

В.М. Михайлов, М.А. Смирнов

## Вращательная зависимость гигантского $l$ -удвоения и дипольные моменты ИК-переходов в области кориолисова резонанса в многоатомных молекулах

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 29.05.2006 г.

Проведен анализ кориолисова резонанса первого порядка между невырожденными и вырожденными нормальными колебаниями в молекулах типа симметричного волчка, приводящего к удвоению подуровней вырожденного колебания со значениями квантовых чисел проекций полного и колебательно-угловых моментов, равными единице ( $k = l = \pm 1$ ), при больших значениях вращательного возмущения. Эффективный гамильтониан для «гигантского  $l$ -удвоения»  $H_{g.d}$  построен на основе теории связанных схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий. Теория нелинейных преобразований рядов применена к анализу полученного ряда по  $J^2$  в  $H_{g.d}$ . Первая диагональная Паде-аппроксиманта для вращательной зависимости гигантского  $l$ -удвоения представлена в виде

$$\tilde{H}_{g.d} = \sum \alpha \tau a_s^{-\sigma} a_t^{\sigma} J_{\tau} \left\{ 1 + \frac{(C_{2,J} J^2)^2}{C_{2,J} J^2 - C_{4,J} J^4} \right\},$$

где  $\alpha$ ,  $C_{2,J}$ ,  $C_{4,J}$  — коэффициенты в операторах  $H_{21}$ ,  $\tilde{H}_{23}$ ,  $\tilde{H}_{25}$  в  $H_{g.d}$ . Приведены также диагональные Паде-аппроксиманты более высокого порядка, в частности [2/2], в терминах коэффициентов разложения ряда для исследованной вращательной зависимости гигантского  $l$ -удвоения по  $J^2$ . Получены соотношения для параметров в факторе Германа–Уоллиса через молекулярные постоянные в случае сильного ( $v_A$ ,  $v_E$ ) кориолисова резонанса. Приведены результаты численных расчетов в факторе Германа–Уоллиса для молекул  $\text{CH}_4$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCN}$ .

### Введение

В молекулах типа симметричного волчка гармоническое силовое поле таково, что существует парный резонанс между некоторыми частотами вырожденных ( $v_t$ ) и невырожденных ( $v_s$ ) основных колебательных мод. Вращательные подуровни этих мод сильно возмущены резонансным взаимодействием, называемым случайным резонансом типа Кориолиса [1]. Резонансное взаимодействие этого типа приводит (в молекулах тригональной симметрии) к удвоению подуровней моды  $v_t$  со значениями квантовых чисел проекции полного углового момента  $\mathbf{J}$  и колебательно-углового момента  $\mathbf{L}$ , равными единице:  $k = l = \pm 1$ . При этом величина расщепления подуровней согласно существующим теориям [2, 3] линейно зависит от квантового числа полного углового момента  $\mathbf{J}$ . Этот эффект неоднократно наблюдался в ИК-спектрах некоторых молекул симметрии  $C_{3v}$  ( $\text{XH}_3$ ,  $\text{YXH}_3$ ) и получил название «гигантского  $l$ -удвоения» [3]. Теоретические исследования этого эффекта ограничивались рассмотрением первого исчезающего вклада в операторе кориолисова взаимодействия, и не ставился вопрос о поведении расщепления уровней при больших энергиях вращения —  $J$ .

Цель настоящей статьи заключается в описании вращательной зависимости эффекта гигантского

$l$ -удвоения в симметрического типа молекулах в виде дробно-рациональных функций квантового числа полного углового момента.

Построение основано на концепции связанных схем упорядочения (группировок) колебательно-вращательных взаимодействий [4] эффективного гамильтониана для вращательной зависимости кориолисова типа резонансного взаимодействия.

В доминантном приближении оператор кориолисова резонансного взаимодействия в разложении исходного колебательно-вращательного гамильтониана для молекул симметрии  $C_{3v}$  может быть представлен в следующих эквивалентных видах [4–6]:

$$H_{21}(v_t, v_t) = \frac{iB_x^{(e)} \zeta_{nt_2}^x}{\sqrt{\omega_n \omega_t}} \times \sum_{t=\pm 1} \tau \{ \omega_n p_n(q_{t\tau} J_{-\tau}) + \omega_t q_n(p_{t\tau} J_{-\tau}) J_{-\tau} \}. \quad (1)$$

В формуле (1) использованы общепринятые обозначения для молекулярных констант:  $B_x^e$  — равновесное значение вращательной постоянной;  $\zeta_{nt_2}$  — кориолисова постоянная;  $\omega_n$ ,  $\omega_t$  — гармонические частоты невырожденной и вырожденных мод.

Гамильтониан в нулевом приближении и эффективный вращательный гамильтониан в возбужденном колебательном состоянии (V) могут быть

представлены в виде сумм операторов (в системе обозначений  $H_{mn}$  [3]):

$$H_0 = H_{20} + H_{02}, \quad (2)$$

$$H^{eff} = H_0^V + H_0^R. \quad (3)$$

Диагональная в  $H_{20}$  энергия кориолисова взаимодействия определяется соотношением

$$\langle H_{21} \rangle = \langle 2\pi_\alpha J_\alpha \rangle, \quad (4)$$

где скобка  $\langle \rangle$  обозначает супероператор выделения диагональной в  $H_{20}$  части;  $\pi_\alpha$  и  $J_\alpha$  — компоненты колебательного и полного углового моментов на молекулярно-фиксированную ось  $\alpha$ .

Можно включить в  $H_0^R$  все операторы  $\tilde{H}_{mn}$ , имеющие тот же порядок величины, что и вращательные постоянные;  $\sim \chi^2 \omega_{vib} \sim \chi^4 \omega_e$  ( $\chi$  — параметр Борна—Оппенгеймера), т.е.  $H_0^R$  может быть представлен в виде суммы следующих операторов:

$$H_0^R = H_{02} + \langle H_{21} \rangle + \langle \tilde{H}_{40} \rangle. \quad (5)$$

Для молекулы типа симметричного волчка  $H_0^R$  может быть представлен в виде:

$$H_0^R = B_x J^2 + (B_x - B_z - \sum_t \tilde{\zeta}_t) J_z^2 + \sum_t (\tilde{\zeta}_t + \kappa_{lt}) \hat{l}_t^2 + \sum_t \tilde{\zeta}_t G_t^2, \quad (6)$$

где  $\tilde{\zeta}_t = 2B_z \zeta_{t2}^2$ ;  $\kappa_{lt}$  — постоянные в операторе  $\tilde{H}_{40}$  и введен оператор  $G_t = J_z - \hat{l}_{t_z}$ , а оператор проекции колебательного момента моды на ось симметрии записывается через лестничные операторы  $a_t^{\sigma\tau}$  (см. Приложение) следующим образом [7]:

$$l_{t_z} = \frac{1}{8} \sum_{\sigma\tau=\pm 1} \sigma\tau a_t^{\sigma\tau} a_t^{-\sigma,-\tau}. \quad (7)$$

При переходе от оператора  $l_t$  к нулевому оператору  $\hat{l}_{t_z} \rightarrow 0 \cdot \hat{l}_t$ , что соответствует реализации невырожденных колебательных состояний, оператор  $G$  переходит в оператор  $J_z: \hat{G} \rightarrow J_z$ . В силу очевидных условий для коммутаторов

$$[J_z, l_{t_z}] = [J_z, G] = [l_{t_z}, G_t] = 0 \quad (8)$$

должна выполняться коммутативность

$$[J_z, H_{20}] = [\hat{l}_t, H_{20}] = [G_t, H_{20}] = 0. \quad (9)$$

Таким образом, для молекул типа симметричного волчка гармонический гамильтониан  $H_{20}$  и операторы проекции углового момента моды  $\hat{l}(l_{t_a}, l_{t_b}, l_{t_c})$  на ось симметрии,  $l_{t_c}$ , имеют общий спектр собственных значений. Колебательно-вращательные состояния вырожденной моды  $v_t$  можно определять кроме главного квантового числа  $v_t$  квантовыми

числами  $k$ ,  $l_t$  и  $G$ , т.е. квантовое число  $G_t$  является хорошим квантовым числом. При больших  $J$ , т.е. когда  $J \gg \chi^{-1}$ , первый член  $H_{21}$  в  $H_0^R$  становится доминирующим. Соотношения чисто вращательной и кориолисовой энергий при больших  $J$  даны в [8]. В данной статье предложена модель для описания вращательной зависимости гигантского  $l$ -удвоения как в полиномиальной, так и в неполиномиальной формах.

## 1. Эффективный гамильтониан для гигантского $l$ -удвоения

Кориолисово взаимодействие в молекулах типа симметричного волчка между невырожденной  $v_s$  и дважды вырожденной  $v_t$  модами в разложении исходного гамильтониана в доминантном приближении определяется оператором, записанным в отличие от (1), через лестничные операторы:

$$H_{21}(v_s, v_t) = \frac{1}{4} \frac{B_x^{\nu} \zeta_{st}^x}{\sqrt{\omega_s \omega_t}} \sum_{\tau, \sigma, \sigma' = \pm 1} \tau (\sigma \omega_s - \sigma' \omega_t) a_s^\sigma a_t^{\sigma' \tau} J_{-\tau}. \quad (10)$$

При резонансе между гармоническими частотами  $\omega_s \approx \omega_t$  возможно анализировать  $H_{21}$  в (10) в рамках теории возмущений только для нерезонансной части:

$$H_{21}^{(*)} = \frac{1}{4} \frac{B_x^{\nu} \zeta_{st}^x}{\sqrt{\omega_s \omega_t}} \sum_{\sigma\tau} \sigma\tau (\omega_s - \omega_t) a_s^\sigma a_t^{\sigma\tau} J_{-\tau}. \quad (11)$$

Соответствующая оператору  $H_{21}$  (11)  $S$ -функция метода контактных преобразований определяется соотношением

$$S_{21}^{(*)} = -\frac{i}{4} \frac{B_x^{\nu} \zeta_{st}^x}{\sqrt{\omega_s \omega_t}} \sum_{\sigma\tau} \tau \frac{\omega_s - \omega_t}{\omega_s + \omega_t} a_s^\sigma a_t^{\sigma\tau} J_{-\tau}. \quad (12)$$

Резонансная часть оператора  $H_{21}(v_s, v_t)$  в соответствии с определением (10) имеет вид

$$\tilde{H}_{21}(v_s, v_t) = \alpha \sum_{\sigma\tau} \sigma\tau a_s^\sigma a_t^{-\sigma\tau} J_{-\tau}, \quad (13)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{4} \frac{B_x^{\nu} \zeta_{st}^x (\omega_s + \omega_t)}{\sqrt{\omega_s \omega_t}}. \quad (14)$$

При анализе случайных резонансов в молекулах следует использовать оператор  $S_{mn}^{(*)}$  вместо полного генератора контактных преобразований  $S_{mn}$ .

Эффективный гамильтониан (ЭГ), учитывающий случайные резонансы типа кориолисова и существенные резонансные взаимодействия в многоатомных молекулах и радикалах, в рамках рассматриваемой проблемы, наиболее простым способом может быть сконструирован в предельной группировке (W), предложенной Ватсоном [8]. Концепция упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий в квазижестких молекулах развита в [9] и представлена в следующей таблице.

**Определение порядков величин колебательных  
и вращательных операторов и коммутаторов в разных  
схемах упорядочения**

Параметр	W	AN	BOO	M
$r$	1	1	1	$\chi^{-1+\varepsilon}$
$J$	$\chi^{-2+\varepsilon}$	$\chi^{-1}$	1	1
$[p, q]_r$	$-i$	$-i$	$-i$	$-i\chi^{-2+2\varepsilon}$
$[J_\omega, J_\beta]_R$	$-i\chi^{-2+\varepsilon}$	$-iJ_\gamma\chi^{-1}$	$-iJ_\gamma$	$-iJ_\gamma$

В таблице приняты следующие обозначения и сокращения:  $q, p$  – нормальные координаты и сопряженные им импульсы;  $J_\alpha$  – компоненты полного углового момента;  $i$  – мнимая единица;  $\varepsilon$  – параметр малости,  $\varepsilon \rightarrow 0$ ; W обозначает сокращенное название схемы упорядочения колебательно-вращательных возмущений (группировки) Ватсона и далее по этому же принципу: AN – Амата–Нильсена; BOO – Борна–Опшенгеймера–Ока; M – Михайлова.

Кратко обсудим две схемы упорядочения W и M, получившие названия предельных схем упорядочения [4, 9, 11].

*W-схема упорядочения.* В этой схеме приняты в соответствии с таблицей следующие порядки величин для операторов:

$$H_{20} \sim \chi^2 E_e, \quad (15)$$

$$H_{02} \sim \chi^\varepsilon E_e \sim \chi^A \chi^{-4+\varepsilon} E_e, \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad (16)$$

*M-схема упорядочения.* В этой схеме приняты в соответствии с таблицей следующие порядки величин для операторов:

$$H_{20} \sim \chi^\varepsilon E_e \sim \chi^2 \chi^{-2+2\varepsilon} E_e, \quad \varepsilon \rightarrow 0, \quad (17)$$

$$H_{02} \sim \chi^4 E_e \sim \chi^2 \omega_{vib}. \quad (18)$$

Форма ЭГ в различных группировках колебательно-вращательных взаимодействий может быть связана с различными типами таблиц [10]. В схеме упорядочения Амата–Нильсена ЭГ может быть представлен в виде квадратной упорядоченной таблицы

$$H^{eff} = \left\| \vec{H}_{mn}^m \right\| \downarrow, \quad m = n. \quad (19)$$

ЭГ в схемах упорядочения W или M может быть представлен как предельные случаи вырождения таблиц в столбец или строку:

типа W	типа M,
$ H_{mn}  \quad m \ll n$	$\overline{H_{mn}} \quad m \gg n,$
строка	столбец.

(20)

ЭГ для описания вращательной зависимости эффектов  $l$ -удвоения, включая «гигантское  $l$ -удвоение», может быть введен в группировке W следующим рядом:

$$H_d^{eff} = H_{cent} + \sum \{ \tilde{H}_{2,2n+1} + \tilde{H}_{2,2n} \} = H_{cent} + (H_{20} + \tilde{H}_{22} + \tilde{H}_{24} + \dots) + (\tilde{H}_{21} + \tilde{H}_{23} + \tilde{H}_{25} + \dots). \quad (21)$$

Редукция ЭГ для случая парного межмодового резонансного взаимодействия исследована в работе

[11]. Необходимо отметить, что редукция, в общем виде, ЭГ в дважды вырожденных состояниях молекул симметрии  $C_{3v}$  обсуждена в обзоре [12], детальные соотношения спектроскопических и молекулярных постоянных представлены в [13]. В нередуцированной форме и приближении изолированного колебательного состояния обсуждение вращательной зависимости кориолисова взаимодействия первого порядка дано в работе [8], а в данной статье развиваются спектроскопические модели для редуцированного ЭГ, описывающего «гигантское  $l$ -удвоение» в симметрических молекулах.

ЭГ для «гигантского  $l$ -удвоения» представим рядом

$$\tilde{H}_{g,d} = P_{11} \left( \sum_n H_{2,2n+1} \right) P_{1-1}, \quad (22)$$

где  $P_{11} = P_{|l=1|, |k=1|}$  – оператор проецирования на оболочку состояний со значениями проекций псевдоколебательного и полного угловых моментов на ось симметрии, равными единице. Операторная последовательность (22) для резонанса  $A-E$  в молекулах аксиальной, в том числе тригональной, симметрии может быть представлена в виде произведения тензорного операторного множителя для изучаемого резонанса и скалярного операторного множителя как функции полного углового момента  $J$  и его проекции  $J_z$ . Это утверждение легко доказывается на основе представленных выше свойств симметрии колебательных и вращательных операторов:

$$\tilde{H}_d = \sum_\tau \tau a_s^\sigma a_t^{-\sigma\tau} J_{-\tau} \alpha \{ 1 + C_{2J} J^2 + C_{2K} J_z^2 + C_{4J} J^4 + C_{4JK} J^2 J_z^2 + \dots \}, \quad (23)$$

где  $C_{n,J(K)} = (\tilde{h}_{2,n}) / \alpha, \tilde{h}_{2,n}$  – коэффициенты в операторах  $\tilde{H}_{2,n}$  (резонанс). Принимая во внимание действие проекционного оператора  $P_{11}$  в  $\tilde{H}_{g,d}$ , получаем следующее определение эффективного гамильтониана для вращательной зависимости гигантского  $l$ -удвоения:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{g,d} &= P_{11} \sum \tau a_s^\sigma a_t^{-\sigma\tau} J_{-\tau} \alpha \left\{ 1 + \sum_n C_{2n,J} J^{2n} \right\} P_{1-1} = \\ &= P_{11} \sum \tau a_s^\sigma a_t^{-\sigma\tau} J_{-\tau} P_{1-1} f(J^2). \end{aligned} \quad (24)$$

К последовательности в фигурных скобках сложно применить методы улучшения сходимости рядов, так называемые нелинейные преобразования последовательностей, имея в виду  $[J^2, H_0^R] = 0$  и замену  $J^2 \rightarrow J(J+1)$ . Диагональная Паде-аппроксиманта для  $f(J^2)$ , которую удобно применять при практических обработках спектров в наинизшем порядке, следующим образом модифицирует ЭГ для гигантского  $l$ -удвоения:

$$\tilde{H}_{g,d} = P_{11} \sum \tau a_s^\sigma a_t^{-\sigma\tau} J_{-\tau} \alpha P_{1-1} \left\{ 1 + \frac{(C_{2J})^2}{C_{2J} - C_{4J} J^2} J^2 \right\}, \quad (25)$$

где  $\alpha$ ,  $C_{2J}$  и  $C_{4J}$  — коэффициенты в резонансных операторах  $H_{21}$ ,  $\tilde{H}_{23}$  и  $H_{25}$  соответственно.

Есть два предельных случая для  $H_{g,d}$ : в первом ( $C_{4J} \ll C_{2J}$ ) он появляется в полиномиальной форме; во втором ( $C_{2J} \sim \epsilon C_{4J}$ ) он определяет характеристические свойства аналитической функции  $f(J^2)$  (простые полюсы, точки ветвления и т.д.). В единицах  $J$  расстояние до первого полюса  $C_{2J} - C_{4J} \sim 0$  может быть оценено следующей формулой:

$$\langle J^2 \rangle \sim C_{2J} / C_{4J}, \quad (26)$$

$$J_{\text{critical}} \sim \text{modul} \sqrt{\langle J^2 \rangle_{\text{critical}}} \sim \text{modul} \sqrt{C_{2J} / C_{4J}}. \quad (27)$$

Приведенные в таблице определения различных схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий дают возможность построения эмпирических моделей для описания рассматриваемого эффекта в терминах параметра разложения  $\lambda$ , который есть функция параметра Борна—Оппенгеймера,  $\lambda \sim \chi^{a/b}$  [9], и полного углового момента. Суммирование возникающих при таком подходе рядов типа  $\sum \lambda^m J^n$  возможно проводить методами, описанными в [14–16]. Приведем в качестве примера две последовательности и соответствующие Паде-аппроксиманты.

Запишем упрощенную модель для  $\tilde{H}_{g,d}$ :

$$\tilde{H}_{g,d} = \sum (\alpha a_s^\sigma a_t^{-\sigma} J_{-\tau}) \left\{ 1 + \lambda J^2 + \sum_{n=3}^{\infty} \lambda^{2n-1} (J^2)^n \right\}, \quad (28)$$

где  $\lambda \sim \chi^{1/2}$ , суммирование по Паде-методу дает одно и то же выражение для всех Паде-аппроксимант, исключая тривиальную:

$$\tilde{H}_{g,d} = \sum P_{11} (\alpha a_s^\sigma a_t^{-\sigma} J_{-\tau}) P_{11} \times \left\{ \frac{1 + (-\lambda^2 + \lambda) J^2 + (\lambda^3 + \lambda^2) J^4}{-\lambda^2 J^2 + 1} \right\}. \quad (29)$$

С другой стороны, ряд для  $f(J^2)$  с суммой  $\sum_{n=3}^{\infty} (-1)^{n+1} \lambda^{2n-1} (J^2)^n$  в скобках дает тот же результат, если заменить знак  $J^2$  в формуле (28).

Это выражение было получено для рассматриваемых рядов по  $J^2$  с помощью Паде-аппроксимант до шестого порядка включительно. Данная формула может быть использована для вычисления вращательных вкладов в гигантское  $l$ -удвоение для молекул типа симметричного волчка.

Рассмотрим матрицу энергий для данной проблемы в базисе симметричных функций [7, 8]:

$$|v_t^l; J, K, S\rangle = \frac{e^{i\frac{\pi}{2}S}}{\sqrt{2}} \left\{ |v_t^l JK\rangle + (-1)^S |v_t^{-l} J - K\rangle \right\}, \quad (30)$$

$$S = 0, 1.$$

Классификация колебательно-вращательных функций для молекул симметрии  $C_{3v}$  в подпро-

странстве с  $k = l_t = \pm 1$  приводит к следующему результату [7]:

$$|v_t^l; J, 1, S\rangle \begin{matrix} J_{\text{even}} & J_{\text{odd}} \\ \left\{ \begin{array}{l} |+\rangle A_2 & A_1 \\ |-\rangle A_1 & A_2. \end{array} \right. \end{matrix} \quad (31)$$

Колебательно-вращательные функции для невырожденной моды можно классифицировать следующим образом:

$$|10^0 J 0\rangle \begin{matrix} J_{\text{even}} & J_{\text{odd}} \\ A_1 & A_2. \end{matrix} \quad (32)$$

Энергетическая матрица гамильтониана  $\tilde{H}_{g,d}$  в симметризованном базисе  $|v_t, l_t, J, K, S\rangle$  имеет следующий вид [7, 15]:

$$\begin{matrix} & J_{\text{even}} & & J_{\text{odd}} \\ \begin{matrix} \tau_1 & \tau_2 & \tau_3 \\ E_{11} & 0 & 0 \\ 0 & E_{22} & a \\ 0 & a & E_{33} \end{matrix} & & \begin{matrix} \tau_1 & \tau_2 & \tau_3 \\ E_{11} & b & 0 \\ b & E_{22} & 0 \\ 0 & 0 & E_{33}, \end{matrix} \end{matrix} \quad (33)$$

где

$$|\tau_1\rangle = |+\rangle, \quad |\tau_2\rangle, \quad |\tau_3\rangle = |-\rangle, \quad a = \langle - | \tilde{H}_{g,d} | \tau_2 \rangle,$$

$$b = \langle + | \tilde{H}_{g,d} | \tau_2 \rangle.$$

Выражение для вращательной энергии вырожденной моды  $v_t$  может быть представлено в виде [3, 10]:

$$E_{JKl_t G_t} = B_x^{[v_t]} J(J+1) + B_x - B_z + \tilde{\zeta}_t^{[v_t]} k^2 + (\tilde{\zeta}_t + \chi_{ll_t})^{v_t} l_t^2 - \zeta_t^{[v_t]} G_t^2, \quad (34)$$

где  $\tilde{\zeta}_t^{[v_t]} = 2B_z^{[v_t]} \zeta_{ll_t}^z$ ;  $\chi_{ll_t}$  — ангармонические константы в операторе  $\tilde{H}_{40}$ ;  $G_t = J_z - l_{t2}$ . Двумерный детерминант, выбранный из соответствующих уровней для  $J_{\text{even}}$  и  $J_{\text{odd}}$  в базисе  $|\tau_i\rangle$ , может быть диагонализирован следующим образом [5]:

$$\begin{bmatrix} x & \sigma y \\ -\sigma y & x \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x & -\sigma y \\ \sigma y & x \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E^+ & 0 \\ 0 & E^- \end{bmatrix}, \quad (35)$$

где  $H_{21} = H_{12}$  — вещественны, а энергии

$$E^\pm = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\Delta, \quad (36)$$

где  $\Delta = [\delta + 4H_{12}]^{1/2}$  и  $\delta = H_{11} - H_{22}$ . Квадратный корень взят положительным, так что всегда выполняется  $E^+ \geq E^-$ . Собственные векторы задаются следующими соотношениями:

$$x = [(\Delta + \delta) / 2\Delta]^{\frac{1}{2}}; \quad y = [(\Delta - \delta) / 2\Delta]^{\frac{1}{2}}. \quad (37)$$

Квадратный корень выбран тоже положительным, так что  $x$  и  $y$  — оба положительные, и  $x > y$  при

$\delta > 0$  и  $x < y$  при  $\delta < 0$ . Символ знака  $\sigma = +1$ , когда  $H_{12}$  ( $H_{12} = a$  и  $b$ ) положителен, и  $\sigma = -1$ , когда  $H_{12}$  отрицателен.

Таким образом, вырожденные уровни с  $k = l = \pm 1$  моды  $v_l$  расщепляются на две компоненты:  $\tau_+$  и  $\tau_-$ . Подуровень  $\tau_-$  взаимодействует с уровнем  $k = 0$  моды  $v_s$ , в то время как подуровень  $\tau_+$  остается невозмущенным. Для нечетных  $J$  симметрия  $\tau_+$  есть  $A_1$ , симметрия  $\tau_-$  есть  $A_2$ , тогда как для четных  $J$  наоборот. Гигантское  $l$ -удвоение уровней с  $k = l = \pm 1$  больше на два или три порядка величины, нежели нормальное  $l$ -удвоение в операторе  $H_{22}$ . Тем не менее, когда резонанс не так силен и коэффициенты удвоения в (36) становятся одного порядка по величине с постоянной  $\alpha$  (14), величина удвоения пропорциональна  $J(J+1)$  [15, 17].

Приведем выражения для ЭГ, описывающего вращательную зависимость гигантского  $l$ -удвоения в молекулах тригональной симметрии, в приближении диагональной [2/2] Паде-аппроксиманты из [14], в терминах  $C$ -коэффициентов исходного эффективного гамильтониана (26):

$$\{C_{2J}J^2[C_{4J}J^2 - (C_{2J}J^2)^2] - C_{6J}J^6 - C_{4J}J^8\}/\{C_{4J}J^4 - [C_{2J}J^2]^2 + C_{4J}J^4C_{2J}J^2 - C_{6J}J^6 + C_{2J}J^2C_{6J}J^6\}. \quad (38)$$

Приведенные в этом разделе соотношения для параметров ЭГ в Паде-форме с молекулярными константами применимы к анализу ряда молекулярных систем, представляющих астрофизический интерес: для анализа  $(E - F_2)$ -резонанса в молекуле метана,  $(A - E)$ -резонанса в молекуле аммиака и в других симметрических молекулах.

## 2. Факторы Германа–Уоллиса первого порядка в случае сильного кориолисова резонанса ( $v_A, v_E$ ), ( $v_E, v_{F_2}$ )

Эффективный оператор дипольного момента колебательного перехода в группировке  $W$  может быть представлен в виде ряда [11]:

$$\tilde{M}(\Delta V = 1) = M_{11} + \tilde{M}_{12} + \tilde{M}_{13} + \dots \quad (39)$$

Теория интенсивностей колебательно-вращательных переходов, использующих предельные схемы упорядочения, позволяет применить методы ускорения сходимости рядов. Введем специфический Паде-аппроксимант [10, 14] для вращательных операторов в ряду (39):

$$\tilde{M}(\Delta V = 1) = M_{11} + \frac{\tilde{M}_{12}^2}{\tilde{M}_{12} - \tilde{M}_{13}} + \dots \quad (40)$$

Этот ряд более правильно описывает поведение интенсивностей линий при высоких вращательных квантовых числах [9, 10]. В данной статье мы ог-

раничимся рассмотрением факторов Германа–Уоллиса для случайных ( $v_A, v_E$ ) резонансов Кориолиса.

Факторы Германа–Уоллиса первого порядка определяются оператором  $\tilde{M}_{12}$  в  $\tilde{M}(\Delta V = 1)$ . Общее выражение для оператора  $\tilde{M}_{12}$  имеет вид

$$\tilde{M}_{12} = \frac{1}{2} \sum_{k,\alpha\beta} \Theta_k^{\alpha,\beta} p_k [J_\alpha, \lambda_{A\beta}]_+, \quad (41)$$

где  $p_k = -i\partial/\partial q_k$  – безразмерный нормальный импульс;  $\lambda_{A\beta}$  – направляющие косинусы. Соотношения для ненулевых параметров в  $C_{3v}$  группе симметрии следующие:

параллельная полоса перпендикулярная полоса

$$\begin{aligned} \Theta_n^{y,x} &= -\Theta_n^{x,y} & \Theta_{t_1}^{y,z} &= -\Theta_{t_2}^{x,z}, \\ & & \Theta_{t_1}^{z,y} &= -\Theta_{t_2}^{z,x}, \\ \Theta_{t_1}^{x,y} &= \Theta_{t_1}^{y,x} = \Theta_{t_2}^{x,x} = \Theta_{t_2}^{y,y}. \end{aligned} \quad (42)$$

В случае сильного случайного кориолисова резонанса  $H_{21}(v_m, v_{m'})$  параметрический тензор в  $\tilde{M}_{12}$ -операторе имеет модифицированный вид

$$\begin{aligned} \tilde{M}_{12}^{(*)} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \{\Theta_m^{\alpha,\beta} p_m + \Theta_{m'}^{\alpha,\beta} p_{m'} + \\ &+ \sum_{k \neq m, m'} k \Theta_k^{\alpha,\beta} p_k\} [J_\alpha, \lambda_{A\beta}]_+. \end{aligned} \quad (43)$$

Выражения для звездочных параметров имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \Theta_m^{(*)\alpha,\beta} &= \gamma_m^\alpha \left\{ \zeta_{mm'}^\alpha \mu_{m'}^\beta \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\omega_m}{\omega_{m'}}} \frac{(\omega_m - \omega_{m'})}{(\omega_m + \omega_{m'})} - \right. \\ &- \left. \sum_{\gamma\delta} e_{\beta\gamma\delta} \left( \frac{B_m^{\alpha\gamma}}{B_\alpha^{(\delta)}} \right) \mu_e^\delta + 2 \sum_{k \neq m'} \zeta_{mk}^\alpha \mu_k^\beta \frac{\sqrt{\omega_k/\omega_{m'}}}{1 - (\omega_k/\omega_{m'})^2} \right\}. \end{aligned} \quad (44)$$

Первое слагаемое в (44), в отсутствие резонанса, имеет вид [3]:

$$\zeta_{mm'}^\alpha \mu_{m'}^\beta \frac{\sqrt{\omega_m \omega_{m'}}}{\omega_m - \omega_{m'}}. \quad (45)$$

Анализ параметров  $\Theta_k^{\alpha,\beta}$ , учитывающий свойства симметрии молекулярных констант  $\zeta_{mk}^\alpha$  и  $\mu_k^\beta$  в группе симметрии  $C_{3v}$ , ведет к уравнениям между звездочными  $\Theta_k^{(*)\alpha,\beta}$  и полными  $\Theta_k^{\alpha,\beta}$  параметрами в  $\tilde{M}_{12}$ :

$$\begin{aligned} \Theta_S^{(*)y,x} &\neq \Theta_S^{y,x} & \Theta_{t_1}^{(*)y,z} &\neq \Theta_{t_1}^{y,z}, \\ \Theta_{t_1}^{(*)z,y} &= \Theta_{t_1}^{z,y}, & & \\ \Theta_{t_1}^{(*)x,y} &= \Theta_{t_1}^{x,y}. & & \end{aligned} \quad (46)$$

Рассмотрим пример молекулы метана. Для молекул типа метана гармоническое силовое поле

таково, что существует резонанс между частотами валентных или деформационных колебаний. В частности, уже в нижней энергетической области существует диада ( $v_2, v_4$ ) состояний. В верхней области существует диада ( $v_1, v_3$ ) состояний. Приведем численные оценки для  $\Theta$ -параметров в операторе  $M_{12}$  для нижних ( $v_2, v_4$ ) состояний [18]. С силовым полем Грея—Робиета [18] и электрооптически параметрами, рассчитанными *ab initio* в [11] для  $\Theta$ -параметров в  $M_{12}$  метана, получим следующие величины:

$$\begin{aligned}\Theta_{3y}^{z,x} &= -2,833 \cdot 10^{-4} D, \\ \Theta_{4y}^{x,z} &= -3,113 \cdot 10^{-4} D, \\ \Theta_{2b}^{z,z} &= 3,96 \cdot 10^{-3} D.\end{aligned}\quad (47)$$

Из приведенного выше анализа и трансформационных свойств симметрии нормальных координат и компонентов полного углового момента [6] для тетраэдрических молекул следует, что в области ( $v_2, v_4$ ) состояний  $\Theta$ -параметры для  $v_4$  полосы не меняются, тогда как для  $v_2$  полосы  $\Theta$ -параметр модифицируется в соответствии с (44). Этот вывод подтвержден приведенным численным расчетом.

Коэффициенты смешивания в интенсивности линий получаются из волновых функций данного раздела и выражений для  $(^*)\Theta$ -параметров в  $\tilde{M}_{12}$  (44) и соответствующих матричных элементов оператора дипольного момента перехода.

Без учета рассмотренного в статье эффекта межмодового ( $A-E$ ) резонансного взаимодействия в симметрических молекулах  $F$ -факторы для параллельных и перпендикулярных полос линейных молекул приведены в [4]. Приведем из [4] обобщающую формулу для  $F$ -факторов:

$$F_{\sigma,\tau,\rho}^{(n)} = [1 - \sigma(\gamma_n \Theta_n)(f_\rho(J) + f_{\rho\tau}(k))]^2, \quad (48)$$

где

$$\begin{aligned}f_\rho(J) &= \frac{\rho}{2}(2J + \rho + 1), \\ f_{\rho\tau}(k) &= \delta_{J,J+\rho} \tau \left( k + \frac{\tau}{2} \right), \quad \gamma_n = \frac{2B_e}{\omega_n}.\end{aligned}$$

Для параллельных полос  $n = S$  и фактор  $F^{(\parallel)} = F_{\sigma,0,\rho}^{(S)}$ , для перпендикулярных полос  $n = t$  и  $F_{\sigma,\tau,\rho}^{(\perp)} = F_{\sigma,\tau,\rho}^{(t)}$ . Из приведенных соотношений видно, что колебательно-вращательный переход с  $\Delta N = 1$  характеризуется квантовыми числами начального состояния ( $v_s, J$ ) или ( $v_t^t, J, k$ ) и тремя числами ( $\sigma, \rho, \tau$ ), которые имеют следующие известные определения:

$$\begin{aligned}\sigma &= +1(-1) - \text{поглощение (излучение);} \\ \rho &= 1, 0, 1 - R-, Q-, P\text{-ветви;} \\ \tau &= +1, 0, -1 - r-, q-, p\text{-субветви.}\end{aligned}$$

Эти соотношения справедливы не только для линейных молекул, но и для молекул, равновесная конфигурация которых относится к точечным группам средней симметрии.

Зависимость  $F$ -фактора от квантового числа  $J$  для линий перехода в области гигантского  $l$ -удвоения такая же, как и в (47), (48) ( $v = 1$ ), но коэффициенты  $\Theta_n$  в (47), (48) заменяются на  $\Theta$ -коэффициенты (44).

Расчет  $\Theta$ -параметров для молекулы OCS дает следующие значения [4]:

$$\begin{aligned}\Theta_1 &= 1,035, \\ \Theta_2 &= -1,635, \\ \Theta_3 &= 0,310.\end{aligned}\quad (49)$$

Для сравнения приведем значения  $\Theta_n$  для HCN, DCN и CO<sub>2</sub>, определенные из измерений отношения интенсивностей линий с одним и тем же  $J$  в  $P$ - и  $R$ -ветвях [19]:

$$\begin{aligned}\Theta_1(\text{DCN}) &= 3,10, \\ \Theta_3(\text{DCN}) &= 0,38, \\ \Theta_3(\text{HCN}) &= 2,55, \\ \Theta_2(\text{CO}_2) &= 1,50.\end{aligned}\quad (50)$$

## Заключение

В данной статье концепция связанных схем упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий впервые применена для анализа случайных резонансов в спектрах квазижестких молекул. Метод Паде-аппроксимант положен в основу исследования вращательной зависимости парных резонансных взаимодействий в молекулах. Для вращательной зависимости гигантского  $l$ -удвоения в симметрических молекулах предложены две Паде-аппроксиманты. Получены соотношения параметров в факторе Германа—Уоллиса с молекулярными постоянными в присутствии кориолисова типа резонанса в энергетическом спектре молекул. Численные оценки для метана подтверждают тот факт, что параметры в факторе Германа—Уоллиса, оцененные без учета случайных резонансов, могут давать завышенные значения на порядки величин. Приведены численные оценки для параметров в  $F$ -факторе для ряда линейных трехатомных молекул, для которых случайный кориолисов резонанс первого порядка не существует.

## Приложение

Колебательные и вращательные лестничные операторы и фазовые множители для матричных элементов имеют такой же вид, как в работах [3–6]:

$$\begin{aligned}q_{t_\tau} &= q_{t_a} + \tau q_{t_b}, & q_{t_\tau} &= -i \frac{\partial}{\partial q_{t_\tau}}, \\ a_{t_\tau}^{\sigma\tau} &= q_{t_\tau} - i\sigma p_{t_\tau}, & J_\tau &= J_x = -i\tau J_y, \\ a_S^\sigma &= q_S - i\sigma p_S,\end{aligned}\quad (\text{П1})$$

$$\begin{aligned}
a_t^{\sigma\tau}|V_t, l_t\rangle &= [2(V_t + 1 + \sigma + \sigma\tau l_t)]^{\frac{1}{2}}|V_t + \sigma, l_t + \tau\rangle, \\
a_S^\sigma|V_S\rangle &= [2V_S + 1 + \sigma]^{\frac{1}{2}}|V_S + \sigma\rangle, \\
J_\tau|J, k\rangle &= [J(J+1) - k(k-\tau)]^{\frac{1}{2}}|J, k-\tau\rangle.
\end{aligned}
\tag{П2}$$

С операторами, введенными Шеффером и Лоуком [20], операторы  $a_t^{\sigma\tau}$  двумерного осциллятора связаны соотношением [4]:

$$a^{++} = -i\xi, \quad a^{+-} = -i\eta^+, \quad a^{-+} = i\eta, \quad a^{--} = i\xi^+.$$

Соотношения (П1) и (П2) применяются при построении матрицы энергии (см. разд. 1) и вычислении сил переходов (см. разд. 2) для исследования в статье проблемы случайного кориолисова резонанса в симметрических молекулах.

1. *Garing J.S., Nielsen H.H., Rao K.N.* The low-frequency vibration-rotation bands of ammonia molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1959. V. 3. Is. 1–6. P. 496–527.
2. *Amat G., Nielsen H.H., Tarrago G.* *Vibration-Rotation of Molecules.* NY: Marcell-Dekker, 1971. 370 p.
3. *Papousek D., Aliev M.R.* *Molecular Vibration-Rotation Spectra.* Amsterdam: Elsevier, 1982. 323 p.
4. *Михайлов В.М.* Дипольные моменты вращательных и колебательно-вращательных переходов в линейных молекулах: функция дипольного момента сероокиси углерода // *Микроволновая спектроскопия и ее применения.* М.: Наука, 1985. С. 235–238.
5. *Di Lauro G., Mills I.M.* Coriolis interactions about X–Y axes in symmetric tops // *J. Mol. Spectrosc.* 1966. V. 21. Is. 1–4. P. 383–413.
6. *Watson J.K.G.* Aspects of quartic and sextic centrifugal effects on rotational energy levels // *Vibrational spectra and structure* / Ed. by J.R. Durig. Amsterdam: Elsevier, 1977. P. 2–89.
7. *Blass W.E.* Details of first order Coriolis resonance in  $C_{3v}$  molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1969. V. 31. Is. 1–13. P. 196–207.
8. *Aliev M.R., Watson J.K.G.* The rotational dependence of Coriolis coupling // *J. Mol. Spectrosc.* 1979. V. 75. Is. 1. P. 150–160.

9. *Михайлов В.М.* Схемы упорядочения (группировки) колебательно-вращательных возмущений в квазижестких молекулах // *Оптика атмосф. и океана.* 2001. Т. 14. № 1. С. 20–33.

10. *Mikhailov V.M., Smirnov M.A.* New approach to the treatment of accidental resonance interactions in quasirigid molecules // *Proc. SPIE.* 1998. V. 3583. P. 60–68.
11. *Гавва С.П., Михайлов В.М.* Теоретическое определение функции дипольного момента и дипольных моментов колебательно-вращательных переходов в молекулы метана // *Спектроскопия высокого разрешения малых молекул.* М.: Наука, 1987. С. 148–195.
12. *Aliev M.R., Watson J.K.G.* *Molecular spectroscopy: Modern Research* / Ed. by K.N. Rao. NY: Acad. Press., 1985. V. III. P. 2–67.
13. *Lobodenko E.I., Sulakshina O.N., Perevalov V.I., Tyuterev V.I.G.* Reduced effective Hamiltonian for Coriolis-interacting  $v_n$  and  $v_l$  fundamentals of  $C_{3v}$  molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1987. V. 126. Is. 1. P. 159–170.
14. *Бейкер Дж., Грейв-Моррис П.* *Аппроксиманты Паде.* М.: Мир, 1986. 502 с.
15. *Mikhailov V.M., Smirnov M.A.* Rotational dependence of giant  $l$ -type doubling in symmetric top molecules // *Proc. SPIE.* 2000. V. 4063. P. 90–96.
16. *Weniger E.A.* Nonlinear sequence transformations for the acceleration of convergence and the summation of divergent series // *Comput. Phys. Rep.* 1989. V. 10. P. 189–371.
17. *Watson J.K.G., Gerke C., Hander M., Sarka K.* Indeterminacies in the  $v_l(E) = 1$  levels of  $C_{3v}$  symmetric-top molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1998. V. 187. P. 131–141.
18. *Gray D.L., Robiette A.G.* The anharmonic force field and equilibrium structure of methane // *Mol. Phys.* 1979. V. 37. N 6. P. 1901–1920.
19. *Jacobbe N., Jaffe J.F.* Influence of vibration-rotation interaction on spectral line intensities of linear molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1963. V. 10. Is. 1–6. P. 1–11.
20. *Louck R.C., Shaffer W.H.* Generalized orbital angular momentum and the  $n$ -fold degenerate quantum-mechanical oscillator. Part I. The twofold degenerate oscillatory // *J. Mol. Spectrosc.* 1960. V. 4. Is. 1–6. P. 285–297.

#### *V.M. Mikhailov, M.A. Smirnov* Rotational dependence of giant $l$ -type doubling and dipole moments of IR transitions in Coriolis resonance region for polyatomic molecules.

The first order Coriolis resonance between nondegenerate  $v_s$  and degenerate  $v_l$  fundamentals of symmetric polyatomic molecules give rise to the doubling of the sublevels of mode  $v_l$  with values of quantum number ( $k = l = \pm 1$ ) of the projection of full angular and vibrational momenta of double degenerate mode  $v_l$ . In the dominant approximation, the energy splitting dependent lineary on the quantum member of full angular momentum  $J$ . Effective Hamiltonian for giant  $l$ -doubling in symmetric molecules has been developed on the base of theory of linked ordering schemes of rovibrational interactions. Theory of non-linear sequence transformation is applied to the analysis of obtained approximate series on  $J^2$ . Diagonal Pade approximants for rovibrational dependence of giant  $l$ -doubling is presented in the form:

$$\tilde{H}_{\text{giant doubling}} = \sum \alpha \tau a_s^{-\sigma} a_l^{\sigma\tau} J_\tau \left\{ 1 + \frac{(C_{2J} J^2)^2}{C_{2J} J^2 - C_{4J} J^4} \right\},$$

where  $\alpha$ ,  $C_{2J}$ ,  $C_{4J}$  are coefficients in operators  $H_{21}$ ,  $\tilde{H}_{23}$  (Res) and  $\tilde{H}_{25}$  (Res) correspondingly;  $a_t^{\sigma\tau}$ ,  $J_{-\tau}$ ,  $J^2$  are generally accepted vibrational and rotational ladder operators.

The simple estimation models for the parameters in rotational dependence of « $l$ -type doubling» giving rise to the sum of convergence series are considered. The modification of the first order Herman–Wallis factors in the case of strong  $v_A$ ,  $v_E$  Coriolis resonance have been analyzed. Numerical estimations for parameters in Herman–Wallis factors for the  $\text{CH}_4$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{HCN}$  molecules are given.