

УДК 539.194.01

ПРИМЕНЕНИЕ ПАДЕ ОПЕРАТОРА ГАМИЛЬТОНА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛ ТИПА H_2X .

ПРИЛОЖЕНИЕ К МОЛЕКУЛЕ H_2S В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

А. В. Буренин, О. Л. Полянский и С. М. Шагин

Рассматривается новый метод описания вращательных спектров молекул типа H_2X , основанный на представлении эффективного вращательного оператора Гамильтона в виде оператора Паде. Применение этого метода для обработки имеющихся экспериментальных данных о частотах вращательных переходов H_2S в основном состоянии позволило получить примерно в 450 раз лучшее описание (в единицах погрешностей измерений) по сравнению с традиционной обработкой при одном и том же количестве используемых модельных параметров. В результате частоты вращательных переходов молекулы, относящейся к типу H_2X , впервые описаны в пределах их экспериментальных ошибок.

1. В настоящее время для количественного описания вращательных спектров многоатомных молекул обычно используется эффективный вращательный оператор Гамильтона. Построение этого оператора с учетом интерпретации его феноменологических констант проводится методами теории возмущений [1], вследствие чего он представляется в виде конечного отрезка ряда Тейлора по компонентам углового момента J . Считается, что по крайней мере для основного молекулярного состояния такой конечный отрезок ряда Тейлора достаточно быстро сходится при $J \sim 1$, что обеспечивает правильность имеющейся интерпретации феноменологических констант (в дальнейшем эти константы мы будем называть спектроскопическими). Однако данное представление оператора Гамильтона заведомо не годится при высоких значениях углового момента. Действительно, при увеличении момента каждый член ряда неограниченно нарастает, да еще тем более резко, чем более высокий порядок малости он имеет. Отсюда сразу же ясно, что при заданной точности экспериментальных данных существует верхняя граница по значениям углового момента, до которой еще можно использовать такое описание. На наш взгляд, сейчас в микроволновой субмиллиметровой спектроскопии газов ситуация такова, что для целого ряда молекул с малыми моментами инерции имеются экспериментальные данные, которые либо лежат вблизи этой границы, либо даже пересекают ее. Примерами таких молекул являются H_2X ($X=O, S, Se, Te$), XH_3 ($X=N, P, As$), XH_4 ($X=C, Si, Ge$). То, что традиционная обработка в первую очередь отказывает именно для молекул с малыми моментами инерции, вполне понятно, так как для этих молекул, с одной стороны, наиболее сильны эффекты нежесткости, а с другой — несмотря на большие вращательные постоянные, с помощью микроволновых методов наблюдаются переходы с высокими значениями углового момента. Последнее достигается в асимметричных волчках за счет случайного сближения высоких вращательных уровней энергии, а в симметричных и шаровых волчках — за счет наблюдения Q -ветвей «запрещенных» вращательных переходов.

Для улучшения описания спектров таких молекул в ряде работ [2, 3] делались попытки выделить одну координату, изменения которой в процессе рассматриваемых молекулярных движений наиболее велики, и не проводить по этой координате разложение в ряд Тейлора. Однако на этом пути не удалось реализовать точность описания, сравнимую с точностью имеющихся экспериментальных данных. На наш взгляд, наиболее эффективным выходом из создавшегося положения является использование эффективного вращательного оператора Гамильтона в виде бесконечного ряда Тейлора по компонентам углового момента с помощью техники частичного суммирования такого ряда.

В частности, мы можем написать такую частичную сумму в виде оператора Паде, т. е.

$$H_{\text{Паде}} = \frac{1}{2} \left(H \frac{1}{1+h} + \frac{1}{1+h} H \right). \quad (1)$$

Операторы H и h имеют форму стандартного оператора Гамильтона в виде конечного отрезка ряда Тейлора, причем в общем случае они не коммутируют. Таким образом, Паде оператор Гамильтона содержит $2n$ феноменологических констант (n — числитель и n — знаменатель). Легко видеть, что при $J \sim 1$ оператор Паде (1) переходит в стандартный оператор Гамильтона (конечно, при условии, что ряд Тейлора при $J \sim 1$ достаточно быстро сходится). При $J \rightarrow \infty$ оператор Паде (1) стремится к константе. Это соответствует тому простому факту, что молекула при $J \rightarrow \infty$ аномально растягивается и ее моменты инерции стремятся к бесконечности. Иными словами, предел оператора Паде при $J \rightarrow \infty$ определяется энергией диссоциации молекулы и переходу к непрерывному спектру. Таким образом, асимптотика Паде оператора Гамильтона физически справедлива как при малых, так и при больших значениях J . Поэтому естественно ожидать, что описание экспериментальных данных для молекул с малыми моментами инерции с помощью Паде оператора Гамильтона будет существенно более мощным, чем описание с помощью стандартного оператора Гамильтона. Рассмотрим вопрос об интерпретации констант оператора Паде. При разложении оператора Паде (1) в бесконечный ряд Тейлора все коэффициенты ряда будут выражаться через $2n$ констант оператора Паде. Данный бесконечный ряд является сходящимся при любых значениях углового момента и для его формального построения не требуется параметр малости. Поэтому имеющаяся в настоящее время интерпретация квадратичных, кватричных и секстичных коэффициентов этого ряда может быть легко использована при работе с оператором Паде даже в случае полного отказа описания спектра с помощью представления оператора Гамильтона в виде конечного отрезка ряда Тейлора. Разумеется, что лучше было бы иметь интерпретацию непосредственно констант оператора Паде и совсем не обращаться к ряду Тейлора. К сожалению, современная теория молекулярных спектров этого сделать не в состоянии.

Несмотря на очевидные перспективы, Паде оператор Гамильтона практически не применялся при описании колебательно-вращательных спектров молекул. Нам известна только одна работа такого рода [4], в которой в неоператорной формулировке проведена Паде-обработка чисто инверсионного спектра аммиака в основном состоянии. Естественно, что в силу неоператорности формулировки недиагональные члены оператора Гамильтона вынужденно выделялись из общего рассмотрения. Это привело к увеличению количества феноменологических констант, необходимых для описания спектра, и к отсутствию какой-либо их строгой интерпретации. Кроме того, неоператорная формулировка совершенно не годится для описания спектров молекул типа асимметричного волчка. В настоящей работе мы предлагаем простой и строгий метод решения задачи о собственных значениях и собственных волновых функциях эффективного вращательного Паде оператора Гамильтона и успешно применяем данный подход к обработке вращательного спектра молекулы H_2S в основном колебательном состоянии. Выбор этой молекулы обусловлен тем, что, с одной стороны, для нее имеется значительное количество частот вращательных переходов, измеренных с высокой точностью микроволновыми методами, а с другой — она относится к наиболее трудному для описания традиционными методами классу молекул H_2X .

2. Итак, мы будем использовать в этой работе эффективный вращательный Паде оператор Гамильтона в виде (1) и нам необходимо иметь метод поиска его собственных значений и собственных волновых функций. Легко видеть, что основная трудность данной задачи связана с вычислением действия оператора $1/(1+h)$ на конкретно используемые при построении матрицы оператора Паде базисные функции. Следовательно, надо так выбрать эти функции, чтобы максимально упростить вычисление действия на них оператора $1/(1+h)$. С этой точки зрения наиболее естественно выбрать в качестве базисных функций собственные функции оператора h .

Таким образом, задача решается в два этапа. На первом этапе любым стандартным способом ищутся собственные значения и собственные волновые функции оператора \hat{h}

$$\begin{aligned} \hat{h} |\Phi_{J,a'}^{(h)}\rangle &= \lambda_{J,a'}^{(h)} |\Phi_{J,a'}^{(h)}\rangle, \\ |\Phi_{J,a'}^{(h)}\rangle &= \sum_k c_{a',k}^{(h)} |\Psi_{J,k}^{(\pm)}\rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $|\Psi_{J,k}^{(\pm)}\rangle$ — обычные симметризованные волновые функции жесткого симметричного волчка. На втором этапе в базисе полученных собственных функций оператора \hat{h} легко записывается энергетическая матрица Паде оператора

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{J,a'}^{(h)} | H_{\text{Паде}} | \Phi_{J,a'}^{(h)} \rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 + \lambda_{J,a'}^{(h)}} + \frac{1}{1 + \lambda_{J,a'}^{(h)}} \right) \langle \Phi_{J,a'}^{(h)} | H | \Phi_{J,a'}^{(h)} \rangle = \\ &= \sum_{k',k} T_{a'a',k'k}^{(h)} \langle \Psi_{J,k'}^{(\pm)} | H | \Psi_{J,k}^{(\pm)} \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$T_{a'a',k'k}^{(h)} = \frac{1}{2} C_{a'k'}^{(h)*} C_{ak}^{(h)} \left(\frac{1}{1 + \lambda_{J,a'}^{(h)}} + \frac{1}{1 + \lambda_{J,a'}^{(h)}} \right). \quad (4)$$

Дальнейшее изложение будет проводиться конкретно для описания частот вращательных переходов молекулы H_2S в основном колебательном состоянии. При этом мы будем использовать Паде оператор Гамильтона с оператором H в формулировке Ватсона [5]

$$\begin{aligned} H &= AJ_y^2 + BJ_z^2 + CJ_x^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{Jk} J^2 J_z^2 - \Delta_k J_z^4 - 2\delta_J J^2 (J_x^2 - J_y^2) - \\ &- \partial_k [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2] + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_k J_k^6 + \\ &+ 2\gamma_J J^4 (J_x^2 - J_y^2) + \gamma_{Jk} J^2 [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2] + \\ &+ \gamma_k [J_z^4 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^4], \end{aligned} \quad (5)$$

где J_α ($\alpha = x, y, z$) — проекции углового момента на оси системы координат, связанной с молекулой, причем в качестве оси квантования выбрана ось симметрии молекулы (ось «В»). Соответственно оператор \hat{h} имеет аналогичный вид, только обозначения его констант в отличие от оператора H будут содержать штрих. Следовательно, в максимальном варианте используемый нами Паде оператор Гамильтона содержит 30 феноменологических констант.

3. В проведенной нами обработке использовались все известные экспериментальные микроволновые данные [6] о частотах линий поглощения молекулы H_2S в основном колебательном состоянии, которые приведены нами в табл. 1. Алгоритм, примененный для решения обратной спектроскопической задачи, описан в [7]. Основным результатом обработки является тот факт, что впервые удалось описать микроволновые измерения частот вращательных переходов молекулы, относящейся к типу H_2X , в пределах их экспериментальных ошибок. Полученные феноменологические константы Паде оператора приведены в табл. 2. Рассчитанные по этим константам частоты использованных в обработке переходов приведены в табл. 1. Первая колонка разностей в этой таблице между рассчитанными и экспериментальными частотами соответствует анализу, проведенному в этой работе. Вторая колонка разностей соответствует лучшему из проведенных ранее анализов [6], в котором было использовано традиционное представление эффективного вращательного оператора Гамильтона в формулировке Ватсона с 24 спектроскопическими константами. Эти константы следующим образом распределяются по порядкам малости: квадратичные — 3 (из 3 возможных), квартичные — 5 (из 5), секстичные — 7 (из 7), октичные — 4 (из 9) и десятичные — 5 (из 11). Такое сокращение констант высших порядков не имеет никакой физической основы и фактически является вынужденным. Дело в том, что, как нетрудно видеть из второй колонки разностей табл. 1, проведенное в [6] описание в среднем более чем в 160 раз превышает ошибку эксперимента. При этом оказывается, что введение полного комплекта октичных и десятичных констант не приводит к существенному улучшению этого описания, хотя общее

Таблица 1

Измеренные и рассчитанные частоты вращательных переходов для основного колебательного состояния молекулы H_2S

Переход ↑ верхнее состояние ↓ нижнее состояние	Экспериментальные частоты ν_a ($\Delta\nu_a$), МГц	Теоретические частоты ν_T ($\Delta\nu_T$), МГц	$\nu_a - \nu_T$, настоящая работа, кГц	$(\nu_a - \nu_T)$ [$^\circ$], кГц
1 (1.0) — 1 (0.1)	168 762.762373 (20)	168 762.762373 (20)	0	-20
1 (1.1) — 0 (0.0)	452 390.330 (34)	452 390.344 (32)	-14	418
2 (2.0) — 2 (1.1)	216 710.4365 (15)	216 710.4366 (15)	-0.1	52
2 (2.1) — 2 (1.2)	505 565.230 (56)	505 565.210 (24)	20	390
2 (1.1) — 2 (0.2)	393 450.490 (16)	393 450.495 (14)	-5	-51
2 (0.2) — 1 (1.1)	687 303.480 (379)	687 303.468 (59)	12	-363
2 (1.2) — 1 (0.1)	736 033.650 (894)	736 034.097 (46)	-447	-150
3 (3.0) — 3 (2.1)	300 505.560 (100)	300 505.490 (16)	70	-23
3 (3.1) — 3 (2.2)	568 050.550 (46)	568 050.568 (35)	-18	-198
3 (2.1) — 3 (1.2)	369 101.450 (9)	369 101.4498 (89)	0.2	243
3 (2.2) — 3 (1.3)	747 301.890 (445)	747 301.85 (12)	40	253
3 (1.2) — 3 (0.3)	708 470.430 (406)	708 470.65 (11)	-220	-348
3 (1.3) — 2 (2.0)	392 617.840 (67)	392 617.773 (47)	67	-299
4 (4.0) — 4 (3.1)	424 314.820 (35)	424 314.812 (31)	8	-219
4 (4.1) — 4 (3.2)	650 374.470 (396)	650 374.196 (37)	274	-588
4 (3.1) — 4 (2.2)	369 126.912 (100)	369 126.942 (20)	-30	198
4 (3.2) — 4 (2.3)	765 937.910 (651)	765 937.98 (10)	-70	-463
4 (2.2) — 4 (1.3)	665 393.700 (251)	665 393.76 (11)	-60	347
3 (3.1) — 4 (0.4)	35 028.150	35 028.136 (39)	14	198
4 (1.4) — 3 (2.1)	204 140.170 (18)	204 140.173 (18)	-3	133
5 (5.0) — 5 (4.1)	579 799.000 (132)	579 799.047 (97)	-47	395
5 (5.1) — 5 (4.2)	749 432.280 (447)	749 432.30 (20)	-20	318
5 (4.1) — 5 (3.2)	407 676.730 (24)	407 676.725 (23)	5	-113
5 (3.2) — 5 (2.3)	611 441.630 (79)	611 441.570 (61)	60	199
5 (1.4) — 4 (4.1)	436 373.360 (283)	436 373.41 (18)	-50	-22
4 (3.2) — 5 (0.5)	228 556.270 (24)	228 556.271 (24)	-1	43
4 (2.2) — 5 (1.5)	119 664.420 (15)	119 664.420 (15)	0	-48
6 (6.0) — 6 (5.1)	748 241.490 (377)	748 241.45 (36)	40	-173
6 (5.1) — 6 (4.2)	493 362.160 (72)	493 362.185 (64)	-25	-4
6 (4.2) — 6 (3.3)	567 079.480 (33)	567 079.493 (31)	-13	-81
6 (1.5) — 5 (4.2)	314 437.790 (182)	314 437.76 (16)	30	11
7 (6.1) — 7 (5.2)	626 474.550 (192)	626 474.52 (19)	30	3
7 (5.2) — 7 (4.3)	555 254.030 (54)	555 254.012 (51)	18	-9
7 (1.6) — 6 (4.3)	89 497.990 (26)	89 497.990 (26)	0	-159
7 (2.6) — 6 (3.3)	175 009.580 (19)	175 009.580 (19)	0	158
8 (6.2) — 8 (5.3)	593 170.230 (133)	593 170.26 (13)	-30	4
7 (4.4) — 8 (1.7)	185 099.880 (23)	185 099.880 (23)	0	-138
7 (3.4) — 8 (2.7)	161 438.450 (27)	161 438.450 (27)	0	238
9 (7.2) — 9 (6.3)	689 120.170 (328)	689 120.15 (32)	20	2

Примечание. Частота перехода $3_{21} \leftarrow 4_{01}$ нами в обработке не использовалась, поскольку для нее не указана экспериментальная погрешность измерения. Все указанные в таблицах ошибки соответствуют среднеквадратичным погрешностям и даны в единицах последней значащей цифры.

число констант при этом возрастает до 35, а их определимость резко падает. Введение констант следующих порядков малости еще больше ухудшает ситуацию, то есть описание спектра улучшается слишком медленно, а число констант нарастает очень резко. Кроме того, процесс введения новых констант естественно ограничен количеством имеющихся экспериментальных данных (в рассматриваемом случае имеются данные о частотах 39 переходов). Поэтому в [6] отказались от попытки адекватно описать вращательный спектр H_2S , а для улучшения корректности обратной спектроскопической задачи фактически произвольным образом сократили число октичных и десятичных констант. Вполне понятно, что чем выше точность экспериментального измерения частоты, тем хуже она укладывается в традиционное описание. Аномальным случаем является частота перехода $1_{01} - 1_{10}$, измеренная Галахером с точностью 20 Гц, которая имеет разность между расчетом и экспериментом на три порядка больше экспериментальной ошибки. Естественно, что в рамках традиционной модели мы не сможем использовать в обработке и возможное повышение точности эксперимента. Это является серьезным препятствием в проведении пре-

Таблица 2

Константы Паде оператора Гамильтона для молекулы H₂S
в основном колебательном состоянии

A (Y)	310 617.61839 (148311)] 10 ⁻⁴	X'	-1.427 (1048)
B (Z)	270 320.87958 (195883)		Y'	2.524610 (83910)
C (X)	141 834.17273 (48382)		Z'	1.87134 (24923)
Δ_J	2.9733 (16673)] 10 ⁻⁸	Δ'_J	4.772 (14481)
Δ_{JK}	-71.3646 (59877)		Δ'_{JK}	-20.791 (92801)
Δ_K	55.012 (1892)		Δ'_K	23.4604 (642093)
δ_J	9.5500 (6562)		δ'_J	-1.7693 (65081)
δ_K	34.991 (1130)		δ'_K	6.559 (15343)
H_J	-0.408 (29696)] 10 ⁻¹¹	H'_J	4.744 (3485)
H_{JK}	0.88 (21712)		H'_{JK}	-28.488 (19629)
H_{KJ}	-24.17 (8446)		H'_{KJ}	43.940 (45226)
H_K	13.2542 (706070)		H'_K	-17.742 (33602)
η_J	-0.53357 (13265)		η'_J	-2.2490 (8053)
η_{JK}	-3.75 (5233)		η'_{JK}	8.0556 (86934)
η_K	-5.7676 (379164)	η'_K	-9.994 (12826)	

цезионных исследований молекул типа H₂X. В то же время проведенная нами обработка с помощью Паде оператора Гамильтона позволила описать вращательный спектр H₂S со средним отклонением между расчетом и экспериментом в 2.8 раза меньше, чем ошибка эксперимента (см. первую колонку разностей табл. 1). Это примерно в 450 раз лучше, чем в [6]. Следует сразу же заметить, что многие феноменологические константы Паде оператора в табл. 2 плохо определены и в принципе можно уменьшить их число при описании имеющегося набора экспериментальных данных. А именно, можно исключить по крайней мере шесть констант, практически не ухудшив этого описания. Однако данное исключение не однозначно, и у нас нет физических оснований, чтобы предпочесть один из вариантов его проведения. Поэтому мы не будем рассматривать эту возможность уменьшения констант в Паде операторе. Тем более, что предсказание спектра в новой области частот, а также переход от феноменологических констант Паде оператора к спектроскопическим константам в ряду Тейлора легко осуществляется и при работе с полным числом констант из табл. 2. Необходимо только учитывать, что для оценки точности предсказания спектра и точности определения спектроскопических констант принципиальную роль играет матрица коэффициента корреляции констант Паде оператора, которую

Таблица 3

Сравнение предсказаний частот некоторых ненаблюдавшихся вращательных переходов молекулы H₂S в основном колебательном состоянии (выполненных нами и в работе [6])

Переход		Теоретические частоты $\nu_T (\Delta\nu_T)$, МГц	Теоретические частоты [6] $\nu_T (\Delta\nu_T)$, МГц
верхнее состояние	нижнее состояние		
3 (0.3)	-2 (1.2)	993 108.211 (72)	993 108.47 (48)
4 (2.3)	-3 (3.0)	930 145.73 (24)	930 145.62 (58)
5 (4.2)	-5 (3.3)	800 851.84 (40)	800 855.96 (81)
5 (2.3)	-5 (1.4)	993 096.88 (54)	993 100.4 (24)
5 (2.4)	-4 (3.1)	827 914.94 (19)	827 915.49 (49)
6 (6.1)	-6 (5.2)	860 132.47 (62)	860 129.5 (12)
6 (5.2)	-6 (4.3)	854 965.64 (76)	854 974.9 (19)
6 (3.3)	-6 (2.4)	947 259.8 (20)	947 265.9 (87)
6 (2.4)	-5 (5.1)	863 805.4 (27)	863 817 (14)
6 (2.5)	-5 (3.2)	535 528.72 (30)	535 351.83 (78)
7 (6.2)	-7 (5.3)	928 640.15 (54)	928 657.8 (23)
7 (4.3)	-7 (3.4)	880 055.8 (42)	880 073 (23)
7 (2.5)	-6 (5.2)	827 200.7 (67)	827 192 (83)
8 (2.6)	-7 (5.3)	657 148 (12)	656 883 (355)
8 (3.6)	-7 (4.3)	841 277 (12)	841 016 (358)

мы не приводим вследствие ее громоздкости. В табл. 3 проведено сравнение предсказания частот ряда ненаблюдавшихся переходов на основе имеющихся экспериментальных данных, выполненное в [6] и в настоящей работе. Существенно худшая точность предсказания в [6] связана с попыткой учесть неадекватность традиционного метода обработки. В конечном итоге это приводит к слабому доверию к такому расчету и как следствие к существенным дополнительным трудностям при поиске новых вращательных переходов.

4. Рассмотрим более детально переход от феноменологических констант Паде оператора к спектроскопическим константам оператора Гамильтона в формулировке Ватсона. Данный переход можно разбить на два этапа. На первом этапе $H_{\text{Паде}}$ раскладывается в ряд Тейлора

$$H_{\text{Паде}} \approx H - \frac{1}{2}(Hh + hH) + \dots \approx XJ_x^2 + YJ_y^2 + ZJ_z^2 + \frac{1}{4}\tau_{\alpha\alpha\beta\beta}J_\alpha^2J_\beta^2 + \dots \quad (6)$$

Коэффициенты этого ряда являются функциями констант Паде оператора. Мы не будем их выписывать, а только отметим, что X , Y , Z совпадают с квадратичными константами оператора H . На втором этапе над оператором Гамильтона (6) необходимо провести последовательность унитарных преобразований. В частности, генератор преобразования, приводящего квадратичные члены к формулировке Ватсона, имеет вид

$$S = \frac{\tau_{xxxx} + \tau_{yyyy} - 2\tau_{xyxy}}{16(Y - X)} (J_x J_y J_z + J_z J_y J_x).$$

При этом для квадратичных и кватеричных спектроскопических констант Ватсона с точностью до секстичных вкладов получаются следующие выражения через феноменологические константы Паде оператора

$$\begin{aligned} X^{sp} &= X + (X' - Y')(Z - Y), \\ Y^{sp} &= Y + (X' - Y')(X - Z), \\ Z^{sp} &= Z + (X' - Y')(Y - X), \\ \Delta_J^{sp} &= \Delta_J + \frac{1}{2}(XX' + YY'), \\ \Delta_{Jk}^{sp} &= \Delta_{Jk} - \frac{3}{2}(XX' + YY') + \frac{1}{2}(XZ' + X'Z + YZ' + Y'Z + XY' + X'Y), \\ \Delta_k^{sp} &= \Delta_k + XX' + YY' + ZZ' - \frac{1}{2}(XZ' + X'Z + YZ' + Y'Z + XY' + X'Y), \\ \delta_J^{sp} &= \delta_J + \frac{1}{4}(XX' - YY'), \\ \delta_k^{sp} &= \delta_k + \frac{1}{2}(XX' - YY') + \frac{3}{4}Z(X' - Y') + \frac{1}{4}X(Y' + Z') - \frac{1}{4}Y(X' + Z'). \end{aligned} \quad (7)$$

Уточнение этих связей, а также получение подобных связей для спектроскопических констант более высоких порядков, удобно проводить с помощью систем аналитических вычислений (САВ) для ЭВМ [8]. Ясно, что при переходе к спектроскопическим константам оператора Гамильтона в виде конечного отрезка ряда Тейлора мы используем лишь небольшую часть информации о силовом поле молекулы, содержащейся в константах оператора Паде. К сожалению, из-за отсутствия последовательной теории построения эффективного оператора Гамильтона в Паде-форме мы не можем сейчас предложить другого варианта использования этой информации.

5. Настоящая статья наглядно демонстрирует преимущества описания спектров молекул типа H_2X на основе представления эффективного оператора Гамильтона в виде оператора Паде. Мы считаем, что предлагаемый подход дает возможность решить ряд основных проблем, имеющих в настоящее время в обработке спектров молекул с малыми моментами инерции и заключающихся в интерпретации, количественном описании и предсказании этих спектров. Конкретно одной из таких проблем является создание таблиц микроволновых спектральных линий для молекул типа H_2X , представляющих большой астрофизический интерес.

Литература

- [1] M. R. Aliev, J. K. G. Watson. *J. Mol. Spectr.*, *61*, 29, 1976.
- [2] D. Papoušek, V. Špirko. In «Topics in Current Chemistry», 68, p. 60, Springer—Verlag, 1976.
- [3] A. R. Hoy, P. R. Bunker. *J. Mol. Spectr.*, *74*, 1, 1979.
- [4] L. D. G. Young, A. T. Young. *J. Quant. Spectr. Rad. Trans.*, *20*, 533, 1978.
- [5] J. K. G. Watson. *J. Chem. Phys.*, *46*, 1935, 1967.
- [6] P. Helminger, F. C. De Lucia, W. H. Kirchoff. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *2*, 215, 1973.
- [7] А. В. Буренин, А. Ф. Крупнов, А. Б. Ягнетинский. *Изв. вузов. Радиофизика*, *17*, 1136, 1974; А. Ф. Крупнов, А. В. Буренин. In «Molecular Spectroscopy: Modern Research», vol. 2, ed. K. N. Narahari Rao, p. 93, Academic Press, N. Y., 1976.
- [8] В. Н. Брюханов, Ю. С. Макушкин. Тезисы 5 Всес. симп. по молекуляр. спектр. высокого и сверхвысокого разрешения, с. 16, Новосибирск, 1980.

Поступило в Редакцию 12 февраля 1981 г.