

ПРИМЕНЕНИЕ СИММЕТРИЗОВАННОГО БАЗИСА К РАСЧЕТУ УШИРЕНИЯ ЛИНИЙ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

В. Н. Савельев

Предложен новый подход к расчету уширения давлением спектральных линий молекул тетраэдрической симметрии. Метод основан на использовании симметризованного базиса вращательных волновых функций, который наиболее полно учитывает характер тонкого расщепления уровней тетраэдрических молекул. Приведены непосредственно расчетные формулы, удобные для использования при расчетах ЭВМ.

Теория уширения линий молекул типа сферического волчка развивается в последнее время в основном на основе теории Андерсона, развитой в дальнейшем Цао и Карнатом [1]. Результаты работы [1] были применены Тейвани и Варанази [2] к молекулам типа T_d . Для молекул типа T_d первым ненулевым мультипольным моментом основного состояния является октупольный момент, поэтому в рассмотрение необходимо ввести октупольные взаимодействия, т. е. взаимодействия типа диполь-октуполь, октуполь-диполь, квадруполь-октуполь, октуполь-квадруполь, октуполь-октуполь.

Выражения для функции срыва $S_2(b)$, соответствующие таким взаимодействиям, были вычислены Тейвани и Варанази [2]. При этом авторы следовали методике Цао—Карнатта, не учитывая специфики расщепления колебательно-вращательных уровней молекул типа T_d . Авторы работы [1] проводили расчет уширения в базисе функций $|jKm\rangle$. У молекул типа T_d , как известно, нет полного расщепления уровней по квантовому числу K , а имеется только частичное расщепление на тетраэдрические подуровни. Эти подуровни можно характеризовать псевдоквантовым числом τ и искать уширение в базисе функции $|j\tau m\rangle$.

Наиболее удобный метод расчета симметризованных вращательных волновых функций $|j\tau\rangle$ для молекул типа T_d дан Фоксом и Озье [3]. Метод, описанный в работе [3], позволяет получать симметризованные функции для произвольного j , причем получение функций достаточно легко программируется на ЭВМ, что чрезвычайно удобно для практических расчетов. Эти функции $\psi(j\tau)$ в общем случае могут быть представлены в виде разложения по сферическим гармоникам $\varphi(jK)$.

$$\psi(j\tau) = \sum_K t_K^{j\tau} \varphi(jK). \quad (1)$$

Коэффициенты этого конечного разложения $t_K^{j\tau}$ достаточно просто находятся по формулам Фокса и Озье. В обычном смысле здесь $|K| \leq j$. Суммирование идет по всем возможным значениям K . τ — псевдоквантовое число, которое пересчитывает тетраэдрические подуровни типа A_1, A_2, E, F_1, F_2 уровня с данным j .

Проследим основные моменты работы Цао и Карнатта. В теории Андерсона уширения спектральных линий при столкновении молекул учитываются как адиабатические, так и неадиабатические переходы. Последние играют очень большую роль в случае молекул тетраэдрической симметрии.

Обозначим гамильтониан невозмущенных молекул следующим образом:

$$H_0 = H_1 + H_2. \quad (2)$$

Оператор, описывающий систему двух молекул при столкновении имеет вид

$$H_m(t) = H_0 + H_c(t), \quad (3)$$

где $H_c(t)$ — оператор, описывающий взаимодействие при столкновении, является функцией времени. Если $\varphi_n(0)$ — стационарные, не зависящие от времени собственные функции оператора $H_1 + H_2$, $\varphi_n(t)$ являются функциями оператора $H_m(t)$, то эти функции связаны между собой соотношением

$$\varphi_n(t) = U_m(t) \varphi_n(0), \quad (4)$$

где $U_m(t)$ — оператор развития во времени. Можно показать [1], что $U_m(0) = 1$ и $U_m^{-1}(0) = 1$.

Определим оператор T следующим образом:

$$T = U_0^{-1} U_m,$$

где U_0 — оператор для H_0 , как определено в уравнении (4). Тогда уравнения движения для T

$$\left. \begin{aligned} i\hbar \dot{T} &= (U_0^{-1} H_c U_0) T, \\ i\hbar \dot{T}^{-1} &= -T^{-1} (U_0^{-1} H_c U_0). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Как показано в работе [1], в нулевом приближении $T_0 = 1$. В первом приближении

$$T_1 = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t (U_0^{-1} H_c U_0) dt'. \quad (6)$$

Здесь интеграл берется по времени от начала до конца столкновения молекул. Заметим, что в ударной теории время столкновений принимают малым по сравнению со временем между столкновениями. Для отдельных столкновений $H_c(t)$ имеют исчезающие значения только в промежутки времени между t_0 и $t_0 + \delta$, где t_0 — начало столкновения и δ — продолжительность столкновения, принимаемая малой.

Выражение второго порядка

$$T_2 = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t [U_0^{-1} H_c(t') U_0] dt' \int_0^{t'} [U_0^{-1} H_c(t'') U_0] dt''. \quad (7)$$

Некоммутирующими членами в операторах $H_c(t')$ и $H_c(t'')$ можно пренебречь, тогда

$$T_2 = \left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t U_0^{-1} H_c(t') U_0 dt' \right)^2. \quad (7')$$

Будем теперь рассматривать уширение линии $j_i \tau_i \rightarrow j_f \tau_f$ молекулы 1, которое происходит вследствие столкновения с молекулой 2. Полуширина γ_m^0 , характеризуемая квантовым числом m , записывается следующим образом:

$$\gamma_m^0 = \frac{n\bar{v}}{2\pi c} \sum_{j_2 \tau_2} \rho_{j_2 \tau_2} \sigma_{j_2 \tau_2}. \quad (8)$$

Здесь n — плотность молекул при 1 атм, \bar{v} — средняя скорость столкновения, $\rho_{j_2 \tau_2}$ — болдмановская заселенность уровня $j_2 \tau_2$, c — скорость света, $\sigma_{j_2 \tau_2}$ — поперечное сечение столкновения.

Каждое единичное столкновение можно характеризовать параметром столкновения b . Следуя работе [1], $\sigma_{j_2\tau_2}$ можно записать через этот параметр b .

$$\sigma_{j_2\tau_2} = \int_0^{\infty} (2\pi b) db S(b), \quad (9)$$

где $S(b)$ в нашей новой системе функций (1) примет вид

$$S(b) = 1 - \sum_{\substack{\tau_i\tau_{i'} \\ \tau_f\tau_{f'} \\ \tau_2\tau_2'}} \sum_{\substack{j_2 \\ M}} \frac{(j_f l \tau_f M | j_i \tau_i) (j_f l \tau_{f'} M | j_i \tau_{i'})}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)} \times \\ \times (j_f \tau_f m_f j_2 \tau_2 m_2 | T^{-1}(b) | j_f \tau_{f'} m_{f'} j_2 \tau_2 m_2) (j_i \tau_i m_i j_2 \tau_2 m_2 | T(b) | j_i \tau_{i'} m_{i'} j_2 \tau_2 m_2). \quad (10)$$

В формуле (10) оператор T также записан через прицельный параметр b . Если теперь в (10) будем подставлять различные порядки T , то получим различные порядки функции срыва $S(b)$.

Определим оператор P как

$$P = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} U_0^{-1} H_c(t) U_0 dt.$$

Тогда получаем $T_1 = -iP$. Здесь мы учли, что интегрирование от 0 до t можно заменить интегрированием от $-\infty$ до ∞ , так как взаимодействие очень быстро падает с увеличением расстояния между молекулами. Точно так же $T_2 = -P^2$. Можно показать также, что

$$T_1^{-1} = -T_1 \text{ и } T_2^{-1} = T_2.$$

Нулевое приближение для $T_0 = 1$ легко получить: $S_0(b) = 0$.

Первое приближение можно получить, беря T_0^{-1} , T_1 или T_0 , T_1^{-1} . Следуя рассуждениям авторов работы [1], можем записать выражение

$$S_1(b) = i \left[\sum_{m_i m_2} \frac{(j_i \tau_i m_i j_2 \tau_2 m_2 | P | j_i \tau_i m_i j_2 \tau_2 m_2)}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)} - \sum_{m_f m_2} \frac{(j_f \tau_f m_f j_2 \tau_2 m_2 | P | j_f \tau_f m_f j_2 \tau_2 m_2)}{(2j_f + 1)(2j_2 + 1)} \right]. \quad (11)$$

Так как это выражение мнимое, оно дает сдвиг линии, но не полуширину. Второе приближение получается при трех случаях: T_0^{-1} , T_2 ; T_0 , T_2^{-1} ; T_1^{-1} , T_1 . Первые два выражения при оценке дают следующую форму для $S_2(b)$:

$$[S_2(b)]_0 = \frac{1}{2} \left[\sum_{m_i m_2} \frac{(j_i \tau_i m_i j_2 \tau_2 m_2 | P^2 | j_i \tau_i m_i j_2 \tau_2 m_2)}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)} + \sum_{m_f m_2} \frac{(j_f \tau_f m_f j_2 \tau_2 m_2 | P^2 | j_f \tau_f m_f j_2 \tau_2 m_2)}{(2j_f + 1)(2j_2 + 1)} \right]. \quad (12)$$

Третье выражение не может быть упрощено, как в предыдущем случае, и дается формулой

$$[S_2(b)]_m = - \sum_{\substack{m_i m_{i'} \\ m_f m_{f'} \\ m_2 m_2'}} \sum_{\substack{j_2 \\ M}} \frac{(j_f l m_f M | j_i m_i) (j_f l m_{f'} M | j_i m_{i'})}{(2j_i + 1)(2j_2 + 1)} \times \\ \times (j_f \tau_f m_f j_2 \tau_2 m_2 | P | j_f \tau_{f'} m_{f'} j_2 \tau_2 m_2) (j_i \tau_i m_i j_2 \tau_2 m_2 | P | j_i \tau_{i'} m_{i'} j_2 \tau_2 m_2). \quad (13)$$

Сумма формул (12) и (13) дает $S_2(b)$.

$$S_2(b) = [S_2(b)]_0 + [S_2(b)]_m.$$

Теперь определим оператор P . Его можно считать смесью различных степеней неприводимых тензорных операторов. Примем, как это в действительности имеет место для многих интересующих случаев, что оператор H_c может быть представлен как сумма членов в форме

$$C_{\lambda_1 \lambda_2}^{K_1 K_2} Y_{\lambda_1}^{K_1}(1) Y_{\lambda_2}^{K_2}(2),$$

где Y — сферические гармоники внутренних координат молекулы. Временная зависимость $H_c(t)$ имеет место благодаря тепловому движению молекул (принимается классический путь), поэтому в (14) интегрирование по времени может быть выполнено независимо от матричных элементов

$$\langle m | P | n \rangle = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega_{mn}t) \langle m | H_c(t) | n \rangle dt. \quad (14)$$

Следовательно, мы принимаем, что общая форма матричного элемента P есть

$$\begin{aligned} & \langle j_1 \tau_1 m_1 j_2 \tau_2 m_2 | P | j_1' \tau_1' m_1' j_2' \tau_2' m_2' \rangle = \\ & = \sum_{\substack{K_1 K_2 \\ \lambda_1 \lambda_2}} a^{(\lambda_1 K_1 \lambda_2)} \langle j_1 \tau_1 m_1 j_2 \tau_2 m_2 | Y_{\lambda_1}^{K_1}(1) Y_{\lambda_2}^{K_2}(2) | j_1' \tau_1' m_1' j_2' \tau_2' m_2' \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Используем теперь тот факт, что симметризованные вращательные функции $|j\tau\rangle$ записаны у нас в виде линейной комбинации (1) сферических гармоник $|jK\rangle$. После несложных преобразований (имея в виду, что m — магнитное квантовое число) получаем

$$\begin{aligned} & \langle j_1 \tau_1 m_1 j_2 \tau_2 m_2 | P | j_1' \tau_1' m_1' j_2' \tau_2' m_2' \rangle = \sum_{\substack{K_1 K_1' \\ K_2 K_2'}} t_{K_1}^{j_1 \tau_1} t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_1'}^{j_1' \tau_1'} t_{K_2'}^{j_2' \tau_2'} \times \\ & \times \langle j_1 K_1 m_1 j_2 K_2 m_2 | P | j_1' K_1' m_1' j_2' K_2' m_2' \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь суммирование идет по всем возможным значениям K разложения (1).

Матричный элемент P в правой части равенства (16) полностью совпадает с матричным элементом P , записанным Цао и Карнаттом в базисе функций $|jKm\rangle$. Следовательно, все дальнейшие преобразования Цао и Карнатта [2] над матричным элементом

$$\langle j_1 K_1 m_1 j_2 K_2 m_2 | P | j_1' K_1' m_1' j_2' K_2' m_2' \rangle$$

остаются в силе. Добавляется только суммирование коэффициентов t_K^j по квантовому числу K . Поэтому функция срыва $S_2(b)$ записывается через те же самые коэффициенты Клебша—Гордана, что очень удобно для практических расчетов.

При расчете уширения спектральных линий метана посторонними газами и самоуширения необходимо учитывать октупольные взаимодействия. Поэтому запишем выражения для функции срыва $S_2(b)$ в базисе симметризованных функций. При этом опустим промежуточные выкладки.

Диполь-октупольное взаимодействие. Здесь и в дальнейшем мы предполагаем, что $S_2(b) = [S_2(b)]_0 + [S_2(b)]_m$, $[S_2(b)]_0 = [S_2(b)]_{0,i} + [S_2(b)]_{0,f}$. $[S_2(b)]_{0,i}$ во всех формулах получается из $[S_2(b)]_{0,i}$ путем замены индекса i на f . μ , Θ , Ω — соответственно дипольный, квадрупольный и октупольный моменты. Цифры 1 или 2 при них указывают, к какой молекуле относится данный мультипольный момент. Напомним, что 1 — поглощающая молекула, 2 — возмущающая

$$\begin{aligned} & [S_2(b)]_{0,i} = \frac{128}{175} \left(\frac{\mu_1 \Omega}{\hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^8} \sum_{\substack{j_1' j_2' \\ \tau_1' \tau_2'}} \sum_{K_1 K_2} (t_{K_1}^{j_1 \tau_1} t_{K_1'}^{j_1' \tau_1'} t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2'}^{j_2' \tau_2'})^2 \times \\ & \times (j_1 1 K_1 0 | j_1' K_1')^2 (j_2 3 K_2 0 | j_2' K_2')^2 f_3(b). \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь и в дальнейшем индексы i и i' означают невозмущенное и возмущенное начальное состояние первой молекулы соответственно. Перезо-

еанные функции $f(k)$ и $F(k)$ даны в работах [1,2]. Параметр k определяется как

$$k = \frac{2\pi b}{\hbar v} \Delta E,$$

где ΔE — суммарное изменение вращательной энергии молекул при столкновении

$$\begin{aligned} [S_2(b)]_m &= (-1)^{j_i+j_f+1} \frac{256}{175} \left(\frac{\Omega_1 \Omega_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^8} \sqrt{(2j_i+1)(2j_f+1)} \times \\ &\times \sum_{K_i K_f} \left(t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_f}^{j_f \tau_f}\right)^2 (j_i 1 K_i 0 | j_i K_i) (j_f 1 K_f 0 | j_f K_f) \times \\ &\times W(j_i j_f j_i j_f, 11) \sum_{j_2 \tau_2, K_2} \left(t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2 \tau_2}\right)^2 (j_2 3 K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_3(k), \end{aligned} \quad (18)$$

где $W(j_i j_f j_i j_f, 11)$ — коэффициенты Рака.

Октуполь-дипольное взаимодействие

$$\begin{aligned} [S_2(b)]_{0,i} &= \frac{128}{175} \left(\frac{\Omega_1 \Omega_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^8} \sum_{\substack{j_i, j_2, \\ \tau_i, \tau_2}} \sum_{K_i K_2} \left(t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2 \tau_2}\right)^2 \times \\ &\times (j_i 3 K_i 0 | j_i, K_i)^2 (j_2 1 K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_3(k). \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} [S_2(b)]_m &= (-1)^{j_i+j_f+1} \frac{256}{175} \left(\frac{\Omega_1 \Omega_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^8} \sqrt{(2j_i+1)(2j_f+1)} \times \\ &\times \sum_{K_i K_f} \left(t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_f}^{j_f \tau_f}\right)^2 (j_i 3 K_i 0 | j_i K_i) (j_f 3 K_f 0 | j_f K_f) \times \\ &\times W(j_i j_f j_i j_f, 11) \sum_{j_2 \tau_2, K_2} \left(t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2 \tau_2}\right)^2 (j_2 4 K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_3(k). \end{aligned} \quad (20)$$

Квадруполь-октупольное взаимодействие

$$\begin{aligned} [S_2(b)]_{0,i} &= \frac{2048}{875} \left(\frac{\Theta_1 \Omega_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}} \sum_{\substack{j_i, j_2, \\ \tau_i, \tau_2}} \sum_{K_i K_2} \left(t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2 \tau_2}\right)^2 \times \\ &\times (j_i 2 K_i 0 | j_i, K_i)^2 (j_2 3 K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_4(k). \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} [S_2(b)]_m &= (-1)^{j_i+j_f+2} \frac{4096}{875} \left(\frac{\Theta_1 \Omega_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}} \sqrt{(2j_i+1)(2j_f+1)} \times \\ &\times \left(\sum_{K_i K_f} \left(t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_f}^{j_f \tau_f}\right)^2 (j_i 2 K_i 0 | j_i K_i) (j_f 2 K_f 0 | j_f K_f) \times \right. \\ &\left. \times W(j_i j_f j_i j_f, 12) \sum_{j_2 \tau_2, K_2} \left(t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2 \tau_2}\right)^2 (j_2 3 K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_4(k). \right. \end{aligned} \quad (22)$$

Октуполь-квадрупольное взаимодействие

$$\begin{aligned} [S_2(b)]_{0,i} &= \frac{2048}{875} \left(\frac{\Omega_1 \Theta_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}} \sum_{\substack{j_i, j_2, \\ \tau_i, \tau_2}} \sum_{K_i K_2} \left(t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2 \tau_2}\right)^2 \times \\ &\times (j_i 3 K_i 0 | j_i, K_i)^2 (j_2 2 K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_4(k). \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} [S_2(b)]_m &= (-1)^{j_i+j_f+3} \frac{4096}{875} \left(\frac{\Omega_1 \Theta_2}{\hbar v}\right)^2 \frac{1}{b^{10}} \sqrt{(2j_i+1)(2j_f+1)} \times \\ &\times \sum_{K_i K_f} \left(t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_f}^{j_f \tau_f}\right)^2 (j_i 3 K_i 0 | j_i K_i) (j_f 3 K_f 0 | j_f K_f) \times \\ &\times W(j_i j_f j_i j_f, 13) \sum_{\substack{j_2 \tau_2, \\ K_2}} \left(t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2 \tau_2}\right)^2 (j_2 2 K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_4(k). \end{aligned} \quad (24)$$

$$[S_2(b)]_{0,i} = \frac{16384}{1225} \left(\frac{\Omega_1 \Omega_2}{\hbar \nu} \right)^2 \frac{1}{b^{12}} \sum_{\substack{j_i, j_{2'} \\ \tau_i, \tau_{2'}}} \sum_{K_i, K_2} (t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_i}^{j_i' \tau_i'} t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2' \tau_2'})^2 \times \\ \times (j_i 3K_i 0 | j_i, K_i)^2 (j_2 3K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_5(k). \quad (25)$$

$$[S_2(b)]_m = (-1)^{j_i + j_f + 3} \frac{32768}{1225} \left(\frac{\Omega_1 \Omega_2}{\hbar \nu} \right)^2 \frac{1}{b^{12}} \sqrt{(2j_i + 1)(2j_f + 1)} \times \\ \times \sum_{K_i, K_f} (t_{K_i}^{j_i \tau_i} t_{K_f}^{j_f \tau_f})^2 (j_i 3K_i 0 | j_i, K_i) (j_f 3K_f 0 | j_f, K_f) \times \\ \times W(j_i j_f j_i j_f, 13) \sum_{j_2, \tau_2, K_2} (t_{K_2}^{j_2 \tau_2} t_{K_2}^{j_2' \tau_2'})^2 (j_2 3K_2 0 | j_2, K_2)^2 f_5(k). \quad (26)$$

Формулы (17)–(26) довольно легко программируются на ЭВМ. В этих выражениях квантовые числа K уже не фиксируются, по ним идет суммирование. Для линейных и тетраэдрических молекул по результатам работы [1] часть функции срыва $[S_2(b)]_m$, описывающая чисто упругие столкновения, равна нулю. Это является следствием равенства нулю коэффициента Клебша–Гордана вида $(ab0|c0)$ при $a+b-c$ нечетном. Так как в нашем случае числа K не фиксируются равными нулю, а пробегают какой-то ряд значений, то появляется возможность вклада в уширение от членов типа $[S_2(b)]_m$.

По Цао–Карнату [1], выражение (9) можно приближенно заменить следующим:

$$\sigma_{j_2 \tau_2} = \pi b_0^2 [1 + S_2(b_0)]. \quad (27)$$

Здесь уже в $S_2(b_0)$ нерезонансная функция $f(k)$ заменена функцией $F(k_0)$. Конкретный вид функций $F(k_0)$ для октапольных взаимодействий был получен Тейвани и Варанаси [2]. Параметр b_0 находится из решения уравнения $S_2(b_0) = 1$.

При расчете уширения линий тетраэдрических молекул необходимо рассматривать переход в поглощающей молекуле с уровня $j_i \tau_i$ на уровень $j_f \tau_f$. При этом j_f принимает значения $j_i - 1, j_i, j_i + 1$ для P -, Q - и R -ветвей соответственно. Правила отбора имеют место и для псевдоквантового числа τ . Переходы $\tau_i \rightarrow \tau_f$ могут идти только между подуровнями одной симметрии, т. е. реализуются переходы $A \rightarrow A, E \rightarrow E$ и $F \rightarrow F$. В тетраэдрических молекулах при столкновениях имеют место нерадикационные октапольные переходы. При этом на квантовое число j накладываются следующие правила отбора: $\Delta j = \pm 1 \pm 3$. При нерадикационных переходах правила отбора по симметрии сохраняются прежние, т. е. переходы идут между уровнями одной симметрии, причем правило это сохраняется очень строго. Последние замечания необходимо учитывать при суммировании в формулах (17)–(26).

В заключение можем отметить, что число коэффициентов $t_K^{j\tau}$ не так велико, как кажется на первый взгляд. При фиксированных j и τ $t_K^{j\tau} \neq 0$ только для нескольких значений K из интервала от $-j$ до j .

Литература

- [1] С. J. Tsao, В. Curnutt. JQSRT, 2, 41, 1962.
 [2] L. D. T. Tejwani, P. Varanasi. J. Chem. Phys., 55, 1075, 1971.
 [3] К. Фох, I. Ozier. J. Chem. Phys., 52, 5044, 1970.