УДК 539.194.01

ВОЗМУЩЕНИЯ В СПЕКТРЕ, ВЫЗВАННЫЕ СЛУЧАЙНЫМ РЕЗОНАНСОМ КОРИОЛИСА

И. И. Ипполитов и *Ю. С. Макушкин*

Эксперимент показывает, что в колебательно-вращательных спектрах молекул существенную роль играет случайный резонанс Кориолиса. В то же время в литературе нет формулы для интенсивности колебательно-вращательных линий, учитывающей одновременно нежесткость молекулы и случайные резонансы. Данная работа представляет собой попытку получить компактную формулу с учетом поправок на перечисленные выше эффекты. Параметры, входящие в эту формулу, могут быть определены из эксперимента.

Данная работа посвящена рассмотрению специфического явления в спектрах — случайного резонанса Кориолиса. Термин «резонанс Кориолиса» не всегда правильно передает физическую природу взаимодействия, вызывающего аномалии в спектре. Обычно, употребляя этот термин, имеют в виду ситуацию, когда два вращательных уровня, принадлежащие к различным колебательным состояниям, оказываются связанными посредством членов в гамильтониане молекулы, отвечающих кориолисову взаимодействию. Причем эта связь такова, что нарушается условие применимости обычной теории возмущений. Оказывается, что подобная ситуация может иметь место, например, в случае резонанса типа $020J\tau \leftrightarrow 100J\tau'$ за счет членов в гамильтониане, не связанных с кориолисовым взаимодействием. Однако и в этом случае также используется термин «резонанс Кориолиса» как общепринятый в литературе.

Эксперимент [1] показывает, что несмотря на малость соответствующих членов в колебательно-вращательном гамильтониане молекулы случайный резонанс играет довольно существенную роль в спектрах поглощения молекул.

Мы не претендуем здесь на исчерпывающий обзор работ, посвященных исследованиям случайных резонансов в спектрах молекул. Отметим только в качестве примера работу Милза [2], в которой в рамках теории возмущений изучаются качественные особенности проявления случайных резонансов и работу Книзиса и Клафа [3], где предпринята попытка численным образом учесть резонанс Кориолиса при расчете полос поглощения ν_1 и ν_3 озона.

Задача настоящей работы состоит в том, чтобы получить компактную формулу для интенсивности колебательно-вращательной линии с учетом случайного резонанса, в которой содержатся параметры, не зависящие от вращательных квантовых чисел. Эти параметры можно объявить эмпирическими и определять из эксперимента, подобно тому как это делается в теории обычного F-фактора [5]. В такой формуле должно быть учтено влияние нежесткости молекулы.

Мы будем рассматривать резонанс Кориолиса с точки зрения теории возмущений. Запишем известное колебательно-вращательное уравнение Шрёдингера в виде

$$\left(H_V + H_R^{[v]} + H_{RV} - H_R^{[v]}\right)\psi = E\psi, \tag{1}$$

где H_V — гамильтониан ангармонических колебаний ядер, $H_R^{[v]}$ — гамильтониан эффективного нежесткого волчка

$$H_{RV}=\frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}\mathscr{P}_\alpha\mathscr{P}_\beta-\frac{1}{2}g_z\mathscr{P}_z,$$

$\mu_{\alpha\beta}$ — компоненты обратного тензора инерции (α, $\beta=x$, y, z), $g_z=\mu_{zz}p_z+p_z\mu_{zz}$, $p_z=\sum_{ik}\zeta_{ik}^z q_i p_k$ — колебательный угловой момент, ζ_{ik}^z — постоянные Кориолиса, $\mathscr{P}_\alpha$ — α-составляющая полного углового момента, q_i — нормальные координаты, p_k — сопряженные импульсы.

Рассмотрим случай парного резонанса $v_1'\,v_2'\,v_3'J\tau - v_1\;v_2\;v_3J\tau'$. Если колебательные состояния v и v' разного типа симметрии, то резонанс обусловлен оператором $\frac{1}{2}\mu_{xy}(\mathscr{P}_x\mathscr{P}_y+\mathscr{P}_y\mathscr{P}_x)-\frac{1}{2}g_z\mathscr{P}_z$. Первый член в этом выражении соответствует смещению мгновенного центра инерции при колебаниях из начала системы отсчета, а второй — кориолисову взаимодействию. Обозначим первый оператор через R_i, а второй — R_c. Роль этих двух факторов меняется в зависимости от v, J, τ, Δv, $\Delta\tau$. Для выяснения их зависимости от τ и $\Delta\tau$ нужно проводить численные оценки. Изменения R_i и R_c от Δv и J можно качественно оценить с помощью параметра λ [6]. Порядок R_c по отношению к $\hbar\omega$ равен $(\lambda^2+\lambda^3+\ldots)J$, а порядок $R_i\sim(\lambda^3+\lambda^4+\ldots)J^2$. Для случая $v'=(v_i\pm1,\;\; v_k\;\; v_3\mp1)$, $R_c\sim\lambda^2J$, а $R_i\sim\lambda^4J^2$, т. е. резонанс обусловлен в основном фактором R_c, поэтому случайный резонанс такого типа называется, как уже говорилось выше, резонансом Кориолиса. Если $v'=(v_i\,v_k,\,v_3\pm1)$, то $R_c\sim\lambda^3J_1$ $R_i=\lambda^3J^2$. Следовательно, возможный резонанс такого типа был бы обусловлен смещением центра инерции при колебаниях. Такой резонанс в отличие от предыдущего, по-видимому, очень редкое явление в спектрах молекул типа XY_2 из-за большой величины $|E_v-E_{v'}|$.

Практически важный тип резонанса появляется в случае $v'=(v_i\pm2\;v_k\;v_3\pm1)$. Здесь $R_c\sim\lambda^3J$, а $R_i\sim\lambda^5J^2$. Снова резонанс обусловлен кориолисовым взаимодействием. Подобным образом можно проследить чередование роли R_i и R_c и в резонансах более высокого порядка.

Отметим еще, что операторы R_i и R_c мнимые. Если колебательные состояния v' и v одинакового типа симметрии, то резонанс обусловлен вещественным оператором $\frac{1}{2}\sum_\alpha\mu_{\alpha\alpha}\mathscr{P}_\alpha^2$ и связан с центробежным искажением.

Пусть резонирующие уровни $v_1J_1\tau_1$ и $v_2J_1\tau_2$ участвуют в переходах $v'J'\tau'-v_1J_1\tau_1$ и $v'J''\tau''-v_2J_1\tau_2$. Требуется найти выражение для интенсивности, учитывающее нежесткость молекулы в первом приближении теории возмущений и искажение за счет случайного резонанса. Для простоты вначале мы рассмотрим влияние только резонанса Кориолиса, а затем получим более общую формулу, учитывающую и нежесткость молекулы.

Обозначим невозмущенные волновые функции состояний $v_1J_1\tau_1$ и $v_2J_1\tau_2$ через $|v_1J_1\tau_1>_0$ и $|v_2J_1\tau_2>_0$ соответственно. Для того чтобы применить теорию возмущений, как известно [7], нужно образовать линейные комбинации этих функций $|v_1J_1\tau_1>_r$ и $|v_2J_1\tau_2>_r$, которые можно использовать в качестве волновых функций нулевого приближения. Собственные функции нижних состояний в нулевом приближении обозначим через $|v'J'\tau'>_0$ и $|v''J''\tau''>_0$. Используя теорию возмущений для «почти» вырожденного случая, найдем

$$\left.\begin{aligned}|{}_r\langle v_1J\tau_1|M_z|v'J'\tau'\rangle_0|^2&=\cos^2\theta\,|{}_0\langle v_1J_1\tau_1|M_z|v'J'\tau'\rangle_0|^2\left(1+S_1\frac{C_1}{B_1}\operatorname{tg}\theta\right)^2,\\|{}_r\langle v_2J_2\tau_2|M_z|v''J''\tau''\rangle_0|^2&=\cos^2\theta\,|{}_0\langle v_2J_1\tau_2|M_z|v''J''\tau''\rangle_0|^2\left(1+S_2\frac{B_2}{C_2}\operatorname{tg}\theta\right)^2,\end{aligned}\right\}\quad(2)$$

B_1, C_1, B_2 и C_2 — вещественные величины и представляют собой действительные или мнимые части матричных элементов ${}_0\langle v_1 J_1 \tau_1 | M_z | v' J' \tau' \rangle_0$, ${}_0\langle v_2 J_1 \tau_2 | M_z | v' J' \tau' \rangle_0$, ${}_0\langle v_1 J_1 \tau_1 | M_z | v'' J'' \tau'' \rangle_0$, ${}_0\langle v_2 J_1 \tau_2 | M_z | v'' J'' \tau'' \rangle_0$ соответственно. Значения коэффициентов S_1 и S_2 в зависимости от симметрии состояний v_1, v_2, v' и v'' приведены в таблице.

Значения коэффициентов S_1 и S_2

	v_1 и v_2 одинаковой симметрии		v_1 и v_2 разной симметрии *			
	v' и v'' одинаковой симметрии	v' и v'' разной симметрии	v' и v'' симметричны	v' и v'' антисимметричны	v' симметричен, v'' антисимметричен	v' антисимметричен, v'' симметричен
S_1 . . .	+1	+1	+1	−1	+1	−1
S_2 . . .	−1	−1	−1	+1	+1	−1

* Для определенности полагаем v_1 симметричным, v_2 антисимметричным.

Величины $\sin\theta$ и $\cos\theta$ определяются формулами

$$\left.\begin{aligned} \sin^2\theta &= \frac{1}{2 + \frac{\xi}{2} - \xi\sqrt{1 + \frac{\xi^2}{4}}}, \\ \cos^2\theta &= \frac{1 + \frac{\xi^2}{2} - \xi\sqrt{1 + \frac{\xi^2}{4}}}{2 + \frac{\xi^2}{2} - \xi\sqrt{1 + \frac{\xi^2}{4}}}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

где

$$\xi = \left({}_0\left\langle v_1 J_1 \tau_1 \middle| H_r + \frac{1}{2}\sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}\mathscr{P}_\alpha^2 \middle| v_1 J_1 \tau_1 \right\rangle_0 - \right.$$
$$\left. - {}_0\left\langle v_2 J_1 \tau_2 \middle| H_V + \frac{1}{2}\sum_\alpha \mu_{\alpha\alpha}\mathscr{P}_\alpha^2 \middle| v_2 J_2 \tau_2 \right\rangle_0 \right) \frac{1}{{}_0\langle v_1 J_1 \tau | H_{RV} | v_2 J_1 \tau_2 \rangle_0}.$$

Просуммируем теперь квадраты модулей матричных элементов (2) по магнитным квантовым числам и запишем интенсивность линий в виде

$$\left.\begin{aligned} S(v'J'\tau' \to v_1 J_1 \tau_1) &= S^0(v'J'\tau' \to v_1 J_1 \tau_1)\, F_k^1, \\ S(v''J''\tau'' \to v_2 J_1 \tau_2) &= S^0(v''J''\tau'' \to v_2 J_1 \tau_2)\, F_k^2. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Назовем F_k^1 и F_k^2 кориолисовыми F-факторами.

$$\left.\begin{aligned} F_k^1 &= \cos^2\theta\left(1 + S_1 \frac{C_1}{B_1}\operatorname{tg}\theta\right)^2, \\ F_k^2 &= \cos^2\theta\left(1 + S_2 \frac{B_2}{C_2}\operatorname{tg}\theta\right)^2. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

В силу того что невозмущенные функции представляются в виде $\psi_V \varphi_k^{[\varphi]}$, отношения C_i/B_i можно разделить на колебательную и вращательную части. Последняя может быть легко рассчитана с высокой точностью, а колебательную часть можно объявить эмпирическим параметром. Что касается параметра θ, то для нахождения его можно предложить два пути. Первый состоит в прямом расчете по формулам (3), однако точность такого расчета, по-видимому, невысока из-за ошибок в определении коэффициентов $\left(\frac{\partial^k \mu_{\alpha\beta}}{\partial q^k}\right)_0$. Второй заключается в определении $\cos\theta$ из экспериментальных данных об интенсивностях линий. При этом получаются системы нелинейных алгебраических уравнений. Получение параметров таким способом и их проверка требуют большого количества экспериментальных данных по интенсивностям линий, искаженных резонансом.

Заметим, что рассматриваемые линии ($v_1J_1\tau_1 \to v'J'\tau'$) и ($v_2J_1\tau_2 \to v''J''\tau''$) могут отстоять друг от друга на значительном расстоянии по частоте. Интересный частный случай резонирующих линий возникает, если $v'=v''$, $J'=J''$, $\tau'=\tau''$. Легко увидеть, что в этом случае одна линия усиливается, а другая ослабляется резонансом, вообще говоря, в разной степени. Так, если отношение $C_1/B_1 \gg 1$, то $F' \approx \cos^2\theta\,(C_1/B_1)^2 \mathrm{tg}^2\,\theta$, а $F_k{}^2 \approx \cos^2\theta$.

Рассмотрим теперь формулу для F-фактора резонирующих линий с учетом нежесткости молекулы.

Пусть резонируют уровни $v_2J_2\tau_2 — v_1J_1\tau_1$. Найдем формулу для интенсивности перехода $vJ\tau \to v_2J_2\tau_2$ Используя колебательно-вращательную функцию, записанную в первом приближении теории возмущений, получим для матричного элемента дипольного момента следующее выражение:

$$
\begin{aligned}
{}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, M_z \,|\, vJ\tau\rangle_0 &= {}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, M_z \,|\, vJ\tau\rangle_0 + {}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, M_z \,|\, v_1J_1\tau_1\rangle_r \times \\
&\times \frac{{}_r\langle v_1J_1\tau_1 \,|\, W \,|\, vJ\tau\rangle_0}{E_{vJ\tau} - E^r_{v_1J_1\tau_1}} + {}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, M_z \,|\, v_2J_2\tau_2\rangle_r \frac{{}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, W \,|\, vJ\tau\rangle_0}{E_{vJ\tau} - E^r_{v_2J_2\tau_2}} + \\
&+ \sum_{v''J''\tau''} \frac{{}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, M_z \,|\, v''J''\tau''\rangle_0 \, {}_0\langle v''J''\tau'' \,|\, W \,|\, vJ\tau\rangle_0}{E_{vJ\tau} - E_{v''J''\tau''}} + \\
&+ \frac{{}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, W \,|\, v_1J_1\tau_1\rangle_r}{E^r_{v_2J_2\tau_2} - E^r_{v_1J_1\tau_1}} \, {}_r\langle v_1J_1\tau_1 \,|\, M_z \,|\, vJ\tau\rangle_0 + \\
&+ \sum_{v''J''\tau''} \frac{{}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, W \,|\, v''J''\tau''\rangle}{E^r_{v_2J_2\tau_2} - E^0_{v''J''\tau''}} \, {}_0\langle v''J''\tau'' \,|\, M_z \,|\, vJ\tau\rangle_0. \qquad (6)
\end{aligned}
$$

При записи (6) мы воспользовались эрмитовостью оператора W. Рассмотрим пятый член в формуле (6). Поскольку $|v_1J_1\tau_1\rangle_r$ и $|v_2J_2\tau_2\rangle_r$ являются собственными функциями полного оператора H, то ${}_r\langle v_2J_2\tau_2| H_0 + W | v_1J_1\tau_1\rangle_r = 0$.

Тогда

$$
\frac{{}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, W \,|\, v_1J_1\tau_1\rangle_r}{E^r_{v_2J_2\tau_2} - E^r_{v_1J_1\tau_1}} = -\frac{{}_r\langle v_2J_2\tau_2 \,|\, H_0 \,|\, v_1J_1\tau_1\rangle_r}{E^r_{v_2J_2\tau_2} - E^r_{v_1J_1\tau_1}} = -\sin\theta\cos\theta\,\frac{E^0_{v_2J_2\tau_2} - E^0_{v_1J_1\tau_1}}{E^r_{v_2J_2\tau_2} - E^r_{v_1J_1\tau_1}}.
$$

Видно, что этот член становится равным нулю при полном совпадении резонирующих уровней, т. е. когда резонансное взаимодействие является наиболее существенным. Следовательно, можно ожидать, что вклад этого члена в матричный элемент является малым. Далее, представим функции ${}_r\langle vJ\tau|$ в виде линейной комбинации $\langle vJ\tau|$ и учтем, что те и другие функции нормированы. Тогда после несложных преобразований формулы (6) получим для интенсивности перехода $vJ\tau \to v_2J_1\tau_2$ следующее выражение:

$$
S\,(vJ\tau \to v_2J\tau_2) = S_0\,(vJ\tau \to v_2J_1\tau_2)\,F_{\text{ц. и.}} F_k, \qquad (7)
$$

где $F_{\text{ц.и.}}$ — коэффициент, обусловленный центробежным искажением

$$
F_{\text{ц. и.}} = [1 + \Phi\,(vJ\tau,\ v_2J_1\tau_2)]^2,
$$

а F_k определяется формулой

$$
F_k = \cos^2\theta\left(1 + S_2\,\frac{B_2}{C_2}\,\mathrm{tg}\,\theta\,\frac{1 + \Phi\,(vJ\tau,\ v_1J_1\tau_1)}{1 + \Phi\,(vJ\tau,\ v_2J\tau_2)}\right)^2 \qquad (8)
$$

и представляет собой кориолисов F-фактор, в который внесена поправка на центробежное искажение. В отсутствие резонанса ($\theta=0$ и $F_k=1$) получается обычная формула для интенсивности линий с поправкой на нежесткость молекулы. Заметим, что в формуле (8) содержится семь параметров, не зависящих от J и τ. Шесть из них могут быть определены из экспериментальных интенсивностей линий, не искаженных резонансом. Как уже отмечалось выше, θ также удобно рассматривать как эмпирический параметр.

Аккуратное определение входящих в формулу (7) параметров требует специального рассмотрения. Хотя по данным работы [1] эти параметры могут быть определены, проверка формулы (7) должна проводиться на достаточно большом экспериментальном материале по интенсивностям линий, искажаемых случайным резонансом. С этой точки зрения проведение соответствующих экспериментальных измерений (например, для района спектра 2.7 мкм H_2O) представляет несомненный интерес.

Литература

[1] H. I. Babrow, F. Casden. J. Opt. Soc. Am., *58*, № 2, 1968.
[2] I. M. Mills. Pure and Appl. Chem., *11*, 325, 1965.
[3] S. A. Claugh, F. X. Kneizys. J. chem. Phys., *44*, 1855, 1966.
[4] M. Goldsmith, S. Amat, H. H. Nielsen. J. Chem. Phys., *24*, 1178, 1956.
[5] W. S. Benedict, R. F. Calfee. Line Parameters for the 1.9 μ and 6.9 μ Water Vapor Bonds. ESSA, Professional Paper 2, 1967.
[6] И. И. Ипполитов, Ю. С. Макушкин. Опт. и спектр., *24*, 530, 1968.
[7] Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. М., 1961.

Поступило в Редакцию 8 декабря 1969 г.