

А.Д. Быков, В.М. Михайлов, В.Н. Стройнова

## Анализ колебательной зависимости изотропной части межмолекулярного потенциала

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 31.07.2001 г.

Получены общие соотношения, позволяющие исследовать влияние степени колебательного возбуждения поглощающей молекулы на изотропную часть потенциала межмолекулярного взаимодействия. Сделана оценка асимптотического ряда теории возмущений для межмолекулярного потенциала в виде первой Паде-аппроксиманты. Проведен численный анализ изотропной части межмолекулярного потенциала для столкновений двух атомов гелия. Построен эффективный оператор межмолекулярного потенциала с помощью теории связанных систем колебательно-вращательных взаимодействий. Оценен асимптотический ряд теории возмущений для эффективного оператора межмолекулярного потенциала в виде первой Паде-аппроксиманты.

### Введение

Исследование колебательной зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия является актуальной задачей молекулярной спектроскопии. Особенно сильно зависимость межмолекулярного потенциала (ММП) от степени колебательного возбуждения поглощающей молекулы проявляется для линий, обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния, когда внутримолекулярные эффекты, такие как ангармонизм колебаний, случайные резонансы Ферми, Дарлингга – Деннисона, становятся доминирующими.

Релаксационные параметры линий – полуширина, сдвиг центра, параметры кросс-релаксации – определяют форму контура и для интерпретации данных, получаемых в экспериментах высокого спектрального разрешения, необходимо рассчитывать их достаточно точно.

Для расчета релаксационных параметров необходимо определить константы ММП и их колебательную зависимость. Эти данные в литературе, как правило, отсутствуют, поэтому восстановление характеристик ММП, в особенности для высоковозбужденных колебательных состояний, из измерений сдвига центра [1–3] путем решения обратной задачи либо расчет колебательной зависимости ММП [4] являются весьма актуальными задачами. Необходимо отметить, что существуют *ab initio* расчеты потенциала межмолекулярного взаимодействия [5], но только для основного состояния, без учета его зависимости от степени колебательного возбуждения.

В теории уширения спектральных линий принято рассматривать ММП сталкивающихся частиц в виде суммы двух слагаемых: изотропной части и анизотропной (зависящей от ориентации молекул):  $V(R) = V_{\text{iso}}(R) + V_{\text{aniso}}(R, \theta)$ , где  $R$  – расстояние между

центрами масс сталкивающихся молекул;  $\theta$  – набор углов, описывающих их взаимную ориентацию. Целью данной работы является получение общих соотношений, позволяющих исследовать зависимость изотропной части ММП от степени колебательного возбуждения молекулы. В работе рассмотрена колебательная зависимость изотропной части межмолекулярного потенциала, поскольку именно эта часть ММП определяет коэффициенты сдвига центров линий давлением буферного газа [1–3]. Асимптотическое разложение  $V_{\text{iso}}(R)$  по обратным степеням  $R$  группируется таким образом, чтобы уже первые слагаемые преобразованного ряда имели правильную асимптотическую зависимость от межмолекулярного расстояния. Перегруппированный ряд далее суммируется с помощью аппроксиманты Паде. Для определения колебательной зависимости используется теория предельных связанных схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий, развитая ранее в [6]. В предельной схеме, соответствующей модели так называемого сверхвозбужденного осциллятора [6], эффективный оператор потенциала  $V_{\text{iso}}(R)$  представлен в виде ряда по степеням колебательных переменных для элементарного вращательного возбуждения. Для суммирования асимптотического ряда теории возмущений для эффективного оператора потенциала  $V_{\text{iso}}(R)$  также применен метод Паде-аппроксиманты. Анализ потенциала  $V_{\text{iso}}(R)$  для различных систем сталкивающихся частиц проведен в приближении первой Паде-аппроксиманты для разных обертонов и составных тонов.

Результаты данной работы необходимы для создания банков данных и атласов спектроскопической информации, для решения задач прохождения лазерного луча через атмосферу. Кроме того, эти результаты могут оказаться полезными при расчете времен  $V$ - $V$ -обмена и  $V$ - $T$ -релаксации.

## Зависимость сдвига центра линии от изотропной части межмолекулярного потенциала

Ранее было показано [1–3], что величина сдвига центра линий, обусловленных переходами на высоко-возбужденные колебательные состояния, определяется в основном изменением изотропной части потенциала  $V_{\text{iso}}(R)$  при колебательном возбуждении поглощающей молекулы. В рамках метода Андерсона–Цао–Карната релаксационные параметры (сдвиг центра и полуширина линии) выражаются следующей формулой [7]:

$$\gamma_{if} - i\delta_{if} = \frac{n}{c} \sum_j \rho(j) \int_0^{\infty} F(v) v dv \times \left( \frac{b_c^2}{2} + \int_{b_c}^{\infty} db b S_{if}(j, b, v) \right); \quad (1)$$

$$S_{if}(j, b, v) = S_1 + S_2, \quad (2)$$

$$S_1 = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt [\langle v_f | V_{\text{iso}}(R) | v_f \rangle - \langle v_i | V_{\text{iso}}(R) | v_i \rangle]. \quad (3)$$

Здесь  $i$  и  $f$  – квантовые числа начального и конечного колебательных состояний;  $\gamma_{if}$  – полуширина линии;  $\delta_{if}$  – сдвиг центра линии;  $\rho(j)$  – матрица плотности возмущающей молекулы;  $F(v)$  – функция распределения Максвелла по скоростям;  $b_c$  – параметр прерывания Андерсона;  $S_{if}(j, b, v)$  – функция прерывания, записанная в виде суммы членов первого и второго порядков теории возмущений. Действительная часть функции  $S_2$  и  $S_1$  определяет сдвиг центра линии. В (3) функция  $S_1$  зависит от разности матричных элементов оператора  $V_{\text{iso}}(R)$  ( $|v_i\rangle$  – колебательные волновые функции начального состояния,  $|v_f\rangle$  – конечного состояния перехода). Потенциал  $V_{\text{iso}}(R)$  может быть представлен в виде суммы вкладов от индукционной и дисперсионной энергии взаимодействия сталкивающихся частиц:  $V_{\text{iso}}(R) = V_{\text{ind}}(R) + V_{\text{disp}}(R)$ . Используя приближение Лондона [8, 9], можно записать изотропную часть ММП в виде ряда по обратным степеням  $R$ :

$$V_{\text{iso}}(R) = \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n}. \quad (4)$$

В (4)  $C_n$  – константы, зависящие от некоторых интегралов, содержащих электронные волновые функции. В общем случае величины  $C_n$  зависят от мгновенной конфигурации ядер и являются функциями колебательных координат. Ряд (4) является примером применения теории возмущений в формализме Рэлея–Шредингера для случая взаимодействия на далеких расстояниях. При выполнении практических расчетов

обычно пренебрегают колебательной зависимостью коэффициентов  $C_n$  и ограничиваются первым членом в разложении (4), пропорциональным  $1/R^6$ . Как известно, первое слагаемое (4) соответствует сумме индукционного взаимодействия типа диполь-наведенный диполь и дисперсионного взаимодействия, соответствующего диполь-дипольному потенциалу. При вычислении дисперсионной части потенциала часто используется приближение Унзольда [8, 9], в котором константы дисперсионного потенциала выражаются через поляризуемости и первые потенциалы ионизации молекул. Далее, интегрируя выражение (3) и переходя от расстояния  $R$  к прицельному параметру  $b$ , можно получить:

$$S_1 = -\frac{3\pi}{8\hbar v b^5} \times \left\{ (\mu_i^2 - \mu_f^2) \alpha_2 + \mu_2^2 (\alpha_i - \alpha_f) + \frac{3}{2} \varepsilon \alpha_2 (\alpha_i - \alpha_f) \right\}. \quad (5)$$

В (5)  $\alpha_2$ ,  $\mu_2$  – средние поляризуемость и дипольный момент возмущающей частицы;  $\alpha_i$ ,  $\alpha_f$  – квантово-механические средние поляризуемости в начальном и конечном колебательных состояниях поглощающей молекулы соответственно;  $\mu_i$ ,  $\mu_f$  – квантово-механические средние дипольного момента;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – потенциалы ионизации. Функция  $S_1$  в (5) содержит вклады только индукционного (первое и второе слагаемые в фигурных скобках) и дисперсионного взаимодействий (третье слагаемое в фигурных скобках).

Расчеты, проведенные в [1–3], показали, что вклад в сдвиг центра линий  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  при уширении  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , атомами инертных газов от функции  $S_1$  будет доминирующим для линий, обусловленных переходами на высоковозбужденные колебательные состояния. Например, вклад в сдвиг центра линий поглощения  $\text{H}_2\text{O}$  от функции  $S_1$  в виде (5) при уширении инертными газами составляет от 75 до 85% величины полного сдвига для линий, образованных переходами из основного в колебательное состояние (301). В [1–3] поляризуемость  $\alpha_f$  возбужденных состояний определялась подгонкой к измеренным значениям сдвига нескольких линий, для других линий сдвиг рассчитывался согласно (5).

В [10] для вычисления сдвигов центров линий  $\text{H}_2\text{O}$ , образованных переходами из основного в колебательные состояния (301), (221), также применялось приближение (5), но использовалась поляризуемость молекулы воды, рассчитанная ab initio. Результаты расчетов [1–3, 10] вполне удовлетворительно согласуются с экспериментом. В [2] приведена колебательная зависимость параметра  $\alpha_f$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , полученная на основе анализа измеренных значений сдвигов линий. В [11] выполнен численный анализ колебательной зависимости поляризуемости  $\alpha_f$  молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  с помощью Паде-аппроксимант.

Таким образом, сдвиг центров линий давлением может быть источником данных о колебательной зависимости изотропной части межмолекулярного по-

тенциала или (в рамках приближения Унзольда) служить для оценки поляризуемости молекул в разных колебательных состояниях.

В общем случае изотропная часть ММП  $V_{\text{iso}}(R)$  может быть представлена в виде асимптотического ряда с коэффициентами  $C_n$ , зависящими от нормальных координат  $q$ :

$$V_{\text{iso}}(R) = \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n(q)}{R^n}. \quad (6)$$

Существенно, что ряд (6) является знакопеременным. Ранее в работе [4] было показано, что разложение ММП, представленного в виде суммы потенциалов Леннарда-Джонса для каждой пары атомов, в ряд по степеням  $1/R$  имеет чередующиеся по знаку коэффициенты.

Поскольку ряд (6) является асимптотическим, то для вычисления его суммы необходимо применить подходящий метод суммирования. При этом можно исходить из следующих соображений. Функция, соответствующая ряду (6), или слагаемые ряда, полученного его преобразованием, должны иметь определенную «форму», т.е. они должны иметь один минимум, отталкивательную часть при  $R \rightarrow 0$  и стремиться к нулю при  $R \rightarrow \infty$ . Поэтому целесообразно предварительно перегруппировать (6) следующим образом:

$$V_{\text{iso}}(R) = \frac{1}{R^6} \times \left\{ \left( C_6(q) + \frac{C_7(q)}{R} \right) + \lambda \left( \frac{C_8(q)}{R^2} + \frac{C_9(q)}{R^3} \right) + \dots \right\}. \quad (7)$$

Здесь  $\lambda$  – формальный параметр, который в конечном результате полагается равным 1. Преобразованный ряд (7), вследствие разных знаков коэффициентов  $C_n(q)$  и  $C_{n+1}(q)$ , должен иметь правильную асимптотику.

Используя далее аппроксиманты [0/1] Паде для вычисления суммы ряда (7), получим:

$$V_{\text{iso}}^{[0/1]}(R) = \frac{1}{R^6} \frac{C_6(q) + \frac{C_7(q)}{R}}{1 + \frac{C_8(q)}{R^2} + \frac{C_9(q)}{R^3}}. \quad (8)$$

Нетрудно показать, что изотропная часть ММП в виде (8) имеет правильную асимптотику. Формально представленное здесь преобразование ряда и его суммирование по формуле (8) эквивалентны последовательному применению методов суммирования Чезаро [12] и Паде [13]. При проведении практических расчетов коэффициенты  $C_6(q)$ ,  $C_7(q)$ , ... можно оценить, например, исходя из представления ММП в виде атом-атомного потенциала.

Далее будем рассматривать нормальные молекулы, в которых колебания являются малыми. Разложим (8) в ряд по степеням нормальных координат:

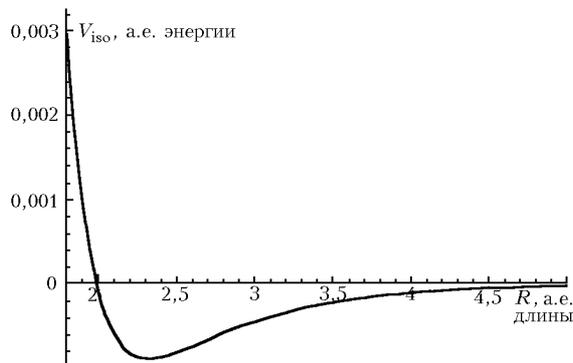
$$V_{\text{iso}}(R) = p_0(R) + \sum_i p_i(R) q_i + \sum_{ij} p_{ij}(R) q_i q_j + \dots \quad (9)$$

Здесь  $p_0(R)$ ,  $p_i(R)$ ,  $p_{ij}(R)$  – коэффициенты, составленные из нулевых, первых и вторых производных от коэффициентов  $C_i$  ( $i = 6, 7, 8, 9$ ) из формулы (8) по нормальным координатам, взятые при равновесной конфигурации молекулы. Например, нулевой член ряда (9) запишется следующим образом:

$$p_0 = (C_6^0)^2 / \left[ R^6 \left( C_6^0 - \frac{C_7^0}{R} + \frac{C_8^0}{R^2} - \frac{C_9^0}{R^3} \right) \right].$$

Из последнего выражения можно видеть что ряд (9) является знакопеременным. Выражения (8) – (9) определяют колебательную зависимость изотропной части ММП. Они могут быть использованы в формулах (1) – (3) для вычисления коэффициентов сдвига линий давлением. С другой стороны, измеренные сдвиги центров линий могут быть использованы для определения коэффициентов разложения (9). Таким образом, согласно соотношениям (1) – (3) дальнейшая задача состоит в определении матричных элементов изотропной части ММП в различных колебательных состояниях. При этом необходимо достаточно полно учесть внутримолекулярные взаимодействия, которые становятся доминирующими при переходе к спектрам в ближней ИК- и видимой областях.

В качестве иллюстрации использования полученных формул на рисунке приведена изотропная часть ММП, рассчитанная по формуле (8). Для расчета



Зависимость [0/1] Паде-аппроксиманты изотропной части ММП от межмолекулярного расстояния  $R$

были взяты следующие значения коэффициентов  $C_n$ :  $C_6 = -1$ ,  $C_7 = 2$ ,  $C_8 = -0,01$ ,  $C_9 = 0,001$  (в атомных единицах). Такие значения коэффициентов  $C_n$  соответствуют взаимодействию двух атомов He [8]. Из графика можно видеть, что формула (8) дает правильную асимптотику изотропной части ММП как при малых ( $R < 2$ ), так и при больших ( $R > 2$ ) расстояниях. На рисунке область  $R < 2$  соответствует отталкивательной части ММП, область  $R > 2$  соответствует притяжению.

Оценки зависимости ММП от величины колебательного возбуждения поглощающей молекулы были выполнены в [4], где потенциал был представлен в виде суммы атом-атомных потенциалов. В качестве парных атом-атомных потенциалов был использован потенциал Леннарда-Джонса и получено его разложение в

ряд Тейлора по колебательным координатам. Численные оценки [4] показали, что для колебательной полосы 0–2 молекулы HF при столкновении с атомом Ag вклад в сдвиг линии от колебательной добавки атом-атомного потенциала составляет 11%.

## Эффективный оператор изотропной части межмолекулярного потенциала

Изотропная часть ММП  $V_{\text{iso}}(R)$  зависит от межмолекулярного расстояния  $R$  и от координат, описывающих колебания ядер сталкивающихся частиц. Поглощающая и возмущающая частицы имеют различные молекулярные характеристики (гармонические частоты колебаний, равновесные вращательные постоянные) и разные параметры малости  $\lambda = (2B_e/\omega_e)^{1/2}$ . Исходя из этого, разложение изотропной части ММП необходимо проводить по ядерным смещениям около положений равновесия опорных конфигураций поглощающей молекулы и молекулы термостата. Наиболее простой путь решения этой проблемы состоит в построении методом контактных преобразований (КП) эффективного оператора изотропной части ММП. Разложение  $V_{\text{iso}}(R)$  может быть представлено в виде ряда по нормальным координатам, записанного в форме (9) с коэффициентами, представляющими собой производные  $V_{\text{iso}}(R)$  по нормальным координатам:

$$V_{\text{iso}}(R) = \sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n(q)}{R^n} = \sum_{m=1,2} \left\{ V_0^m(R) + \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial V^m(R)}{\partial q_i} \right)_e q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 V^m(R)}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e q_i q_j + \dots \right\}, \quad (10)$$

где  $q_i$  – безразмерные нормальные координаты;  $(\partial^n V^m / \partial q_{i_1} \dots \partial q_{i_n})_e$  – производные  $V_{\text{iso}}(R)$  по нормальным координатам, взятые при равновесной конфигурации поглощающей молекулы. Следует отметить, что  $V_{\text{iso}}(R)$  не зависит от ориентации молекул, т.е. является скалярной величиной, поэтому коэффициенты в разложении (10) также являются скалярными величинами. Приведем детали расчета эффективного оператора изотропной части ММП  $V_{\text{iso}}(R)$ . Учет влияния ангармонизма колебаний ядер сталкивающихся частиц на  $V_{\text{iso}}(R)$  проведен в предельной схеме упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий, получившей название «сверхвозбужденный осциллятор» [6]. В этой схеме упорядочения колебательная ( $H_{20}$ ) и вращательная ( $H_{02}$ ) энергии могут быть оценены исходя из соотношений:

$$H_{20} \cong \chi^\varepsilon E_e \cong \chi^2 \chi^{-2+\varepsilon} E_e, \quad H_{02} \cong \chi^2 E_e \cong \chi^2 \omega_{\text{vib}}. \quad (11)$$

Здесь  $E_e$  – электронная энергия первого возбужденного состояния;  $\omega_{\text{vib}}$  – типичная молекулярная колебательная частота;  $\chi$  – параметр Борна – Оппенгеймера;  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Необходимо отметить, что только в этой схеме упорядочения в разложении колебательно-вращательного гамильтониана квазижесткой молекулы

$H_{\text{vr}}$  происходит автоматическое отделение ангармонической части. То есть в предельной схеме «сверхвозбужденный осциллятор» возможно представление  $H_{\text{vr}}$  в виде упорядоченной суммы:

$$H_{\text{vr}}^{(M)} = H_v + H'_{\text{vr}} = \sum_{m=1}^{\infty} \left( H_{m0} + \sum_{n=1}^{\infty} H_{mn}^{(M)} \right). \quad (12)$$

Здесь индекс ( $M$ ) означает предельную схему «сверхвозбужденный осциллятор», в которой предполагается, что чисто колебательная энергия достигает величины порядка электронной энергии. В (12)  $H_{10} = H_{11} = 0$ . В схеме упорядочения ( $M$ ) колебательные контактные преобразования для эффективного оператора ММП проводятся по возрастающим степеням колебательных переменных, и унитарные колебательные преобразования метода КП в схеме упорядочения ( $M$ ) имеют вид

$$U_M^{-1} = e^{-S_{30}} e^{-iS_{40}} \dots e^{-iS_{21}} e^{-iS_{31}} \dots e^{-iS_{12}} e^{-iS_{22}} \dots \quad (13)$$

Преобразованный по колебательным переменным  $V_{\text{iso}}(R)$  может быть представлен в виде ряда по степеням колебательных операторов:

$$\tilde{V}_{\text{iso}} = U_M^{-1} V_{\text{iso}} U_M = \sum_m (\tilde{V}_{\text{iso}})_m. \quad (14)$$

Для учета влияния ангармонизма колебаний ядер на  $V_{\text{iso}}(R)$  главная часть этого ряда может быть аппроксимирована последовательностью вида

$$\tilde{V}_{\text{iso}} = (\tilde{V}_{\text{iso}})_{20} + (\tilde{V}_{\text{iso}})_{30} + (\tilde{V}_{\text{iso}})_{40} + \dots \quad (15)$$

Следует иметь в виду, что операторы с четными степенями по колебательным переменным в (15) имеют как диагональные, так и недиагональные матричные элементы в базисе гамильтониана  $H_{20}$  (совокупности гармонических осцилляторов молекулы). Операторы с нечетными степенями по колебательным переменным в (15) имеют только недиагональные матричные элементы в базисе гамильтониана  $H_{20}$ , причем колебательные операторы степени  $m$  по выделенной моде имеют матричные элементы типа  $\langle v | v + m \rangle$ ,  $\langle v | v + m - 2 \rangle$ , ...  $\langle v | v + 1 \rangle$ . Диагональная в базисе гамильтониана  $H_{20}$  часть эффективного оператора ММП  $\langle V_{\text{iso}}(R) \rangle$  может быть задана уравнением

$$\langle \tilde{V}_{\text{iso}} \rangle H_{20} - H_{20} \langle \tilde{V}_{\text{iso}} \rangle = 0. \quad (16)$$

Преобразованный методом КП по колебательным переменным  $(V_{\text{iso}}(R))_{20}$  выражается через коммутаторы с колебательным генератором  $S_{30}$  в виде

$$(\tilde{V}_{\text{iso}})_{20} = (V_{\text{iso}})_{20} - i [S_{30}, (V_{\text{iso}})_{10}]. \quad (17)$$

Приведем полное выражение для диагональной  $\langle (V_{\text{iso}}(R))_{20} \rangle$  и недиагональной  $((V_{\text{iso}}(R))_{20})_{\text{nd}}$  частей через молекулярные постоянные и коэффициенты разложения (10) – производные  $V_{\text{iso}}(R)$  по нормальным координатам. Для диагональной части имеем:

$$\langle (\tilde{V}_{\text{iso}})_{20} \rangle = \sum_{i,j} \left\{ \left( \frac{\partial^2 (V_i)_{10}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e + \frac{1}{2} \sum_{i,j,m} \frac{\Phi_{ijm}}{\omega_m} \left( \frac{\partial (V_i)_{10}}{\partial q_i} \right)_e \right\} a_i^{+1} a_i^{-1} \Delta_{ij}. \quad (18)$$

Для недиагональной части получим

$$\begin{aligned} \langle (\tilde{V}_{\text{iso}})_{20} \rangle_{\text{nd}} = & \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} \left\{ \left( \frac{\partial^2 (V_i)_{10}}{\partial q_i \partial q_j} \right)_e - \right. \\ & \left. - \sum_m \Phi_{ijm} \frac{\omega_m}{(\omega_i + \sigma\sigma'\omega_j)^2 - \omega_m^2} \times \right. \\ & \left. \times \left( \frac{\partial (V_i)_{10}}{\partial q_i} \right)_e \right\} a_i^\sigma a_j^{\sigma'} (1 - \delta_{\sigma,-\sigma'}) (1 - \Delta_{ij}). \quad (19) \end{aligned}$$

В формулах (18), (19) использованы следующие обозначения:  $a_i = q_i \pm ip_i$  – лестничные операторы;  $\sigma = \pm 1$ ;  $\Phi_{ijm}$  – кубические постоянные ангармоничности;  $\omega_m$  – гармонические частоты колебаний.

Рассмотрим некоторые следствия, вытекающие из теоретико-группового анализа разложения (10) и (15).  $V_{\text{iso}}(R)$  является скалярной величиной и преобразуется при операциях группы симметрии молекулы по полносимметричному представлению. Следовательно, первый член в разложении (15)  $(V_{\text{iso}})_{10}$  содержит только операторы полносимметричных нормальных координат. Другими словами, коэффициенты в первом члене в разложении (10) для всех групп симметрии квазижестких молекул есть производные по полносимметричным нормальным координатам:

$$(V_{\text{iso}})_{10} = \sum_{i \in A'_{1g}} \left( \frac{\partial V_{\text{iso}}}{\partial q_i} \right)_e q_i. \quad (20)$$

Суммирование проводится по всем  $i$ , принадлежащим группе симметрии  $A'_{1g}$ . Правило отбора для определения отличных от нуля коэффициентов в (18), (19) с учетом того, что  $\Gamma(V_{\text{iso}}) = A'_{1g}$ , принимает вид  $[\Gamma_{\text{vib}}^2] \subset A'_{1g}$ , где  $[\Gamma_{\text{vib}}^2]$  означает симметрический квадрат колебательного представления. Так как  $\Gamma_{\text{vib}} = \sum_i \otimes \Gamma_i$ , где  $\Gamma_i$  – представления мод, входящих в  $\Gamma_{\text{vib}}$ , то

$$[\Gamma_{\text{vib}}^2] = \left[ \left( \sum_i \otimes \Gamma_i \right)^2 \right] = \sum_i \otimes [\Gamma_i] \oplus \sum_{ij} \Gamma_i \oplus \Gamma_j. \quad (21)$$

Другими словами, правило отбора (20) распадается на ряд соотношений для неприводимых представлений различных мод (21).

Рассмотрим диагональную в базисе гамильтониана  $H_{20}$  часть  $\langle (V_{\text{iso}}(R)) \rangle$ :

$$\langle \tilde{V}_{\text{iso}} \rangle = \langle \sum_m (\tilde{V}_{\text{iso}})_{m0} \rangle = \langle (\tilde{V}_{\text{iso}})_{20} \rangle + \langle (\tilde{V}_{\text{iso}})_{40} \rangle + \dots \quad (22)$$

Первая диагональная Паде-аппроксиманта [1/1] записывается в виде

$$V_{\text{iso}}^{[1/1]} = \frac{\langle (V_{\text{iso}})_{20} \rangle^2}{\langle (V_{\text{iso}})_{20} \rangle - \langle (V_{\text{iso}})_{40} \rangle}. \quad (23)$$

Для трехатомных молекул полученное уравнение может быть переписано с учетом матричных элементов колебательных операторов  $q$ :

$$V_{\text{iso}}^{[1/1]} = \sum_{i=1,2,3} \frac{\langle (V'_{\text{iso}})_{20} \rangle^2 (v_i + \frac{1}{2})}{\langle (V'_{\text{iso}})_{20} \rangle - \langle (V'_{\text{iso}})_{40} \rangle (v_i + \frac{1}{2})}. \quad (24)$$

Необходимо отметить, что (24) аналогична Паде-аппроксиманте [1/1] для средней поляризуемости, описывающей ее зависимость от колебательных квантовых чисел для квазижестких молекул типа  $\text{H}_2\text{O}$  [11]. Для двухатомных молекул, имеющих одно колебание,  $i = 1$ ,  $v_i = v$ . Таким образом, получены асимптотические оценки для бесконечного ряда эффективного оператора изотропной части ММП в виде первой диагональной Паде-аппроксиманты. Используя формулы (23), (24), можно вычислить сумму ряда ММП с диагональными матричными элементами  $V_{\text{iso}}(R)$ , полученными в работе [4] для двух- и трехатомных молекул с атом-атомным потенциалом в виде Леннарда-Джонса.

## Заключение

В данной работе получены асимптотические оценки в форме первой Паде-аппроксиманты для бесконечных рядов двух видов. Формула (8) представляет собой асимптотическую оценку изотропной части ММП с коэффициентами  $C_m$ , зависящими от колебательных координат  $q$ . Получена [0/1] Паде-аппроксиманта для изотропной части ММП, описывающая ее правильную асимптотику в области изменения межмолекулярного расстояния  $0 < R < 5$  (см. рисунок). Формула (24) является асимптотической оценкой в виде [1/1] Паде-аппроксиманты для эффективного оператора изотропной части ММП с явной зависимостью от колебательного квантового числа.

Авторы благодарны члену-корреспонденту РАН С.Д. Творогову, руководителю школы «Оптическая спектроскопия молекул и радиационные процессы в атмосфере», за внимание к работе.

Работа поддержана Советом по грантам президента РФ для поддержки научных школ (грант № 00-15-98589).

1. Быков А.Д., Коротченко Е.А., Макушкин Ю.С., Пономарев Ю.Н., Сицица Л.Н., Солодов А.М., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Исследование сдвигов центров линий водяного пара давлением воздуха // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1. № 1. С. 40–45.
2. Гроссман В.Э., Броуэлл Э.В., Быков А.Д., Капитанов В.А., Коротченко Е.А., Лазарев В.В., Пономарев Ю.Н., Сицица Л.Н., Стройнова В.Н., Тихомиров Б.А. Экспериментальное и теоретическое исследование сдвигов линий  $\text{H}_2\text{O}$  давлением  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и воздуха // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3. № 7. С. 675–690.
3. Lazarev V.V., Ponomarev Yu.N., Stroynova V.N., Sumpf B., Fleishmann O., Waschull J., Kronfeldt H.D. Noble gas

- pressure-induced broadening and shift of H<sub>2</sub>O and SO<sub>2</sub> absorption lines // J. Mol. Spectrosc. 1995. V. 173. P. 177–193.
4. *Bykov A.D., Stroinoва V.N.* Vibrational dependence of intermolecular potential // Proc. of XIII Symposium and School in HR Mol. Spectrosc. SPIE. 1999. V. 4063. P. 217–223.
  5. *Schwenke D.W., Watch S.P., and Taylor P.R.* A potential energy surface for the process H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → H + H + H<sub>2</sub>O: Ab initio calculations and analytical representation // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2986–2999.
  6. *Михайлов В.М.* Схемы упорядочения (группировки) колебательно-вращательных возмущений в квазижестких молекулах // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 1. С. 20–33.
  7. *Robert D., Bonamy J.* Short-range force effects in semiclassical line broadening calculations // J. of Physics. 1979. V. 40. P. 923–943.
  8. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
  9. *Huiszoon C.* Ab initio calculations of multipole moments, polarizabilities and isotropic long range interaction coefficients for dimethylether, methanol, methane, and water // Mol. Phys. 1986. V. 88. P. 865–885.
  10. *Gamache R.R., Lynch R., and Neshiba S.P.* New development in the theory of pressure-broadening and pressure-shifting of spectral lines of H<sub>2</sub>O... // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1998. V. 59. P. 319–335.
  11. *Mikhailov V.M., Stroinoва V.N.* Analysis of H<sub>2</sub>O mean polarizability vibrational dependence // Proc. of VIII Symposium in Atmospheric and Oceanic Optics. SPIE. 2001 (in press).
  12. *Харди Г.* Расходящиеся ряды. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1951. 499 с.
  13. *Бейкер Дж., Грейвс-Моррис П.* Аппроксимации Паде. М.: Мир, 1986. 502 с.

*A.D. Bykov, V.M. Mikhailov, V.N. Stroinoва.* **Analysis of the vibrational dependence isotropic part of intermolecular potential.**

Given paper is aimed to the obtaining of general relations, which allow one to investigate the influence of vibrational excitation level of absorbing molecule on isotropic part of intermolecular potential. The estimation of perturbation theory asymptotic series of intermolecular potential is obtained in the form of the first Pade approximant. The calculational analysis of intermolecular potential isotropic part is performed for the case of two helium atoms collision. The effective operator for intermolecular potential isotropic part is generated using the theory of linked schemes of rotation-vibrational interactions. The estimation of perturbation theory asymptotic series for effective operator of intermolecular potential isotropic part is obtained in the form of the first Pade approximant.