \omega_e, \\ S_{mn} &\sim \chi^{m-2+2n} r^m J^m \quad (\text{или } \chi^{m+2n} r^m J^m), \end{aligned} \quad (17)$$

где  $\omega_{\text{vib}}$  – средняя частота гармонических колебаний,  $\omega_e$  – среднее значение электронной энергии основного вибронного состояния квазижесткой молекулы,  $\omega_e \sim \chi^2 \omega_{\text{vib}}$ .

Если определить « $\lambda$ -порядок»  $H_{mn}^{(N)}$  как величину  $\leq \alpha m + \beta n$ , при условии, что  $\alpha$  и  $\beta$  – целые числа, то, начиная с некоторого номера  $N \geq \alpha m + \beta n$ , к одному и тому же порядку будут относиться операторы  $H_{mn}$  и  $S_{mn}$  разной операторной структуры. В этих схемах, назовем их схемами упорядочения с целым « $\lambda$ -порядком», вычисление методом КП будет иметь тот недостаток, что возникают перекрестные коммутаторные выражения типа  $[S_{12}, [S_{30}, [\dots]]] + [S_{30}, [S_{12}, [\dots]]]$  [9].

Нируманд-Ред и Паркер [19] рассматривали различные последовательности  $S_{mn}$ -операторов с точки зрения включения одного оператора  $S_{mn} S^{(N)}$  общей схемы контактных преобразований и для ряда низших операторов в преобразованном гамильтониане показали, что эквивалентные результаты получаются при различных выборах последовательностей  $S_{mn}$ , но только в приближении изолированного колебательного состояния (см. обсуждение ниже).

Ватсоном в работах [6, 20, 21] было предложено проводить контактные преобразования последовательно по возрастающим степеням вращательных операторов для каждой степени колебательных операторов.

Автором этой работы в [7] предложена последовательность контактных преобразований, являющаяся антиподом последовательности преобразований Ватсона, в которой преобразования проводятся по возрастающим степеням колебательных операторов для каждой степени вращательных операторов. Схемы упорядочения колебательно-вращательных возмущений, которые лежат в основе колебательных контактных преобразований Ватсона [6] и Михайлова [7], являются фактически следствием двух возможных предельных оценок колебательной и вращательной энергий молекулы.

В модели Ватсона предполагается, что вращательная энергия, описываемая гамильтонианом  $H_{02}$ , порядка электронной энергии основного состояния, т.е. согласно (17)

$$H_{02} \sim \lambda^0 \omega_e \sim \chi^4 \chi^{-4+\varepsilon'} \omega_e, \quad \varepsilon' \rightarrow 0, \quad (18)$$

$$H_{02} \sim \chi^2 \omega_e.$$

Отсюда могут быть получены оценки порядков величин колебательных и вращательных операторов

$$r \sim 1, \quad J \sim \chi^{-2+\varepsilon} (\varepsilon' = 2\varepsilon), \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (19)$$

Эта модель может быть названа «сверхбыстрым ротатором». Вторая модель Михайлова (М) может быть названа «сверхвозбужденным осциллятором». В этой модели предполагается, что колебательная энергия, описываемая гамильтонианом  $H_{20}$ , порядка электронной энергии  $\omega_e$ , т.е. согласно (17)

$$H_{20} \sim \lambda^0 \omega_e \sim \chi^2 \chi^{-2+\varepsilon'} \omega_e, \quad \varepsilon' \rightarrow 0,$$

$$H_{02} \sim \chi^2 \omega_{\text{vib}} \sim \chi^4 \omega_e. \quad (20)$$

Отсюда получаются оценки порядков величин колебательных и вращательных операторов

$$r \sim \chi^{-1+\varepsilon}, \quad J \sim 1, \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (21)$$

В этой схеме в разложении молекулярного гамильтониана происходит автоматическое отделение операторов колебательного ангармонизма от колебательно-вращательного взаимодействия:

$$H_{VR}^{(M)} = H_V + H_{VR}' = \sum_{m,n} \{H_{m0} + \sum_n H_{mn}^{(M)}\}. \quad (22)$$

Амат и Нильсен [8] предложили считать наиболее употребимыми значения колебательных квантовых чисел  $\sim 1$  и вращательных  $\sim 10$ , что может быть определено для операторов  $r$  и  $J$  наложением условий

$$r \sim \chi^0, \quad J \sim \chi^{-1}. \quad (23)$$

Установленные из модельных рассуждений соотношения (19), (21) и (23) могут быть распространены на оценки порядков величин колебательно-вращательных возмущений  $H_{mn}$ - и  $S$ -операторов  $S_{mn}$  и колебательных и вращательных коммутаторов. Можно назвать схемы упорядочения, основанные на соотношениях (18) и (20) предельными схемами упорядочения колебательно-вращательных возмущений [7]. В схемах упорядочения, применявшихся в теории спектров молекул, « $\lambda$ -порядки»  $H_{mn}$  [5–8] определяются следующим образом:

$$\langle \lambda \text{-порядки} \rangle H_{mn}(S_{mn}) =$$

$$= \begin{cases} m + \varepsilon n & \text{– Ватсон (W),} \\ m + n & \text{– Амат–Нильсен (A–N),} \\ m + 2n & \text{– Борн–Оппенгеймер–Ока (B–O–O),} \\ \varepsilon m + 2n & \text{– Михайлов (M).} \end{cases} \quad (24)$$

Если, как и раньше, « $\lambda$ -порядок» определить в виде  $\alpha m + \beta n$ , но расширить область значений  $\alpha$  и  $\beta$  включением рациональных чисел, то « $\lambda$ -порядки» приведенных схем можно изобразить в декартовой системе координат ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) в виде лучей [7, 22] (рис. 1).

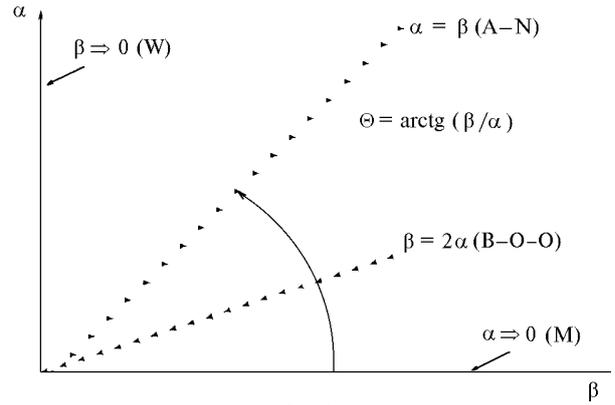


Рис. 1

Условия, накладываемые на порядки величин колебательных и вращательных операторов и коммутаторов [6–8], вытекающие из уравнений (19), (21), (23), для схем упорядочения, применявшихся в теоретической молекулярной спектроскопии, приведены в таблице:

Величина	(W)	(B–O–O)	(A–N)	(M)
$r$	1	1	1	$\chi^{-1+\varepsilon}$
$J$	$\chi^{-2+\varepsilon}$	1	$\chi^{-1}$	1
$[p, q]_r$	$-i$	$-i$	$-i$	$-i\chi^{-2+2\varepsilon}$
$[J_\alpha, J_\beta]_R$	$-i\chi^{-2+\varepsilon} J_\gamma$	$-iJ_\gamma$	$-i\chi J_\gamma$	$-iJ_\gamma$

#### 4. Колебательные контактные преобразования в предельных схемах упорядочения

Унитарные операторы колебательных преобразований в предельных схемах упорядочения имеют вид

$$U_W^{-1} = e^{-iS_{12}} e^{-iS_{13}^{(W)}} \dots e^{-iS_{21}} e^{-iS_{22}^{(W)}} \dots e^{-iS_{30}} e^{-iS_{31}} \dots, \\ U_M^{-1} = e^{-iS_{30}} e^{-iS_{40}} \dots e^{-iS_{21}} e^{-iS_{31}^{(M)}} \dots e^{-iS_{12}} e^{-iS_{22}^{(M)}} \dots. \quad (26)$$

Порядок следования унитарных операторов в  $U_M^{-1}$  и  $U_W^{-1}$  может быть записан в виде следующих упорядоченных таблиц для генераторов преобразований [22] «сверхвозбужденный осциллятор» (M):

$$\begin{array}{cccc} & & \rightarrow r & \\ S_{30} & S_{40} & S_{50} & \dots \\ S_{21} & S_{31}^{(M)} & S_{41}^{(M)} & \dots \\ S_{12} & S_{22}^{(M)} & S_{32}^{(M)} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \quad (27)$$

«сверхбыстрый ротатор» (W)

$$\begin{array}{cccc} & & \rightarrow J & \\ S_{12} & S_{13}^{(W)} & S_{14}^{(W)} & \dots \\ S_{21} & S_{22}^{(W)} & S_{23}^{(W)} & \dots \\ S_{30} & S_{31}^{(W)} & S_{32}^{(W)} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \quad (28)$$

Отличительной особенностью предельных схем упорядочения от схем с целым « $\lambda$ -порядком» (A–N, B–O–O)

является то, что в этих схемах  $S$ -оператор в каждом порядке преобразования состоит из одного оператора  $S_{mn}$  и таким образом при преобразованиях не возникают перекрестные коммутаторы. Следует отметить, что во втором приближении ТВ ( $m + n \leq 4$ ) схема (М) совпадает со схемой (В–О–О), а схема (W) со схемой, предложенной в работе [18], которая может быть сформулирована в виде условий [7]:

$$r \sim 1, J \sim \chi^{4/3}; [p, q] = -i;$$

$$[J_\alpha, J_\beta] = -i\lambda^4 \sum_g e_{\alpha\beta\gamma} J_\gamma; \lambda \sim \chi^{1/3}.$$

Анализ вычисления  $\tilde{H}_{mn}$   $\tilde{M}_{mn}$  высоких порядков [6, 7, 15] показал, что с точки зрения числа коммутаторов схема (W) приводит наикратчайшим путем к результату вычисления  $\tilde{H}_{mn}$  ( $\tilde{M}_{mn}$ ) с высокими степенями  $n$ , а схема (М) с низкими степенями  $n$ , но высокими степенями  $m$ . В любом случае вычисление в предельных схемах упорядочения свободно от вычисления перекрестных коммутаторов, которые возникают в схемах с целым « $\lambda$ -порядком» и в наибольшей степени в схеме Амата–Нильсена, промежуточной между предельными схемами упорядочения (W) и (М).

Следует отметить, что в работах [23, 24] колебательно-вращательный гамильтониан представляется в виде  $H_{VR} = H_V + H'_{VR}$ , при этом операторные члены в [24] группировались по схеме Амата–Нильсена; в схеме упорядочения (М) в разложении  $H_{VR}$  автоматически происходит отделение операторов ангармонического типа,  $H_{m0}$ , и  $H'_{VR}$  имеет структуру, аналогичную [23, 24] ( $H'_{VR} = \sum_{mn} H_{mn}(1 - \delta_{m0})$ ), однако упорядочение  $H_{mn}$  проводится, естественно, не по схеме Амата–Нильсена. Поэтому разбиение  $H_{VR} = H_V + H'_{VR}$  логичнее считать как определенную схему упорядочения, принципиально не отличающуюся от схемы Амата–Нильсена, но не как переопределение нулевого приближения.

Рассмотрим колебательные и вращательные последовательности в ЭГ,  $H_{vib} = \sum H_{m0}$ ,  $H_{tot} = \sum_n H_{0n}$ . Учитывая, что в предельных схемах упорядочения операторный член  $\tilde{H}_{mn}$  в ЭГ порядка электронной энергии  $\omega_e$ , можно получить следующие оценки для предельных членов рассматриваемых рядов:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \tilde{H}_{m0} \approx \lim_{m \rightarrow \infty} \chi^{1/m} \omega_e, \quad (29)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{H}_{n0} \approx \lim_{n \rightarrow \infty} \chi^{-1/n} \omega_e. \quad (30)$$

Таким образом, параметр разложения (параметр малости) для упорядоченных операторных членов в  $H^{\text{eff}}$  определяется уравнениями

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \lambda^p = \lim_{p \rightarrow \infty} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt[p]{\chi}} \rightarrow 1,00 \dots 1 \\ \frac{1}{\sqrt[p]{\chi}} \rightarrow 0,999 \dots \end{array} \right\} \rightarrow 1. \quad (31)$$

Важно отметить, что только вычисления в предельных схемах упорядочения приводят к представлению колебательной или вращательной зависимостей наблюдаемых в терминах бесконечных рядов. Эти зависимости могут быть представлены в виде рядов по колебательным или

вращательным операторам (или соответствующим квантовым числам), подобных рядам Данхэма для двухатомных молекул. На основе такого представления зависимостей операторов наблюдаемых появляются возможности для применения методов улучшения сходимости рядов, например метод Паде-аппроксимантов, и методов, основанных на нелинейных преобразованиях рядов [25].

## 5. Проблемы неопределенности и неоднозначности эффективных гамильтонианов и приближение изолированного колебательного состояния

Эффективный вращательный гамильтониан, построенный в любой из рассмотренных схем упорядочения и удовлетворяющий условию  $[H_R^{\text{eff}}, H_{20}] = 0$ ,  $H_{20}$  – гамильтониан совокупности гармонических осцилляторов, не зависит от схемы упорядочения (следствие независимости собственных значений гамильтониана от унитарного преобразования), но унитарные операторы преобразования по колебательным переменным определяются схемой упорядочения КВ-взаимодействий и связаны в различных схемах унитарными преобразованиями, в частности  $U_W^1 = T^{-1}U_M^1T$ .

Отметим, что эффективный гамильтониан в схеме Амата–Нильсена можно представить в виде квадратной упорядоченной таблицы  $H^{\text{eff}}(A-N) = \sum_{N, mn} H_{mn}^{(N)}(A-N)$ ,  $m = n$ . В любой группировке с конечным « $\lambda$ -порядком», т.е. с  $\lambda \sim \chi^{ab}$  ( $a$  и  $b$  – целые числа) ЭГ вырождается либо в строчную, либо в столбцовую упорядоченные таблицы [26]. Процесс нахождения колебательно-вращательных уровней энергии и молекулярных характеристик из обработки экспериментальных данных через этап спектроскопических моделей и спектроскопических постоянных основан на решении двух фундаментальных проблем динамики колебания и вращения молекулы:

- 1) неопределенности в разложении молекулярного гамильтониана от упорядочения (группировок) внутримолекулярных взаимодействий при построении ЭГ;
- 2) неоднозначности ЭГ при построении редуцированного ЭГ.

Двухступенчатый характер вычисления КВ-уровней энергии молекулы иллюстрируется следующей схемой на рис. 2.

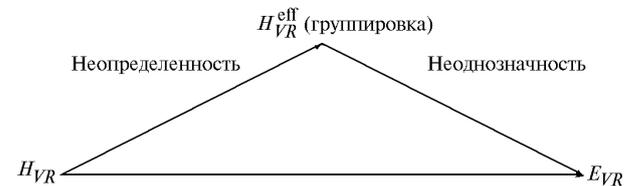


Рис. 2

Параметры в приведенном (редуцированном) гамильтониане связаны с параметрами в ЭГ и генераторах редукиции соотношениями типа

$$\tilde{h} = {}_{(g)}h^{\text{eff}} + \Delta h_{(g)S}. \quad (32)$$

Обсуждение зависимости генераторов редукиции от группировок колебательно-вращательных взаимодействий дано ниже.

Кроме того, оператор эффективного дипольного момента, построенный в соответствии с принципом полноты преобразования [7, 13], также не зависит от применяемой схемы упорядочения (в отсутствие случайных резонансов), т.е. связь спектроскопических параметров с молекулярными единственна. Это заключение является следствием того, что скалярное произведение инвариантно относительно унитарного преобразования, т.е. сохраняет длину вектора, таковым в рассматриваемом случае является матричный элемент дипольного момента, квадрат по модулю которого пропорционален парциальной вероятности перехода (или силе линии), являющейся наблюдаемой.

Сформулированные положения о независимости ЭВГ и оператора эффективного дипольного момента от вариации схем упорядочения колебательно-вращательных возмущений имеют место в приближении изолированных колебательных состояний и определяются приведенными ниже соотношениями:

$$H^{(\text{eff})} = U^{-1} H_{VR} U; \quad U^{-1} = e^{-iS^{(1)}} e^{-iS^{(2)}} e^{-iS^{(3)}} \dots; \quad (33)$$

$$[H^{(\text{eff})}, H_{20}] = 0; \quad (g)H^{(\text{eff})} = (g')H^{(\text{eff})}.$$

Из определения

$$H^{(\text{eff})} = \sum_{mn} \langle H_{2m,n} \rangle = \sum_{mn} \tilde{H}_{2m,n} \quad (34)$$

и соотношения (33) следует

$$(g)\tilde{H}_{2m,n} = (g')\tilde{H}_{2m,n}; \quad (35)$$

$$M^{(\text{eff})} = \dots e^{-iS^{(1)}} M e^{-iS^{(1)}} \dots;$$

$$(g)M^{(\text{eff})} = (g')M^{(\text{eff})}. \quad (36)$$

Из определения

$$M^{(\text{eff})} = \sum_{mn} \tilde{M}_{mn} \quad (37)$$

и соотношения (36) следует

$$(g)\tilde{M}_{mn} = (g')\tilde{M}_{mn}. \quad (38)$$

Соотношения (35) и (38) не выполняются, если имеют место (в энергетическом спектре молекулы) случайные резонансы Ферми или кориолисова типа, т.е. имеют место случайные вырождения или почти вырождения для гармонических колебательных частот (основных или составных) или колебательно-вращательных уровней нулевого порядка, связанных ангармоническими или колебательно-вращательными взаимодействиями порядка расстройки между колебательными или колебательно-вращательными уровнями энергии. Классификация собственных и случайных резонансов во вращательных и колебательно-вращательных спектрах молекул предложена Нильсеном и Аматом [27].

## 6. Определение теоретических неопределенностей упорядочения для ЭГ, ЭДМ

Соотношения (35), (38) – о независимости  $\tilde{H}_{mn}$  ( $\tilde{M}_{mn}$ ) от  $(g)$  в отсутствие случайных резонансов – можно сформулировать в иной форме, выделяя вклад от преобразований перехода от одной схемы упорядочения  $(g)$  к другой  $(g')$ . Отдельные члены в  $H^{(\text{eff})}$  и  $M^{(\text{eff})}$  можно представить в виде

$$\tilde{H}_{mn}^{(g)} = \tilde{H}_{mn}^{(g')} + \tilde{h}_{mn}^{(g \rightarrow g')}; \quad \tilde{M}_{mn}^{(g)} = \tilde{M}_{mn}^{(g')} + \tilde{M}_{mn}^{(g \rightarrow g')}. \quad (39)$$

Колебательные  $S$ -генераторы имеют подобный вид:

$$S_{mn}^{(g)} = S_{mn}^{(g')} + S_{mn}^{(g \rightarrow g')}. \quad (40)$$

Величины  $h_{mn}^{(g \rightarrow g')}$ ,  $M_{mn}^{(g \rightarrow g')}$ ,  $S_{mn}^{(g \rightarrow g')}$  определим как неопределенности группировок или неопределенности упорядочения операторных членов в ЭГ, ЭДМ, колебательных генераторов КП. Условия на  $\tilde{h}_{mn}^{(g \rightarrow g')}$ ,  $\tilde{M}_{mn}^{(g \rightarrow g')}$  и  $S_{mn}^{(g \rightarrow g')}$ , эквивалентные соотношениям (35), (38) и  $\langle S^{(N)} \rangle = 0$ , таковы:

$$\langle \tilde{h}_{2m,n}^{(g \rightarrow g')} \rangle = \tilde{h}_{2m,n}^{(g \rightarrow g')} = 0, \quad \tilde{M}_{mn}^{(g \rightarrow g')} = 0; \quad \langle S_{m,n}^{(g \rightarrow g')} \rangle = 0. \quad (41)$$

Как было отмечено выше, соотношения (35), (38), следовательно и (41), не применимы при анализе локальных возмущений в энергетическом спектре, связанном со случайными резонансами.

## 7. Соотношение для колебательных генераторов метода КП в разных схемах упорядочения

Соотношения для колебательных  $S$ -операторов (9) метода контактных преобразований в различных схемах упорядочения могут быть выведены либо из определения колебательных унитарных преобразований (26) техникой «распутывания» экспоненциальных операторов [28], либо из определения  $\tilde{H}_{mn}$  в коммутаторной форме, т.е. таким образом могут быть найдены  $S_{m,n}^{(g \rightarrow g')}$  и  $S_{m,n}^{(g \rightarrow g')}$ . В третьем приближении ( $m + n \leq 5$ ) соотношения для  $S_{mn}$  в предельных схемах упорядочения могут быть установлены с помощью простой формулы

$$e^a e^b = e^b e^a e^{K_1} e^{K_2}, \quad (42)$$

где

$$K_1 = [a, b], \quad K_2 = \frac{1}{2} \{ [a[a, b]] + [b[a, b]] \},$$

вывод которой аналогичен выводу общей формулы Мюррея или формулы Зассенхауза [28]. Учитывая (26)–(28) и (42), можно получить  $S_{m,n}^{(g \rightarrow g')}$  для предельных схем упорядочения:

$m + n = 4$ :

$$\begin{aligned} S_{13}^{(M \rightarrow W)} &= i [S_{21}, S_{12}], \\ S_{22}^{(M \rightarrow W)} &= i [S_{30}, S_{12}], \\ S_{31}^{(M \rightarrow W)} &= i [S_{30}, S_{21}], \end{aligned} \quad (43)$$

$m + n = 5$ :

$$\begin{aligned} S_{14}^{(M \rightarrow W)} &= i [S_{21}, S_{13}^{(W)}] - \frac{1}{2} [S_{21}, [S_{21}, S_{12}]], \\ S_{41}^{(M \rightarrow W)} &= i [S_{40}, S_{21}] - \frac{1}{2} [S_{30}, [S_{30}, S_{21}]], \\ S_{23}^{(M \rightarrow W)} &= i [S_{30}, S_{13}^{(W)}] \frac{1}{2} [[S_{21}, S_{12}], S_{30}] + i [S_{31}^{(W)}, S_{12}] + \\ &+ [[S_{21}, S_{30}], S_{12}], \\ S_{32}^{(M \rightarrow W)} &= i [S_{30}, S_{22}^{(W)}] + i [S_{40}, S_{12}] + i [S_{21}, S_{12}]_R + \\ &+ \frac{1}{2} [S_{21}, [S_{30}, S_{21}]] + [[S_{30}, S_{12}], S_{30}], \\ S_{05}^{(M \rightarrow W)} &= \frac{1}{2} [S_{12}, [S_{21}, S_{12}]]. \end{aligned} \quad (44)$$

В работе [18] оператор секстичного искажения вычислялся как в группировке (A–N), так и в группировке, совпадающей во втором приближении ТВ с группировкой (W). Можно показать [7], что  $S_{05}^{(A-N)} = S_{05}^{(W)} + \frac{1}{6} [S_{12}, [S_{21}, S_{12}]]$ . С помощью этого соотношения легко устанавливается, что  $\tilde{H}_{06}^{(A-N)} = H_{06}^{(A-N)} + \frac{1}{6} [S_{12}, [S_{21}, S_{12}]]$ ,  $H_{02}$ . Но так как  $S_{mn}$  удовлетворяет условию (41), то и  $\langle S_{05} \rangle^{(g \rightarrow g')} = 0$ ; отсюда следует, что  $\langle \tilde{H}_{06}^{(W)} \rangle = \langle \tilde{H}_{06}^{(A-N)} \rangle$ . Равенство  $\langle S_{05}^{(g \rightarrow g')} \rangle = 0$  легко доказать прямым вычислением коммутаторов.

Схема Амата–Нильсена широко применялась при вычислении спектроскопических параметров в ЭВГ через молекулярные постоянные [8], поэтому, обоснованно привести соотношения для  $S$ -операторов в предельных схемах и схеме Амата–Нильсена. Во втором приближении ТВ эти соотношения легко получаются, если обобщить известную формулу Бейкера–Кэмпбела–Хаусдорфа [28] на случай трех операторов [15]:

$$e^a e^b e^c = \exp \left\{ a + b + c + \frac{1}{2} ([a, b] + [a, c] + [b, c] + \dots) \right\}. \quad (45)$$

Соотношения  $S_{mn}(m+n=4)$  в группировке Амата–Нильсена и предельных группировках имеют вид

$$\begin{aligned} S_{13}^{A-N} &= S_{13}^{(W)} + \frac{i}{2} [S_{21}, S_{12}] = S_{13}^{(M)} + \frac{i}{2} [S_{12}, S_{21}], \\ S_{22}^{A-N} &= S_{22}^{(W)} + \frac{i}{2} [S_{12}, S_{30}] = S_{22}^{(M)} + \frac{i}{2} [S_{30}, S_{12}], \\ S_{31}^{A-N} &= S_{31}^{(W)} + \frac{i}{2} [S_{30}, S_{21}] = S_{31}^{(M)} + \frac{i}{2} [S_{21}, S_{30}], \\ S_{40}^{A-N} &= S_{40}^{(W)} = S_{40}^{(M)}. \end{aligned} \quad (46)$$

Или в иной форме

$$\begin{aligned} S_{mn}^{(A-N \rightarrow W)} &= -S_{mn}^{(A-N \rightarrow M)}, \\ S_{mn}^{(A-N \rightarrow g)} &= C_{mn}^{(A-N \rightarrow g)} K_{mn}, \quad g = (W), (M), \end{aligned} \quad (47)$$

где коэффициенты  $C_{mn}^{(A-N \rightarrow g)}$  и коммутаторы  $K_{mn}$  таковы:

$$C_{mn}^{(A-N \rightarrow g)} = \begin{cases} 1/2 & - (A-N) \rightarrow (M), \\ -1/2 & - (A-N) \rightarrow (W), \end{cases} \quad (48)$$

$$K_{13} = i[S_{12}, S_{21}], \quad K_{22} = i[S_{12}, S_{30}], \quad K_{31} = i[S_{21}, S_{30}]. \quad (49)$$

Кроме того, для  $S_{mn}$ -операторов ( $m+n=4$ ) в группировке (A–N), (W) и (M) существует обобщающее соотношение

$$S_{mn}^{(A-N)} = \frac{1}{2} (S_{mn}^{(W)} + S_{mn}^{(M)}). \quad (50)$$

Это соотношение было установлено еще в [13], исходя из коммутаторных определений  $\tilde{H}_{mn}$  в трех группировках – (A–N), (B–O–O) и группировке работы [18]. Последние две, как было отмечено выше, во втором приближении ТВ приводят к результатам, совпадающим с результатами в предельных группировках (M) и (W) соответственно.

Таким образом, приведенные выше соотношения (43)–(50) получены исходя только из определений унитарных операторов колебательных преобразований (26), следующих из различных упорядочений разложения гамилтониана  $H_{VR}$  с помощью техники «распутывания» экспоненциальных операторов.

## 8. Определение случайных резонансов в спектре

При применении соотношений для генераторов преобразования ( $S$ -функций), полученных в разд. 7 к анализу случайных резонансов в молекуле, необходимо заменить полные  $S_{mn}$ -операторы на звездочные  $S_{mn}^{(*)}$ -операторы. Символ (\*) означает, что в рассматриваемых  $S_{mn}$  в процессе их вычисления исключены резонансные знаменатели [8]. Определим случайные резонансы в молекулярном энергетическом спектре с помощью функции от гармонических частот

$$\Phi(\omega) = \sum_{i=1}^P m_i \sigma_i \omega_i, \quad (51)$$

где  $\omega_i$  – гармонические частоты колебаний;  $m_i$  – натуральные числа;  $\sigma_i = \pm 1$  – знаковые переменные;  $P$  – полиада колебательных состояний.

Случайный резонанс в молекулярном энергетическом спектре определим условием на  $\Phi(\omega)$ -функцию:

$$\Phi(\omega) \approx 0 \quad \text{или} \quad \Theta(\omega). \quad (52)$$

Эквивалентная форма записи этого условия, используемая в спектроскопической литературе, такова:

$$\sum_{j=1}^r m_j \omega_j \approx \sum_{k=r+1}^P m_{r+j} \omega_{r+j}. \quad (53)$$

Заметим, что условие резонанса может быть переписано в иной форме:

$$\Phi(\Omega) = \sum_{i=1}^P m_i \sigma_i \Omega_i \approx 0 \text{ или } \Theta(\Omega), \quad (54)$$

если за нулевое приближение выбран колебательный гамильтониан вида

$$H(0) = H_{20} + \langle \tilde{H}_{40} \rangle + \langle \tilde{H}_{60} \rangle + \dots \quad (55)$$

с собственными значениями

$$\tilde{E}_i^{(0)} = \Omega_i (V_i + \frac{g_i}{2}), \quad \Omega_i = \omega_i + \chi_{ii} + \chi_{iiii} \dots \quad (56)$$

Важно подчеркнуть, что числа  $m_i$  обозначают степень колебательного лестничного оператора  $a_j^{S_j}$  ( $a_j^{S_j} = q_i - i \sigma_i p_j$ ), т.е. операторы  $(a_j^{S_j})^{m_j}$  в операторе резонансного взаимодействия, а знаковые переменные  $\sigma_j$ , входящие в  $\Phi(\omega)$ , удовлетворяют условию

$$\sigma_j (j = 1 \div r) = -\sigma_{r+k} (k = r + i \div p). \quad (57)$$

Из определений (53) и (57) следует, что доминирующий вклад в оператор резонансного взаимодействия определяется оператором вида

$$\sim \prod_{j=1}^r (a_j^{\sigma_j})^{m_j} \cdot \prod_{k=r+1}^P (a_{k+r}^{-\sigma_{j+r}})^{m_{(k+r)}}. \quad (58)$$

Техникой проекционных операторов может быть выделен оператор резонансного взаимодействия из оператора общего вида в ЭВГ

$$V = \sum_{q=\sum_{i=1}^P m_i} C_{n_1 n_2 \dots n_q}^{S_{n_1} S_{n_2} \dots S_{n_q}} a_{n_1}^{S_{n_1}} a_{n_2}^{S_{n_2}} \dots a_{n_q}^{S_{n_q}}, \quad (59)$$

где суммирование проводится по полиадам.

Проекционный оператор может быть представлен в виде функции от  $\delta$ -символов на знаковые переменные  $\sigma_i$ :

$$\Delta^{(\text{полиада})} = \prod_{a=1}^{m_1} \delta_{\sigma_1 \sigma_{n_a}} \dots \prod_{a=1}^{m_p} \delta_{\sigma_p, \sigma(a + \sum_{i=1}^{p-1} n_i)} \prod_{j=1}^r \delta_{\sigma_1 \sigma_j} \prod_{k=r+1}^P \delta_{-\sigma_1, \sigma_{k+r}}. \quad (60)$$

Тогда нерезонансная часть оператора  $V$ , равная  $V^{(*)}$ , получается из (59) введением  $(1 - \Delta)$  символа, т.е.

$$V^{(*)} = V - V(\text{Res}) = V(1 - \Delta). \quad (61)$$

Для двух интересных частных случаев двойного ( $\omega_a \sim \omega_b$ ) и тройного ( $\omega_a \sim \omega_b + \omega_c$  или  $\omega_a \sim 2\omega_b$ ) случайных резонансов  $\Delta^{(P)}$  символ определяется выражениями:

$$\Delta^{(2)} = \delta_{\sigma_a \sigma_{n_1}} \delta_{\sigma_a \sigma_{n_2}} \delta_{\sigma_a, -\sigma_b}, \quad (62)$$

$$\Delta^{(3)} = \delta_{\sigma_a \sigma_{n_1}} \delta_{\sigma_b \sigma_{n_2}} \delta_{\sigma_b \sigma_{n_3}} \delta_{\sigma_a, -\sigma_b}, \quad (63)$$

где  $n_1, n_2, n_3$  – индексы суммирования в операторе взаимодействия  $V$ .

Как было установлено в разд. 7, определенные операторы в ЭГ могут быть представлены в виде

$$\tilde{H}_{mn}^{(g)} = \tilde{H}_{mn}^{(g')} + h_{mn}^{(g \rightarrow g')}, \quad (64)$$

величины  $h_{mn}^{(g \rightarrow g')}$  являются по сути теоретической неопределенностью упорядочения операторных элементов ЭГ. Эта величина обращается в нуль в приближении изолированного колебательного состояния,  $\langle h_{mn}^{(g \rightarrow g')} \rangle = 0$  и зависит

в явном виде от функции  $\tilde{\Phi}(\omega)$  (51). На основании определения коэффициентов величины

$$\tilde{\Phi}(\omega) = [h_{mn}^{(M \rightarrow W)}]_{n_1 \dots n_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m} = h_{n_1 \dots n_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m; \alpha_1 \dots \alpha_n} \prod_{i=1}^m a_{m_i}^{\sigma_i} \prod_{j=1}^n J_{\sigma_j}, \quad (65)$$

где  $\sigma_i = \pm 1$ ;  $\alpha_i = x, y, z$  (или  $0, \pm 1$ );

$$\tilde{\Phi}(\omega) = {}_{(M \rightarrow W)} h_{n_1 \dots n_m}^{\sigma_1 \dots \sigma_m; \alpha_1 \dots \alpha_n}, \quad (66)$$

может быть открыта следующая классификация случайных резонансных взаимодействий:

1) сильное (S):  $\tilde{\Phi}(\omega) \approx 0$ , примером этого типа случайного резонанса является диада ( $v_1, v_3$ ) в молекулах типа метана,

2) среднее (M):  $\tilde{\Phi}(\omega) \approx \Theta(\omega)$ , примером является диада ( $v_2, v_4$ ) молекул типа метана,

3) слабое (W):  $\tilde{\Phi}(\omega) \approx \omega$ , примером является триада резонансных состояний ( $v_1 + v_2, v_3$ ) в несимметричных трехатомных линейных молекулах типа XYZ.

Последний тип резонансного взаимодействия может реализовываться для низких значений квантовых чисел и трактован при вычислениях обычным методом возмущений. Другими словами, эта ситуация в энергетическом спектре может быть трактована и как очень слабое (VW) межмодовое резонансное взаимодействие. Однако в энергетической области, формируемой составными модами, т.е. при увеличении квантовых чисел, классификация случайных резонансов нуждается в коррекции. Рассмотрим некоторые примеры парных и тройных резонансов в молекулярных моделях. Выражение для резонансного параметра в  $h_{22}^{(M \rightarrow W)}$  через молекулярные постоянные имеет вид

$$\tilde{\Phi}_{\text{диада}}(\omega) = {}_{(M \rightarrow W)} h_{ab}^{\sigma_a - \sigma_b} = \sum_m \Phi_{ab,m} \frac{R_m (\omega_a - \omega_b)^2}{[(\omega_a - \omega_b)^2 - \omega_m]}. \quad (67)$$

Из (67) следует, что при строгом равенстве  $\omega_a = \omega_b$  (приближение изолированного колебательного состояния)

$\tilde{\Phi}_{\text{диада}}(\omega) = {}_{(M \rightarrow W)} h_{ab}^{\sigma_a - \sigma_b} = 0$ , что подтверждает результаты о независимости преобразованных операторных членов в ЭГ от схем упорядочения при отсутствии случайных резонансов в энергетическом спектре.

Рассмотрим тройной межмодовый резонанс на примере резонанса  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$  для  $\tilde{H}_{31}$  оператора линейных молекул типа XYZ:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}(\omega)_{\text{триада}} &= {}_{(M \rightarrow W)} h_{123}^{\sigma_1 \sigma_2 - \sigma_3} = \\ &= \sum_{m, s_m} \frac{\Phi_{12m} (-R_m^3 + \gamma R_m^3) (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) \sigma_m}{(-\omega_3 + \gamma \omega_m) (\omega_1 + \omega_3 - \gamma \omega_m)}. \end{aligned} \quad (68)$$

Из (68) следует результат, аналогичный результату для парных резонансов, именно при строгом равенстве  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ :

$$\tilde{\Phi}(\omega)_{\text{триада}} = (M \rightarrow W) h_{123}^{\sigma\sigma\sigma} = 0. \quad (69)$$

## 9. Проблема редукции и упорядочения рядов колебательно-вращательных взаимодействий

Обсудим проблему определения операторных форм  $S$ -генераторов редукции. При решении проблемы построения ЭГ для энергетической области случайных резонансных взаимодействий, согласно существующим воззрениям [7, 8], колебательные генераторы метода контактных преобразований (колебательные  $S$ -функции [8]) заменяются на звездочные генераторы,  $S^*, S_{mn} \rightarrow S_{mn}^{(*)}$ . Таким образом, при анализе случайных резонансов полная  $S$ -функция представляется в виде суммы  $S_{mn} = S_{mn}^{(*)} + S_{mn}(\text{Res})$ , в которой  $S_{mn}^{(*)}$  не зависит, а  $S_{mn}(\text{Res})$  зависит от резонансных знаменателей. В выбранной схеме упорядочения ЭГ для энергетической области изучаемого случайного резонансного возмущения может быть представлен в виде

$$\tilde{H} = \tilde{H}^{(*)} + \tilde{H}(\text{Res}). \quad (70)$$

Такое же соотношение имеет место и для отдельных членов в ЭГ:

$${}_{(g)}\tilde{H}_{mn} = {}_{(g)}\tilde{H}_{mn}^{(*)} + {}_{(g)}\tilde{H}_{mn}(\text{Res}), \quad (71)$$

где индекс  $g$  у  $\tilde{H}_{mn}$  обозначает схему упорядочения, в которой выполнено вычисление операторного вклада в ЭГ.

В соответствии с развитыми положениями теории связанных схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий, как полные колебательные генераторы ( $S$ -функции)  $S_{mn}$ , так и нерезонансные  $S_{mn}^{(*)}$  и резонансные  $S_{mn}(\text{Res})$  их части также будут зависеть от примененной схемы упорядочения. Обратим внимание на следующее важное обстоятельство.

Так как резонансные  $S$ -функции,  $S_{mn}(\text{Res})$ , удовлетворяют тем же общим требованиям инвариантности, что и генераторы редукции, а именно инвариантности относительно операции эрмитовости, изменения знака при операции обращения времени, то появляется возможность определения операторной структуры  $S$ -генераторов редукции на стадии построения ЭГ. Эта процедура определения структуры генераторов редукции может быть выполнена путем замены коэффициентов в

${}_{(g)}S_{mn}(\text{Res})$  и  ${}_{(g)}S_{mn}^{(*)}$  (группировка)  $C^{\dots}(\sum \sigma_i \omega_i n_i \approx \{\frac{\omega}{Q}(\omega)\})$  на некие параметры в  $S_{mn}(\text{редукция})$  и  ${}_{(g)}S_{mn}^{(*)}$ , определяемые при обработке спектров. Эти доводы могут быть иллюстрированы следующей схемой:

$$\begin{array}{ccc} {}_{(g)}S_{mn}(\text{Res})(S_{mn}\Delta^{(n)}) & \longrightarrow & {}_{(g)}S_{mn}(\text{редукция}), \\ \downarrow & & \downarrow \\ {}_{(g)}C^{\dots}(\sum \sigma_i \omega_i n_i \approx \{\frac{\omega}{Q}(\omega)\}) & \longrightarrow & {}_{(g)}C^{\dots}(\text{редукция}). \end{array} \quad (72)$$

Следует подчеркнуть, что заключение о зависимости параметров редукции от схем упорядочения касается только недиагональных элементов операторной матрицы редукции

$${}_{(g)}S(\text{редукция}) = \begin{bmatrix} S_{aa} & {}_{(g)}S_{ab} & \dots \\ \dots & S_{bb} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}. \quad (73)$$

Более подробный анализ проблемы неоднозначности ЭГ будет дан при рассмотрении конкретных типов случайных резонансов и молекулярных систем.

## 10. Эффективные дипольные моменты колебательно-вращательных переходов в молекулах

В соответствии с концепцией связанных схем упорядочения возможно построение в операторе эффективного ИК- или КР-моментов  $M^{\text{eff}}$ , колебательно-вращательного перехода различных по порядкам величины асимптотических подпоследовательностей, типа  $\sum_n \tilde{M}_{m,n}$ , унитарная связь между которыми точно определена (в методе построения  $M^{\text{eff}}$  последовательными контактными преобразованиями эта связь устанавливается применением техники «распутывания» экспоненциальных операторов). В предельных схемах  $M^{\text{eff}}$  задается последовательностью (колебательных) унитарных операторов, записанной в символической форме, матричной таблицы.

Легко видеть, что при таком способе задания последовательности генераторов преобразования каждый из преобразованных операторов в  $M^{\text{eff}}$  будет выражаться через преобразованные эффективные операторы момента более низких степеней, кроме того, возможно представление  $\tilde{M}_{mn}^{(g)}$  в форме  $\tilde{M}_{mn}^{(g)} = \tilde{M}_{mn}^{(g')} + \tilde{M}_{mn}^{(g \rightarrow g')}$ . Эта форма представления операторов в  $M^{\text{eff}}$  полезна при оценке теоретической неопределенности упорядочения  $\tilde{M}_{mn}^{(g \rightarrow g')}$  эффективного оператора  $\tilde{M}_{mn}$ . В этой статье предлагается следующий алгоритм построения оператора  $\tilde{M}_{mn}$ :

I. Первое преобразование осуществляется с генератором  $S_{mn}$  (т.е. операторная форма  $S_{mn}$  идентична форме  $M_{mn}$ ), в предположении, что все предыдущие преобразования более низкого порядка, соответственно и более низких степеней  $r^m J^m$ , уже проведены. Понятно, что это будет вращательный коммутатор с первым членом разложения исходного момента  $M$ .

II. Второе и последующие преобразования выполняются в соответствии с выбранной предельной схемой упорядочения, в предположении и в записи, что все предшествующие унитарные преобразования уже проведены. Таким образом, предлагается алгоритм построения  $M^{\text{eff}}$  на основе обратной последовательности унитарных преобразований.

В чем выигрыш? Некоторая техническая трудность в освоении предложенного «обратного» способа преобразования компенсируется более важным выигрышным результатом, состоящим в том, что преобразованный оператор структуры  $r^m J^m$  ( $\tilde{M}_{mn}^{(g)}$ ) сразу записывается в форме функции операторов структуры  $r^i J^i$  более низких степеней ( $m + n \geq i + j$ ). Этот результат представляется важным при применении  $M^{\text{eff}}$ , вычисленного в высоких приближениях, как к построению спектроскопических моделей моментов,

так и использованию уже имеющейся спектроскопической информации по моментам, полученным из анализа либо другого типа спектров, либо из колебательно-вращательной зависимости моментов изучаемого типа спектров.

**Пример: Моменты первых обертонов и составных тонов.**

Вращательная и колебательная подпоследовательности  $\tilde{M}$  ( $\Delta V = 2$ ) задаются в (W) и (M) соответственно рядами  $\sum \tilde{M}_{2,n}^{(W)}$  и  $\sum \tilde{M}_{2+m,0}^{(M)}$ . В рассматриваемом примере основной интерес лежит в плоскости связи операторов  $\tilde{M}_{mn}^{(g)}$  с исходными молекулярными данными:

$$\tilde{M}_{21} = M_{21} + i[S_{21}, M_{01}] + i[S_{30}, M_{11}], \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{22}^{(W)} &= i[S_{22}^{(W)}, M_{11}] + i[S_{31}^{(W)}, M_{11}] - i[S_{12}, M_{11}] + \\ &+ i[S_{30}, \tilde{M}_{12}] + i[S_{21}, M_{21}] - \frac{1}{2} [S_{21}, [S_{21}, M_{01}]], \end{aligned} \quad (75)$$

где

$$\tilde{M}_{12} = i[S_{12}, M_{01}] + i[S_{21}, M_{11}],$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{22}^{(M)} &= i[S_{22}^{(M)}, M_{01}] + i[S_{31}^{(M)}, M_{11}] - i[S_{12}, M_{11}] + \\ &+ i[S_{21}, \tilde{M}_{21}] + \frac{1}{2} [S_{21}, [S_{21}, M_{01}]]. \end{aligned} \quad (76)$$

Из приведенных соотношений видно, что эффективный оператор  $\tilde{M}_{22}^{(g)}$  есть функция либо  $\tilde{M}_{21}$ , либо  $\tilde{M}_{12}$ , и таким образом при анализе  $F$ -факторов в интенсивностях первых обертонов и составных тонов могут быть использованы как данные, полученные по результатам измерений интегральных интенсивностей ( $\tilde{M}_{21}$ ) этих тонов, так и данные по  $F$ -факторам основных полос.

В этом разделе на примере эффективных дипольных моментов для вращательных переходов в основном и возбужденных изолированных колебательных состояниях представим концепцию Паде-аппроксимант в теории интенсивности как раздел теории связанных схем упорядочения внутри- и межмолекулярных взаимодействий в многоатомных молекулах. Оператор эффективного момента вращательных переходов в изолированных колебательных состояниях в соответствии с результатами разд. 6 и 7 удовлетворяет уравнениям

$$M(R) = \langle \tilde{M} \rangle,$$

$$[M(R), H_{20}] = 0 \quad (77)$$

и имеет вид

$$\tilde{M}(R) = M_{01} + \sum \tilde{M}_{01} + \sum \tilde{M}_{2m,n}(R). \quad (78)$$

В схеме упорядочения «сверхбыстрый ротатор» Ватсона (W),  $\tilde{M}(R)$  представляется в виде следующей упорядоченной таблицы:

$$\begin{array}{cccc} M_{01} & \tilde{M}_{03} & \tilde{M}_{05} & \dots \\ \tilde{M}_{21}(R) & \tilde{M}_{22}(R) & \tilde{M}_{23}(R) & \dots \\ \tilde{M}_{41}(R) & \tilde{M}_{42}(R) & \tilde{M}_{43}(R) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \quad (79)$$

а в схеме упорядочения «сверхвозбужденный осциллятор»

Михайлова (M),  $\tilde{M}(R)$  – в виде такой упорядоченной таблицы:

$$\begin{array}{cccc} M_{01} & \tilde{M}_{21}(R) & \tilde{M}_{41}(R) & \dots \\ \tilde{M}_{22}(R) & \tilde{M}_{42}(R) & \tilde{M}_{62}(R) & \dots \\ \tilde{M}_{03} & \tilde{M}_{23}(R) & \tilde{M}_{43}(R) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \quad (80)$$

Имеется бесконечное, но счетное множество рядов теории возмущений для эффективного оператора дипольного момента, связанных с различными схемами упорядочения КВ-взаимодействий в молекулах. Из этого множества, для эффективного дипольного момента вращательных переходов, могут быть выделены (79) и (80), соответствующие двум предельным схемам упорядочения КВ-взаимодействий. Эффективный оператор  $\tilde{M}(R)$  в предельных схемах упорядочения определяется следующими рядами:

$$\begin{aligned} \tilde{M}^{(W)}(R) &= \sum_n \{ \tilde{M}_{0n} + \tilde{M}_{2n}(R) + \tilde{M}_{4n}(R) + \dots \} = \\ &= M_{01} + \tilde{M}_{03} + \dots \tilde{M}_{21} + \dots, \end{aligned} \quad (81)$$

$$\begin{aligned} \tilde{M}^{(M)}(R) &= \sum_{m=0}^{\infty} \{ \tilde{M}_{m1} + \tilde{M}_{m2}(R) + \tilde{M}_{m3}(R) + \dots \} = \\ &= M_{01} + \tilde{M}_{21} + \dots \tilde{M}_{03} + \dots. \end{aligned} \quad (82)$$

Для анализа изучаемых последовательностей (81) и (82) с точки зрения применения Паде-аппроксимант удобно ввести генерирующий ряд вида

$$g = C_0 + C_1x + C_2x^2 + C_3x^3 + C_4x^4 + \dots \quad (83)$$

Паде-аппроксиманты для этого ряда хорошо известны и могут быть при соответствующей адаптации применены к исследуемой проблеме. В модели (W) реализуется соответствие  $M_{03} = C_2$ ,  $\tilde{M}_{21}(R) = C_3$ , ... , в модели (M) реализуется соответствие  $\tilde{M}_{21}(R) = C_2$ ,  $\tilde{M}_{03}(R) = C_3$ , ... для модельного оператора эффективного дипольного момента  $\tilde{M}(R)$  из трех членов  $M_{01}$ ,  $\tilde{M}_{21}(R)$ ,  $\tilde{M}_{03}(R)$  в соответствии с (79) и (80).

Как и при рассмотрении эффективного оператора квадрупольной связи  $\tilde{M}(R)$  для основного и возбужденного колебательных состояний [22] имеет следующие выражения первых диагональных Паде-аппроксимант в предельных группировках. В (W)-группировке, назовем ее модель (I), диагональная Паде-аппроксиманта для  $\tilde{M}(R)$  имеет вид

$$M_{01} + \frac{(\tilde{M}_{03})^2}{\tilde{M}_{03} - \tilde{M}_{21}(R)}. \quad (84)$$

В (М)-группировке, назовем ее модель (II), эта аппроксиманта имеет следующий вид:

$$M_{01} + \frac{[\tilde{M}_{21}(R)]^2}{[\tilde{M}_{21}(R) - \tilde{M}_{03}]}. \quad (85)$$

Выражения для операторов  $\tilde{M}_{21}(R)$  и  $\tilde{M}_{03}(R)$ , входящих в (84) и (85) Паде-аппроксиманты через молекулярные постоянные, имеют вид

$$\tilde{M}_{21}(R) = \sum_{gi} \left\{ \left( \frac{\partial^2 \mu_g}{\partial q_i^2} \right)_e - \frac{1}{2} \sum_m \Phi_{ijm} \left( \frac{\partial \mu_g}{\partial q_m} \right)_e \Delta_{ij} \right\} \lambda_{f_j}, \quad (86)$$

$$\tilde{M}_{03}(R) = \sum_{\alpha\beta\gamma} \sum_i \left\{ \left( \frac{\partial \mu_g}{\partial q_i} \right)_e \frac{B_i^{\alpha\beta}}{\omega_i} - \sum_{\alpha\varepsilon} S_{\alpha\beta\delta}(\mu_e) \delta^{\varepsilon\delta} e_{\delta\varepsilon\gamma} \right\} J_{\alpha} J_{\beta} \lambda_{f_j}, \quad (87)$$

где  $\left( \frac{\partial \mu_g}{\partial q_i} \right)_e$  и  $\left( \frac{\partial^2 \mu_g}{\partial q_i^2} \right)_e$  – первые и вторые производные дипольного момента по безразмерным нормальным координатам;  $\Phi_{ijm}$  – кубические постоянные ангармоничности;  $\omega_m$  – гармонические частоты колебания;  $(\mu_e)_\gamma$  – компоненты равновесного дипольного момента;  $B_m^{\alpha\beta}$  – вращательные производные;  $e_{\alpha\beta\gamma}$  – единичный антисимметричный тензор;  $S_{\alpha\beta\gamma}$  – параметры генератора редукции  $S_{03}$ ;  $\lambda_{f_j}$  – направляющие косинусы.

Следует отметить, что Паде-аппроксиманты (84) и (85) имеют смысл только для тех правил отбора, которым одновременно удовлетворяют операторы  $M_{21}(R)$  и  $M_{03}(R)$ . В частности, для молекул типа симметричного волчка таковыми правилами отбора по проекции полного углового момента на ось симметрии являются известные правила отбора  $\Delta k = 0$  для разрешенных переходов.

Паде-аппроксиманты (84) и (85) построены из разных строк (или столбцов) упорядоченных таблиц (79) и (80). Проведем анализ моделей I и II, исходя из общих оценок порядков величин в операторе эффективного дипольного момента:

$$\tilde{M} = \tilde{\mu} \Lambda, \quad (88)$$

где  $\Lambda$  – матрица направляющих косинусов;

$$\tilde{M} = \sum_{mn} \tilde{M}_{mn}; \quad (89)$$

$$\tilde{\mu} = \sum_{mn} \tilde{\mu}^{mn}. \quad (90)$$

Порядки величин эффективных дипольных операторов  $\tilde{M}$  и  $\tilde{\mu}^{mn}$  даются формулами [9, 13]:

$$\tilde{M}_{mn} \approx \chi^{m-2+2n} q^m J^{n-1} \Lambda(ea_0); \quad (91)$$

$$\tilde{\mu}^{mn} \approx \chi^{m+2n} q^m J^n \Lambda(ea_0). \quad (92)$$

Из оценок (91), (92) следует, что модель I в варианте (84) имеет особенность в единицах  $J$  в области  $J_{кр} \approx \chi^2$  и не отражает поведение  $\tilde{M}(R)$  в этой области и поведение  $M(R)$  при малых величинах  $J$  до  $J_{кр}$  ввиду особенности в знаменателе. Модель II в варианте (85) также не представляет интереса для малых величин  $J$  до  $J_{кр}$ , исходя из оценок (91) и (92), и является в этой области некоторым вариантом полиномиальной модели  $M_{01} + M_{21}(R)$ .

Важно отметить следующее обстоятельство по применению метода Паде-аппроксимант к оператору эффективного дипольного момента. По построению  $M^{eff} = \tilde{M}$ ,  $\tilde{M}(R)$  в частности, представляется в предельных группировках в виде бесконечных рядов по вращательным либо по колебательным переменным для каждого элементарного возбуждения. Эти ряды, типа (81) и (82) для  $M(R)$ , построенные методом возмущений, должны удовлетворять условиям применимости метода Паде-аппроксимант. Таким образом, этот метод может быть применен к последовательностям из строк в моделях (W) (79) и (M) (80).

Применение метода Паде-аппроксимант к эффективным центробежным дипольным моментам высших порядков для молекулы метана рассмотрено в работе [26]. Приведем первые диагональные Паде-аппроксиманты, описывающие вращательную и колебательную зависимости равновесного дипольного момента:

$$(W) \quad M_{01} + \frac{[\tilde{M}_{03}]^2}{M_{03} - M_{05}}, \quad (93)$$

$$(M) \quad M_{01} + \frac{[\tilde{M}_{21}(R)]^2}{\tilde{M}_{21}(R) - \tilde{M}_{41}(R)}. \quad (94)$$

Для приведенных уравнений (93) и (94), так же как и для подобных уравнений (84) и (85), справедливо требование об одновременном соответствии одним и тем же правилам отбора для всех входящих в Паде-аппроксиманты эффективных дипольных операторов.

## Заключение

Эта статья посвящена физическим основам и применению теории связанных схем упорядочения колебательно-вращательных возмущений в квазижестких молекулах. Только эта теория дает возможность представления эффективных гамильтонианов и эффективных операторов, наблюдаемых в виде бесконечных рядов по компонентам вращательного углового момента для элементарного колебательного возмущения, и наоборот.

Разложение в виде бесконечных рядов повсеместно используется в математическом анализе научных проблем. Но до сих пор не было предпринято попыток применить методы ускорения сходящихся рядов и суммирования расходящихся и слабо сходящихся рядов к решению проблем колебательно-вращательной спектроскопии многоатомных квазижестких молекул. Эта теория будет применяться к решению проблем прямой и обратной спектроскопических задач для конкретных молекулярных систем.

Применение нелинейных преобразований к рядам, полученным методом возмущений, в рамках развиваемой концепции связанных схем упорядочения колеба-

тельно-вращательных взаимодействий значительно расширяет множество спектроскопических моделей для анализа ИК и КР молекулярных спектров, колебательных или вращательных зависимостей физических величин, выводя его за рамки традиционных полиномиальных моделей.

Имеющийся опыт применения неполиномиальных моделей [29–34] подтверждает необходимость развития физических и математических основ теории упорядочения рядов внутримолекулярных взаимодействий.

В представленной статье решены следующие проблемы:

1. Дано обоснование расширения диапазона значений колебательных и вращательных квантовых чисел в проблеме выбора спектроскопических моделей, отличных от модели Амата–Нильсена.

2. Решена проблема соответствия разложений формального и исходного колебательно-вращательного гамильтонианов квазижесткой молекулы.

3. Введены предельные схемы упорядочения внутримолекулярных взаимодействий.

4. Доказана зависимость эффективных гамильтонианов для полиад колебательных состояний от схем упорядочения.

5. Выведены правила определения операторной структуры генераторов редукции.

6. Дано представление эффективных гамильтонианов и эффективных операторов наблюдаемых в виде, содержащем выделенный вклад от упорядочения возмущений; доказано исчезновение этого вклада в приближении изолированного колебательного состояния.

7. Применена «техника распутывания» экспоненциальных операторов при выводе соотношений для колебательных генераторов преобразования ( $S$ -функций) в различных схемах упорядочения.

8. Развита алгоритм построения эффективных дипольных моментов в предельных схемах упорядочения КВ-взаимодействий.

Автор выражает благодарность Дж.К.Г. Ватсону (Канада), Дж.Т. Хоугену (США), Ж. Тарраго (Франция) за полезное обсуждение ряда принципиальных проблем, рассматриваемых в работе; чл.-кор. РАН С.Д. Творогову, д.ф.-м.н. А.Д. Быкову, д.ф.-м.н. Л.Н. Синице и М.А. Смирнову за стимулирующее внимание, поддержку и плодотворные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 99-03-33210) и Миннауки (контракт № 108-5(00)-П).

1. Feynman R. // Phys. Rev. 1951. V. 84 (2). P. 108–128.
2. Kato T. Теория возмущений линейных операторов: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 740 с.
3. Маслов В.П. Теория возмущений и асимптотические методы. М.: МГУ, 1965. Операционные методы. М.: Наука, 1972.
4. Watson J.K.G. // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 465.
5. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М.: ИЛ, 1960. 350 с.
6. Aliev M.R., Watson J.K.G. // Molecular Spectroscopy: Modern Research / Ed. by K.N. Rao. N.Y.: Acad. Press, 1985. V. 3. P. 2–67.
7. Михайлов В.М. // Микроволновая спектроскопия и ее применения. М., 1985. С. 235–328.
8. Amat A., Nielsen H.H., Tarrago G. Rotation-Vibration of Polyatomic Molecules. N.Y.: Marcell Decker, 1971. 370 p.
9. Papoušek D., Aliev M.R. Molecular Vibration-Rotational Spectra. Amsterdam: Elsevier, 1982. 323 p.
10. Hanson H.M., Nielsen H.H., Shafer W.H., Waggoner J. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 40.
11. Hanson H.M., Nielsen H.H. // J. Mol. Spectr. 1960. V. 4. P. 468.
12. Mikhailov V.M. // Proceedings of the IX International Conference of High Resolution Infrared Spectroscopy. CSSR, Liblice, 1986. P. 101.
13. Михайлов В.М. Запрещенные колебательно-вращательные переходы в молекулах: Автореф. ... канд. физ.-мат. наук. М., 1980. 182 с.
14. Mikhailov V.M. // SPIE. 1998. V. 3583. P. 44–52.
15. Михайлов В.М. // Труды VII Всесоюзного симпозиума по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. Томск, 1986. Ч. II. С. 19–27.
16. Oka T. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 5410.
17. Birss F.W. // Mol. Phys. 1976. V. 31. N 2. P. 492–500.
18. Aliev M.R., Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1976. V. 61. P. 29.
19. Niroomand A., Parker P.M. // J. Mol. Spectrosc. 1979. V. 75. P. 754; 1981. V. 85. P. 40.
20. Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1983. V. 101. P. 83.
21. Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1984. V. 103. P. 350.
22. Mikhailov V.M. // SPIE. 2000. V. 4063. P. 134–141.
23. Ельшиевич М.А. // Труды ГОИ. 1938. Т. 12. Вып. 106.
24. Макушкин Ю.С. // Оптика и спектроскопия. 1971. Т. 37. С. 662.
25. Weniger E.J. // Comp. Phys. Rep. 1989. V. 10. P. 189–371.
26. Михайлов В.М., Смирнов М.А. // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 1. С. 44–46.
27. Nielsen H.H., Amat G. // Memoires de la Societe Royale des Sciences de Liege. 1971. V. 1. P. 173.
28. Wilcox R.M. // J. Math. Phys. 1967. V. 8. P. 962.
29. Mikhailov V.M., Smirnov M.A. // SPIE. 2000. V. 4063. P. 90–96.
30. Mikhailov V.M., Smirnov M.A. // SPIE. 1996. V. 3090. P. 135–142.
31. Mikhailov V.M., Smirnov M.A. // SPIE. 1998. V. 3583. P. 60–68.
32. Aliev M.R., Mikhailov V.M., Watson J.K.G. // J. Mol. Spectrosc. 1986. V. 118. P. 544–547.
33. Bykov A.D., Mikhailov V.M., Smirnov M.A. // SPIE. 1998. V. 3583. P. 53–59.
34. Brown L.R., Crisp J.A., Crisp D., Perrin A., Naumenko J.V., Smirnov M.A., Sinita L.N. // J. Mol. Spectrosc. 1998. V. 188. P. 148–174.

#### *V.M. Mikhailov. Ordering schemes (groupings) of vibrational-rotational perturbations in quasirigid molecules.*

The principles of the theory of linked ordering schemes of vibrational-rotational interactions have been developed for quasirigid molecules. Within the framework of the developed theory, the indeterminacy problem of effective Hamiltonians is formulated and solved for the first time. The dependence of reduction contact transformation generators in ambiguity problem of effective Hamiltonians from ordering schemes in accidental resonance interaction equations is proved. The physical verification of introduction of limiting ordering schemes of vibrational-rotational interactions is given. The «unravel technique» of exponential operators is applied to the evaluation of the relationships between vibrational contact transformation generators in limiting ordering schemes of Watson and Mikhailov and in Amat–Nielsen scheme.

For the dipole moments of rotational transitions in the ground and excited vibrational states within the framework of linked vibrational-rotational interaction theory, for the first time the nonpolynomial models in Pade form are developed.