

УДК 530.145

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕЗОНАНСОВ ТИПА КОРИОЛИСА И ФЕРМИ В МАЛЫХ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛАХ

М.А. Смирнов

Исследована зависимость эффективных параметров в модельном гамильтониане изучаемой проблемы от молекулярных констант с точки зрения применяемой при построении гамильтониана схемы упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий. Сформулированы соотношения для генераторов преобразования в различных схемах упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий при помощи техники «распутывания» экспоненциальных операторов. При помощи техники проекционных операторов выделен оператор резонансного взаимодействия из оператора общего вида в эффективном вращательном гамильтониане. Показано, что при сильном резонансном взаимодействии зависимость от упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий более слабая, нежели при среднем и слабом резонансах.

Ключевые слова: колебательно-вращательные взаимодействия, резонансы Ферми и Кориолиса, схемы упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий.

Введение

Изучение вращательной зависимости ангармонических колебательных и колебательно-вращательных (КВ) случайных резонансов представляет значительный интерес в анализе динамики колебания и вращения молекул. Одной из болезненных точек в описании молекулярных спектров остается область сильных случайных резонансов, КВ анализ в которой дает худшие статистические показатели по сравнению с нерезонансными областями или областями слабых резонансов. Другой важной проблемой анализа энергетического спектра молекул является предсказание поведения КВ уровней при больших энергиях вращения молекулы. Рассмотрение этих двух проблем с позиций новых моделей для описания вращательной зависимости случайных резонансов Ферми- и Кориолисова типов для трехатомных линейных молекул и является предметом обсуждения в этой работе.

В линейных молекулах типа CO₂ (симметрии *D_{∞h}*) и HCN (симметрии *C_{∞v}*) гармоническое силовое поле имеет особенность, заключающуюся в близости резонанса частоты валентного колебания типа Σ(+, g) и двойной частоты изгибного колебания типа Π. Кроме того, существует также резонанс частот валентных колебаний, Σ_g⁺ и Σ_u⁻. Какие резонансные операторные члены в матрице энергии будут связывать соответствующие этим частотам невозмущенные диагональные матричные элементы и каково их место в иерархии операторов в эффективном гамильтониане (ЭГ) – предмет обсуждения в настоящей работе.

На важность вращательной зависимости чисто колебательного резонанса было впервые указано Аматом и Пимбертом [1] при изучении Ферми-резонанса в CO₂. Недиagonalный матричный элемент, связывающий колебательные состояния $|V_1, V_2, l_2, V_3\rangle$ и $|V_1 - 1, V_2 + 2, l_2, V_3\rangle$, может быть представлен в виде [1]

$$W = \frac{1}{2} \left[-K_{122} / \sqrt{2} + \delta J(J+1) \right] v_1^{1/2} \left[(V_2 + 2)^2 - l_2^2 \right]^{1/2}.$$

Параметр δ во вращательной зависимости резонанса трактовался в ранних работах как варьируемый параметр и был определен из анализа спектров для ряда молекул HCN, SiCN [2]. Было отмечено [2, 3] влияние этого резонанса на вращательные постоянные колебательных состояний, участвующих в резонансе. Аномалия во вращательной постоянной *B_v* колебательных состояний (0,2⁰,0) и (1,0⁰,0) HCN была успешно объяснена Ферми-резонансом между этими уровнями [2]. Ванг и др. в работе [3] указали на то, что знание δ может быть успешно использовано для оценки ангармонических постоянных *K₂₂₃* и *K₂₂₁₂* из пересечения *B* и *W* кривых в случае резонанса между уровнями (1,0⁰,0), (0,2²,0) и (0,0⁰,1). Это утверждение не совсем верно: как будет показано ниже, если уровни (1,0⁰,0) и (0,2⁰,0) связаны резонансом Ферми, то уровни (1,0⁰,0), (0,2²,0) и (0,0⁰,1) связаны резонансом типа Кориолиса, а вращательные зависимости этих резонансов имеют различную природу и аналитические выражения для параметров δ (Ферми-тип) и γ (Кориолисов тип).

Дэвис и Оверенд [4] были первыми, кто пытался объяснить происхождение параметра δ, используя технику метода возмущений. И если выражения для δ, полученные ими, были неполными, тем не менее, ими было достигнуто удовлетворительное воспроизведение порядков величин экспериментально определенных δ. Наиболее основательный подход к теоретическому определению δ был предпринят в работе [5], опираясь на метод построения контактными преобразованиями ЭГ, развитый Аматом, Нильсеном, Голдсмитом [6]. Авторы работы [5] правильно указали, что происхождение δ может быть просле-

жено из тех операторов колебательно-вращательного гамильтониана (КВГ), чьи матричные элементы имеют зависимость от квантовых чисел вида $-v_1^{1/2} [(V_2 + 2)^2 - I_2^2]^{1/2} J(J+1)/2$, т.е. операторы вида $J^2 q_1 q_2^2$ будут давать вклады в δ .

В этой работе была исследована вращательная зависимость двух случайных резонансов в молекулах типа CO_2 и HCN , $v_1(\Sigma_g^+) \approx 2v_2$ и $v_1(\Sigma_g^+) + v_2(\Pi_u) \approx v_3(\Sigma_u^-)$. Если первый резонанс относится к Ферми типу резонансов, который связывает колебательные уровни одного типа симметрии, то второй относится к Кориолисову типу резонансов, который связывает вращательные подуровни колебательных уровней разных типов симметрии. В предыдущей работе [7] на основе концепции связанных схем упорядочения КВ взаимодействий в молекуле [8] для линейных молекул был развит новый подход к описанию вращательной зависимости случайных резонансов ранга 3 [9]. Был построен методом контактных преобразований (КП) ЭГ для изучаемой проблемы в виде бесконечного тейлоровского ряда по степеням углового момента J_\perp^2 . Это представление ЭГ в виде ряда по J_\perp^2 стало возможным благодаря применению одной из предельных схем упорядочения, соответствующей модели сверхбыстрого ротатора [8]. Было отмечено, что этот ряд можно трактовать как разложение в ряд Лоррана некоторой аналитической функции углового момента.

Схемы упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий в молекулах

Прежде чем применять последовательные КП к КВ гамильтониану, описывающему вращательную зависимость тройного межмодового случайного резонанса, необходимо выяснить:

1. к какому порядку по λ отнести операторный член H_{mn} в $H^{(2N)}$ или, по-другому, как соотносить формальное разложение $H_{VR} = H^{(0)} + \sum_n \lambda^n H^{(n)}$ и разложение в форме $H = H_{20} + \sum_{mn} H_{mn}$ КВ гамильтониана квазижесткой молекулы;
2. ввиду того, что $S^{(N)}$ операторы зависят от колебательных и от вращательных операторов, возникает вопрос, к какому порядку по λ отнести колебательные и вращательные коммутаторы, возникающие из общего коммутатора,

$$[S, h] = [S_V, S_R, h_V, h_R] = [S_V, h_V] \frac{1}{2} [S_R, h_R]_+ + [S_R, h_R] \frac{1}{2} [S_V, h_V]_+,$$

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

Исходя из этого, приходим к проблеме упорядочения возмущений H_{mn} в H_{VR} . Таким образом, в теории КВ спектров квазижестких молекул необходимо решать проблему соответствия $H^{(N)} \Rightarrow H_{mn}$ формального разложения гамильтониана в теории возмущений и фактического разложения КВГ.

Разложение КВГ (обратного тензора инерции и потенциальной функции) в ряд по ядерным смещениям в системе обозначений, предложенных Ватсоном, имеет вид

$$H_{VR} = \sum_{mn} H_{mn} = H_{vib} + H_{cor} + H_{rot},$$

где H_{mn} – группа членов степени m по колебательным операторам (q_l или p_l) и степени n по вращательным операторам (J_α). Коэффициенты в H_{mn} имеют порядок величины

$$\chi^{m-2-2n} \omega_{vib}, \tag{1}$$

где χ – параметр Борна–Оппенгеймера $(m_e/m_n)^{1/4} \approx 1/10$.

Для малых значений квантовых чисел гамильтониан совокупности гармонических осцилляторов H_{20} дает доминирующий вклад в матрицу КВ энергии. Развитый в работах Михайлова [8, 10] и Ватсона [9] подход основан на концепции упорядочения КВ взаимодействий в квазижестких молекулах в зависимости от порядков величин колебательных и вращательных операторов. В операторной формулировке метода возмущений, в частности, метода КП, удается найти точные аналитические соотношения операторов в ЭГ $\tilde{H}_{VR} = \sum \tilde{H}_{mn}$, построенных в разных схемах упорядочения КВ взаимодействий. Физические и математические принципы теории связанных схем упорядочения КВ взаимодействий развиты в работе [11].

Если « λ -порядок» операторов H_{mn} определить в виде $\alpha m + \beta n$, где α и β – рациональные числа, то « λ -порядки» в схемах упорядочения, применявшихся в теории спектров молекул, определяются следующим образом [11]:

$$\langle \lambda \text{-порядок} \rangle H_{mn}(S_{mn}) = \begin{cases} m + \varepsilon n & - & \text{Ватсон (W)} \\ m + n & - & \text{Амат – Нильсен (A – N)} \\ m + 2n & - & \text{Борн – Оппенгеймер – Ока (B – O – O)} \\ \varepsilon m + 2n & - & \text{Михайлов (M)} \end{cases}$$

Условия, накладываемые на порядки величин колебательных и вращательных операторов и коммутаторов, для схем упорядочения, сформулированных выше в уравнениях (1), приведены в таблице.

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

Таблица. Порядки величин колебательных и вращательных операторов в различных схемах упорядочения KB взаимодействий

Определение случайных резонансов в спектре

Определим случайные резонансы в молекулярном энергетическом спектре с помощью функции от гармонических частот [11]

$$\Phi(\omega) = \sum_{i=1}^P m_i \sigma_i \omega_i, \tag{2}$$

где ω_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

$$\Phi(\omega) \approx 0 \quad \Theta(\omega).$$

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

$$\sum_{j=1}^r m_j \omega_j \approx \sum_{k=r+1}^P m_{r+j} \omega_{r+j}. \tag{3}$$

Техникой проекционных операторов может быть выделен оператор резонансного взаимодействия из оператора общего вида в эффективном вращательном гамильтониане

$$V = \sum_{q=\sum_{i=1}^P m_i} C_{n_1 n_2 \dots n_q}^{\sigma_{n_1} \sigma_{n_2} \dots \sigma_{n_q}} a_{n_1}^{\sigma_{n_1}} a_{n_2}^{\sigma_{n_2}} \dots a_{n_q}^{\sigma_{n_q}},$$

где $a_{n_i}^{\sigma_{n_i}} = q_i - i \partial / \partial q_i$ – лестничные операторы; q_i – нормальные координаты; $C_{n_1 n_2 \dots n_q}^{\sigma_{n_1} \sigma_{n_2} \dots \sigma_{n_q}}$ – параметры, а суммирование проводится по полиадам. Общий вид проекционного оператора дан в [10]. Тогда нерезонансная часть оператора V , равная $V^{(*)}$, получается из (3) введением $(1-\Delta)$ символа, т.е.

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

Для тройного ($\omega_a \approx \omega_b + \omega_c$ или $\omega_a \approx 2\omega_b$) случайного резонанса $\Delta^{(P)}$ символ определяется выражением

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

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

Как было установлено в [10], определенные операторы в ЭГ могут быть представлены в виде

$$\hat{H}_{mn}^{(g)} = \hat{H}_{mn}^{(g')} + h_{mn}^{(g \rightarrow g')}.$$

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 и зависит в явном виде от функции $\tilde{\Phi}(\omega)$ (2). На основании определения коэффициентов величины

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

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

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

может быть открыта следующая классификация случайных резонансных взаимодействий по типам: сильное $\Phi(\omega) = 0$, среднее $\Phi(\omega) \approx O(\omega)$, слабое $\Phi(\omega) \approx \omega$.

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

$$\tilde{\Phi}(\omega)_{\text{riad}} = {}_{(M \rightarrow W)} h_{123}^{\sigma\sigma-\sigma} = \sum_{m, \sigma_m} \frac{\Phi_{12m}(-R_m^3 + \gamma R_m^3)(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3)\sigma_m}{(-\omega_3 + \gamma\omega_m)(\omega_1 + \omega_3 - \gamma\omega_m)}. \quad (4)$$

Из (4) следует результат, заключающийся в том, что при строгом равенстве $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$

$$\tilde{\Phi}(\omega)_{\text{riad}} = {}_{(M \rightarrow W)} h_{123}^{\sigma\sigma-\sigma} = 0,$$

можно показать [10], что при сильном резонансе зависимость от упорядочения КВ взаимодействий более слабая, нежели при среднем и слабом резонансах.

Эффективный гамильтониан для Ферми- и Кориолисова типов случайных резонансов в линейных молекулах типа CO₂ и HCN

Для рассматриваемого типа трехатомных линейных молекул гамильтониан гармонического осциллятора определяется уравнением [7]

$$H_{02} = \frac{1}{4} \sum_{n=1,3} \omega_n a_n^\sigma a_n^{-\sigma} + \frac{1}{8} \omega_2 \sum_{\sigma\tau=\pm 1} a_2^{\sigma\tau} a_2^{-\sigma-\tau},$$

где лестничные операторы даются выражениями $a_n^\sigma = q_n - i\sigma p_n$; $a_2^{\sigma\tau} = a_{2x}^\sigma + i\tau a_{2y}^\sigma$, и выполняются коммутационные соотношения $[a_n^\sigma, H_{20}] = -\sigma\omega_n a_n^\sigma$, $[a_i^{\sigma\tau}, a_i^{\sigma'\tau'}] = 1/4\delta_{ii'}(\sigma - \sigma')(\tau\tau' - 1)$.

Используя трансформационные свойства введенных лестничных операторов [11], для рассматриваемого типа линейных молекул в схеме упорядочения Ватсона может быть построен ЭГ, описывающий вращательную зависимость Ферми- и Кориолисова типов резонансов в этих молекулах.

Для Ферми резонанса $\omega_1 \approx \omega_2$ теоретико-групповой анализ операторных членов H_{mn} в группировке Ватсона приводит к следующему виду для гамильтониана:

$$H_{(Fermi)}^{(a)} = H_{30} + \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{H}_{32n}^{(a)} = \left\{ \Phi_{221} + {}_{(JJ)} h_{221}^{(a)} J_\perp^2 + {}_{(JJJ)} h_{221}^{(a)} J_\perp^4 + \dots \right\} a_2^{\sigma\tau} a_2^{-\sigma-\tau} a_1^{-\tau},$$

где ${}_{(JJ)} h_{221}^{(a)} J_\perp^2, \dots$ – коэффициенты в H_{mn} и $J_\perp^2 = J^2 - J_z^2 = 1/2 \sum J_\tau J_{-\tau}$.

Кроме того Ферми-резонанс описывается в гамильтониане операторными членами типа вращательного l -резонанса, изученного Амадом, Нильсеном [12]. Соответствующий вклад в ЭГ от этого типа членов может быть представлен в виде

$$H_{(Fermi)}^{(e)} = \tilde{H}_{32} + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{H}_{32n}^{(e)} = \left\{ {}_{(JJ)} h_{221}^{(e)} + {}_{(JJJ)} h_{221}^{(e)} J_\perp^2 + \dots \right\} (a_2^{\sigma\tau})^2 a_1^{-\sigma} a_1^{-\sigma} J_{-\tau}^2.$$

Кориолисов резонанс в молекулах такого типа, $\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_3$, может быть исследован таким же способом, как и Ферми-резонанс, и соответствующий вклад в гамильтониан имеет вид

$$H_{(Coriolis)} = \tilde{H}_{31} + \sum_{n=1}^{\infty} \tilde{H}_{32n+1} = \left\{ {}_{(J)} h_{123} + {}_{(JJ)} h_{123} J_\perp^2 + \dots \right\} a_1^\sigma a_2^{\sigma\tau} a_3^{-\sigma} J_{-\tau}.$$

В ЭГ, описывающем вращательную зависимость Ферми- и Кориолисова типов резонансов, в рассматриваемых трехатомных линейных молекулах определяющими в группировке (W), являются только три типа операторов, которые можно представить в виде $a_1^{-\sigma} a_2^{\sigma\tau} a_2^{-\sigma-\tau} f(J_\perp^2)$, $a_1^\sigma a_2^{\sigma\tau} a_3^{-\sigma} \varphi(J_\perp^2)$, $a_1^{-\sigma} (a_2^{\sigma\tau})^2 \rho(J_\perp^2)$. Функции f , φ и ρ от J_\perp^2 по построению методом возмущений определяются соответствующими выражениями, приведенными выше в круглых скобках в ЭГ, $H_{\text{eff}} = H^{(a)}(F) + H^{(e)}(F) + H(C)$.

В этой модели для рассматриваемых случайных резонансов в трехатомных линейных молекулах, построенной на основе предельной схемы упорядочения (W), присутствуют только три типа матричных элементов по квантовому числу проекции колебательного момента двукратно вырожденной моды:

1. $H^{(a)}(F) \rightarrow \langle l | H_{(a)}(F) | l \rangle$;
2. $H^{(e)}(F) \rightarrow \langle l_k | H_{(e)}(F) | l \pm 2, k \pm 2 \rangle$;
3. $H(C) \rightarrow \langle l_k | H_{(e)}(F) | l \pm 1, k \pm 1 \rangle$.

Эти три типа членов, описывающие всю картину вращательной зависимости Ферми и Кориолисова типов резонансов в рассматриваемых молекулах, удовлетворяют следующим правилам отбора по квантовому числу $G = k - l$, $\Delta(k - l) = \Delta G = 0$, которые следуют из инвариантности гамильтониана относительно операций эрмитовости, обращения времени и преобразований элементов групп симметрии $D_{\infty h}$ и $C_{\infty v}$ [11].

Эффективный гамильтониан для возбужденных состояний

Как было отмечено во введении, можно показать, что возбужденные уровни $(1, 0^0, 0)$ и $(0, 2^0, 0)$ связаны резонансом Ферми, а уровни $(1, 0^0, 0)$, $(0, 2^2, 0)$ и $(0, 0^0, 1)$ связаны резонансом Кориолиса. Действительно, используя трансформационные операторы повышения и понижения $a_2^{\sigma\tau}$, a_1^σ , a_3^σ [11] и тот факт,

что моды ν_2 и ν_3 относятся к типу Π , а моды ν_1 и ν_3 соответственно к типам симметрии Σ_g^+ и Σ_u^- , причем индексы «+» и «-» имеют место для HCN типа молекул, а индексы «g» и «u» – для CO₂ типа линейных молекул, можно найти отличные от нуля матричные элементы от операторов \tilde{H}_{mn} в ЭГ для указанных состояний. В доминантном приближении отличны от нуля следующие матричные элементы \tilde{H}_{mn} операторов: $\langle 10^0 | H_{30} | 02^0 \rangle$, $\langle 00^0 | H_{30} | 02^0 \rangle$, $\langle 10^0 | \tilde{H}_{32} | 02^0 \rangle$, $\langle 00^0 | \tilde{H}_{32} | 02^0 \rangle$, $\langle 10^0 | \tilde{H}_{21} | 00^0 \rangle$. В молекулах типа HCN и CO₂ существуют тройные межмодовые резонансы $\langle 00^0 | \tilde{H}_{31} | 11^0 \rangle$, связывающие состояния $(1, 1^1, 0)$ и $(0, 0^0, 1)$.

Проведем анализ оператора $\tilde{H}_{31}^{(g)}$ с точки зрения теории связанных схем упорядочения КВ взаимодействий. Применим метод КП для построения \tilde{H}_{31} . Коммутаторные выражения $\tilde{H}_{31}^{(g)}$ в предельных группировках (M) и (W) и группировке (A-N) могут быть представлены в виде

$$\tilde{H}_{31}^{(g)} = \tilde{H}_{31} + \tilde{h}_{31}^{(группировка)} \in ,$$

где

$$\tilde{H}_{31} = H_{31} + i[S_{30}, \tilde{H}_{21}] .$$

В последнем уравнении S_{30} – колебательный генератор преобразования метода КП, $H_{21} = \tilde{H}_2 + (H_{21})$ – оператор кориолисова взаимодействия, записанный в виде суммы диагональной H_{21} и недиагональной \tilde{H}_{21} частей в базисе H_{20} , $[\tilde{H}_{21}, H_{20}] = \tilde{H}_{21}H_{20} - H_{20}\tilde{H}_{21} = 0$.

Для линейных молекул $\tilde{H}_{21} = 0$ и H_{31} оператор в разложении H_{VR} имеет вид [13]

$$H_{31} = \frac{1}{8B_e} \left(\sum_{S\sigma} B_S a_S^\sigma \right) H_{21} = \frac{1}{8B_e} \sum_{S\sigma} \zeta_{S\sigma} B_S \omega_S \frac{(\sigma' \omega_{S'} - \sigma'' \omega_{S'}) \tau}{\sqrt{\omega_{S'} \omega_{S''}}} a_S^\sigma a_{S'}^{\sigma'} a_{S''}^{\sigma''} J_\tau ,$$

где $\zeta_{S\sigma}$ – кориолисовы постоянные; B_e – вращательные постоянные; ω_i – гармонические частоты колебаний; a_S^σ , $J_\tau = J_x + i\tau J_y$ – лестничные операторы.

Используя технику «распутывания» экспоненциальных операторов [11, 14] с учетом соотношений $H_{30} = i[S_{30}, H_{20}]$, $\tilde{H}_{21} = H_{21} + i[S_{21}, H_{20}]$ и тождеств Якоби для генераторов S_{21} , S_{30} , $S_{31}^{(g)}$, можно установить следующие соотношения для генераторов преобразования $S_{31}^{(g)}$ и $H_{31}^{(g)}$ операторов в различных группировках КВ взаимодействий:

$$S_{31}^{(g)} = S_{31}^{(g')} + S_{31}^{(g \rightarrow g')} ; \tag{5}$$

$$S_{31}^{(g \rightarrow g')} = C_{31}^{(g \rightarrow g')} [S_{21}, S_{30}] , \tag{6}$$

где коэффициенты $C_{31}^{(g \rightarrow g')}$ равны

$$C_{31}^{(g \rightarrow g')} = \begin{cases} 1 & \text{для } (M \rightarrow W) \\ \frac{1}{2} & \text{для } (M \rightarrow AN) . \\ -\frac{1}{2} & \text{для } (W \rightarrow AN) \end{cases} \tag{7}$$

Исходя из (5)–(7), можно получить, что для генераторов $S_{31}^{(g)}$ в группировке Амата–Нильсена и группировках Ватсона и Михайлова имеет место уравнение

$$S_{31}^{(AN)} = \frac{1}{2} \{ S_{31}^{(M)} + S_{31}^{(W)} \} .$$

Операторы $\tilde{H}_{31}^{(g)}$ в предельных группировках связаны соотношением

$$\tilde{H}_{31}^{(W)} = [[S_{21}, S_{30}], H_{20}] + \tilde{H}_{31}^{(M)} = h_{31}^{(W \rightarrow M)} + \tilde{H}_{31}^{(M)} .$$

Детальное выражение для $h_{31}^{(W \rightarrow M)}$ через молекулярные постоянные для любой молекулы приведено в работе [8].

Выражение оператора \tilde{H}_{32} в группировке (W) через коммутаторы S_{mn} и H_{mn} приведено в работе [9], соотношение для генераторов $S_{32}^{(g)}$ в предельных группировках, полученное техникой «распутывания» экспоненциальных операторов, дано в [11].

Можно показать, исходя из точных аналитических выражений для $\tilde{H}_{31}^{(g)}$ и $H_{31}^{(M \rightarrow W)}$, что для молекул типа CO₂ указанные операторные члены равны нулю для резонанса $\omega_1 \approx 2\omega_2$, однако они отличны от нуля для молекул типа HCN при записи их для резонанса типа $\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_3$. Приведем точные аналитические выражения для параметров в $H_{31}^{(W)}$ и $\tilde{H}_{31}^{(M \rightarrow W)}$ через молекулярные постоянные для рассматриваемого тройного резонанса $\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_3$ для трехатомных линейных молекул типа XY₂ и XYZ. Наиболее простое выражение для $\tilde{H}_{31}^{(g)}$ получается в группировке (W), так как оно не содержит ангармонических частотных знаменателей. Для молекул типа XYZ в случае $\omega_1 + \omega_2 \approx \omega_3$ резонанса оно имеет вид

$$\tilde{H}_{31} = \sum_{\sigma\tau} h_{123}^{\sigma\tau-\sigma} (\sigma\tau) a_1^\sigma a_2^{\sigma\tau} a_3^{-\sigma} J_{-\tau} = h_{123} q_1 q_3 (q_{2x} J_y + q_{2y} J_x),$$

$${}^{(W)}h_{123}^{\sigma\tau-\sigma} = \frac{1}{8} \frac{B_e \zeta_{32}}{\sqrt{\omega_3 \omega_2 (\omega_3 - \omega_2^2)}} \left[\Phi_{123} (\omega_3^2 + \omega_2^2) + \Phi_{122} (4\omega_3 \omega_2) \right] + \frac{\zeta_{32} B_1 (\omega_3 + \omega_2)}{8 B_e \sqrt{\omega_3 \omega_2}}$$

и

$${}^{(W)}h_{123}^{\sigma\sigma\tau-\sigma} = h_{123}^x = h_{123}^y.$$

Выражение упрощается для симметричных трехатомных молекул. В этом случае для кориолисовых постоянных и вращательных производных имеют место следующие равенства [13]:

$$\zeta_{32} = 0, \quad \zeta_{31} = 1, \quad c_1 = \left(\frac{2B_e}{\omega_1} \right)^{3/2}, \quad c_3 = 0.$$

Здесь введено альтернативное определение c_1 и c_2 для вращательных производных [12]:

$$B_1 = c_1 \omega = \sqrt{\frac{(2B_e)^3}{\omega_1}}. \quad (8)$$

С учетом соотношений (8) выражение ${}^{(W)}h_{123}$ для молекул типа CO₂ принимает вид

$${}^{(W)}h_{123} = \frac{1}{16} \frac{(2B_e)}{\sqrt{\omega_2 \omega_3 (\omega_3 - \omega_2^2)}} \left(\Phi_{123} (\omega_3^2 + \omega_2^2) + \Phi_{122} 4\omega_3 \omega_2 \right) + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2B_e}{\omega_1}} \frac{\omega_3 + \omega_2}{\sqrt{\omega_3 \omega_2}}.$$

Заключение

В работе автор попытался проанализировать вращательную зависимость ангармонических колебательных и колебательно-вращательных случайных резонансов с точки зрения динамики колебания и вращения молекул. На основе введенной классификации случайных резонансов исследована зависимость эффективных параметров в модельном гамильтониане от молекулярных констант для резонансов Ферми и Кориолиса с точки зрения применяемой при построении гамильтониана схемы упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий. Сформулированы соотношения для генераторов преобразования в различных схемах упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий при помощи техники «распутывания» экспоненциальных операторов. Выделен оператор резонансного взаимодействия из оператора общего вида в эффективном вращательном гамильтониане. Показано, что при сильном резонансном взаимодействии, зависимость от упорядочения колебательно-вращательных взаимодействий более слабая, нежели при среднем и слабом резонансах.

Литература

1. Amat G., Pimbert M. On Fermi resonance in carbon dioxide // J. Mol. Spectrosc. – 1965. – V. 16. – P. 278.
2. Wang V.K., Overend J. The general quartic force field of HCN // Spectrochim. Acta. – 1976. – V. 32. – P. 1043.
3. Wang V.K., Goplen T.G., Overend J. Determination of anharmonic potential constants in linear XYZ molecules // J. Mol. Spectrosc. – 1975. – V. 46. – P. 509.
4. Davis K.A., Overend J. The rotational dependence of purely vibrational anharmonic resonances // Spectrochim. Acta. – 1976. – V. 32. – P. 1571.
5. Mishra K.C., Mohanty B.S. Rotational dependence of Fermi resonance in HCN and ClCN // J. Chem. Phys. – 1978. – V. 69. – P. 2064.
6. Amat G., Goldsmith M., Nielsen H.H. Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules // J. Chem. Phys. – 1957. – V. 27. – P. 838.
7. Mikhailov V.M., Smirnov M.A. On the Rotational Dependence of Fermi Type Resonance Interactions in Molecules // SPIE. – 1996. – V. 3090. – P. 135–142.
8. Михайлов В.М. Микроволновая спектроскопия и ее применения // Научный совет по спектроскопии. – М.: АН СССР, 1985. – С. 235–328.

9. Aliev M.R., Watson J.K.G. *Molecular Spectroscopy: Modern Research* // Academic Press. – 1985. – V. 2. – P. 2–67.
10. Михайлов В.М. Схемы упорядочения (группировки) колебательно-вращательных возмущений в квазижестких молекулах // *Опт. атмосф. и океана*. – 2001. – Т. 14. – № 1. – С. 20–33.
11. Алиев М.Р., Михайлов В.М. Колебательно-вращательные спектры молекул // *Научный совет по спектроскопии*. – М.: АН СССР, 1987. – С. 120.
12. Amat G., Nielsen H.H. Rotational distortion in linear molecules arising from *l*-type resonance // *J. Mol. Spectrosc.* – 1958. – V. 2. – P. 163–172.
13. Watson J.K.G. Higher-order *l*-doubling of linear molecules // *J. Mol. Spectrosc.* – 1983. – V. 101. – P. 83–93.
14. Papousek D., Aliev M.R. *Molecular Vibration-Rotational Spectra*. – Elsevier, 1982. – 320 p.

Смирнов Максим Александрович – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, windy_hub@mail.ru