

## БИФУРКАЦИЯ ВО ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ НЕЛИНЕЙНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

*И. Н. Козин, И. М. Павличенков*

*Институт прикладной физики Российской академии наук  
603600, Нижний Новгород, Россия  
Российский научный центр «Курчатовский институт»  
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 16 апреля 1997 г.

Предложена микроскопическая теория бифуркации во вращательных спектрах нелинейных молекул типа  $AB_2$ . Теория основана на исследовании колебательного и прецессионного движений малой амплитуды вблизи стационарных состояний вращающейся молекулы. Показано, что бифуркация приводит к образованию четырехкратных кластеров уровней в верхних частях вращательных мультиплетов, нарушению симметрии молекулы и переходу от нормальных валентных колебаний к локальным. Выяснена роль центробежной силы инерции в возникновении этих эффектов. Бифуркация и сопровождающие ее явления исследуются в молекулах гидридов  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  и  $H_2Te$  с использованием эмпирических молекулярных потенциалов.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Кластерная структура вращательных спектров молекул представляет собой интересное явление, которое привлекает к себе внимание исследователей вот уже более двух десятилетий [1–4]. Однако основное внимание раньше уделялось высокосимметричным молекулам типа сферического волчка. В работе одного из авторов этой статьи совместно с Жилинским [5] была предсказана возможность образования четырехкратных кластерных состояний в верхних частях вращательных мультиплетов симметричных нелинейных трехатомных молекул типа асимметричного волчка. Классическая колебательно-вращательная динамика такой молекулы исследовалась в модели жестких валентных связей, предложенной в работе [6]. Было показано, что с увеличением полного углового момента  $J$  молекулы<sup>1)</sup> локальная прецессия вокруг оси с наименьшим моментом инерции переходит в делокализованную прецессию вокруг двух эквивалентных осей, расположенных в плоскости молекулы. Изменение вращательной динамики обусловлено бифуркацией в критической точке  $J = J_c$ . Бифуркация проявляется в смягчении прецессионной моды, т. е. в сближении верхних уровней вращательных мультиплетов при увеличении  $J$ . К моменту предсказания эффекта экспериментальные данные отчетливо указывали на сближение уровней в полосах колебательных состояний (основного и  $\nu_2$ ) молекул  $H_2O$  и  $H_2S$  [5, 7]. Обнаруженное явление было настолько необычным с точки зрения установившихся представлений о вращении молекул типа асимметричного волчка, что сразу же после работы [5] были опубликованы численные расчеты враща-

<sup>1)</sup> Эта величина в дальнейшем будет измеряться в единицах  $\hbar$ .

тельного спектра воды в модели жестких валентных связей [8], подтвердившие эффект сближения уровней.

Простейшая теория бифуркации, предложенная в работе [5], позволила оценить критический угловой момент  $J_c$  [9, 7]. Оказалось, что  $J_c$  уменьшается с увеличением массы центрального ядра молекулы. Этот результат был использован в экспериментальных исследованиях кластеризации уровней в основном колебательном состоянии молекулы  $H_2Se$  [10, 11]. Было установлено, что, действительно, в верхних частях  $J$ -мультиплетов этой молекулы при  $J > J_c$  начинают образовываться группы из четырех квазивырожденных уровней (кластеры). В последнее время аналогичное явление было обнаружено экспериментально в молекуле  $H_2Te$  [12]. Метод MORBID, основанный на численном решении уравнения Шредингера, успешно применялся для описания кластерных состояний в молекулах  $H_2Se$  [13, 14],  $H_2S$  [15] и  $H_2Te$  [16]. Вариационная программа MORBID [17] позволяет находить энергетические уровни полного колебательно-вращательного гамильтониана молекулы в изолированном электронном состоянии. Расчеты с использованием реалистических потенциалов как *ab initio*, так и подогнанных к экспериментальным данным хорошо воспроизводят наблюдаемые энергии уровней вращательных мультиплетов и позволяют проследить эволюцию кластеров при увеличении  $J$  в основном колебательном состоянии молекул  $H_2Se$ ,  $H_2S$  и  $H_2Te$ . Эти расчеты согласуются с классическими, полуклассическими и модельными квантовыми оценками величины  $J_c$ . В то же время результаты численных расчетов вращательных уровней полосы основного состояния молекулы воды до  $J \sim 40$ , предпринятые в работе [18] с использованием потенциала [19] и в работе [20] с более точным эмпирическим потенциалом, не выявили отчетливо выраженных четырехкратных кластеров. Эти результаты противоречат оценкам критического момента для молекулы  $H_2O$ , приведенным в работах [5] ( $J_c = 27-28$ ) и [8] ( $J_c = 26$ ).

В настоящей работе устранен недостаток, присущий модели абсолютно жестких связей. Бифуркация во вращательном спектре симметричных трехатомных молекул анализируется на основе точного колебательно-вращательного гамильтониана, который получается в разд. 2. Используются классические уравнения колебательно-вращательного движения молекулы, так как рассматриваются явления при больших  $J$ , а де-Бройлевская длина волны ядер значительно меньше размеров молекулы. В разд. 3 находятся стационарные состояния системы, а в разд. 4 и 5 исследуется изменение колебательно-вращательной динамики системы в зависимости от ее полного углового момента. Используется метод, основанный на рассмотрении малых гармонических осцилляций (классических и квантовых) вблизи стационарных состояний быстро вращающейся молекулы [21]. Четырехмодовое движение можно разделить на медленную прецессию вблизи оси стационарного вращения и быстрые колебания около равновесной конфигурации, не совпадающей с конфигурацией молекулы в основном состоянии. Такой подход отличается от широко используемой теории Вилсона–Дешиуса–Кросса [22] тем, что разделение колебательных и вращательных степеней свободы проводится вблизи стационарного состояния быстро вращающейся молекулы. Благодаря центробежным силам инерции это различие приводит к новым явлениям: прецессия молекулы  $AB_2$  вокруг оси с наименьшим моментом инерции становится неустойчивой в точке бифуркации  $J_c$ . При больших  $J$  молекула равномерно вращается вокруг одной из двух эквивалентных (благодаря симметрии  $C_{2v}$ ) осей, расположенных в ее плоскости между главными осями наименьшего и промежуточного моментов инерции. Квантовая делокализация прецессии может приводить к четырехкратным кластерам во вращательных мультиплетах, ко-

торые являются спектроскопическим проявлением бифуркации. Другое следствие — асимметричная деформация молекулы под действием центробежных сил инерции. В результате ее одна из связей А—В становится длиннее другой, что в свою очередь изменяет колебательную динамику молекулы: нормальные валентные колебания  $\nu_1$  и  $\nu_3$  переходят в локальные колебания двух связей А—В. Переход, рассмотренный в разд. 5, никак не связан с ангармоничностью колебаний, как это имеет место в общепринятой теории [23], а является следствием нарушения симметрии молекулы в результате бифуркации. В качестве приложения теории рассматриваются гидриды  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{Te}$ , в которых колебательно-вращательное движение несмотря на большие значения  $J$  все еще адиабатично по отношению к электронному, а его энергия меньше энергии диссоциации молекулы. В этом ряду молекула воды занимает особое место, демонстрируя, что кластеризация уровней не является в общем случае необходимым следствием бифуркации.

## 2. КЛАССИЧЕСКИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ ГАМИЛЬТониАН

Наш вывод классического колебательно-вращательного гамильтониана в целом близок к методу книги [22]. Отличие состоит в том, что не используются нормальные координаты, так как рассматриваются конфигурации, сильно отличающиеся от конфигурации основного состояния молекулы. Кинетическая энергия молекулы во вращающейся системе координат имеет вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} \omega_i I_{ij} \omega_j + \sum_i \omega_i L_i + \frac{1}{2} \sum_{\lambda i} m_{\lambda} v_{\lambda i}^2, \quad (1)$$

где индексы  $i$  и  $j$  обозначают оси  $x$ ,  $y$  и  $z$  этой системы,  $\omega_i$  — проекции угловой скорости, а  $I_{ij}$  — тензор моментов инерции молекулы. Положение ядра  $\lambda$  с массой  $m_{\lambda}$  определяется вектором  $\mathbf{r}_{\lambda}(x_{\lambda}, y_{\lambda}, z_{\lambda})$ ,  $\mathbf{v}_{\lambda}$  — его скорость, а  $\mathbf{L} = \sum_{\lambda} m_{\lambda} [\mathbf{r}_{\lambda} \mathbf{v}_{\lambda}]$  — угловой момент колебательного движения ядер.

Рассмотрим трехатомную молекулу  $\text{B}_1\text{A}_2\text{B}_3$  с массами ядер  $m_1 = m_3 = m$ ,  $m_2 = M$  и определим вращающуюся систему координат следующим образом [24]. Расположим молекулу в плоскости  $xz$  (т.е.  $y_{\lambda} = 0$ ) так, чтобы биссектриса валентного угла  $\alpha = \widehat{\text{B}_1\text{A}_2\text{B}_3}$  была параллельна оси  $x$ . Ось  $z$  направлена от ядра  $\text{B}_3$  к ядру  $\text{B}_1$ , а ось  $x$  — от центра масс к ядру  $\text{A}_2$ . Далее введем внутренние координаты:  $q_1 = r_1$  — расстояние  $\text{A}_2\text{—B}_1$ ,  $q_2 = \alpha$  и  $q_3 = r_3$  — расстояние  $\text{A}_2\text{—B}_3$ . Внутренние координаты связаны с проекциями вектора  $\mathbf{r}$  следующим образом:

$$\begin{aligned} x_1 &= -\frac{(M+m)r_1 - mr_3}{M+2m} \cos \frac{\alpha}{2}, & x_2 &= \frac{m(r_1+r_3)}{M+2m} \cos \frac{\alpha}{2}, \\ x_3 &= \frac{mr_1 - (M+m)r_3}{M+2m} \cos \frac{\alpha}{2}, & z_1 &= \frac{(M+m)r_1 + mr_3}{M+2m} \sin \frac{\alpha}{2}, \\ z_2 &= -\frac{m(r_1-r_3)}{M+2m} \sin \frac{\alpha}{2}, & z_3 &= -\frac{mr_1 + (M+m)r_3}{M+2m} \sin \frac{\alpha}{2}. \end{aligned} \quad (2)$$

При таком выборе вращающейся системы координат отличные от нуля компоненты тензора инерции равны

$$\begin{aligned}
 I_{xz} &= \frac{m(M+m)}{2(M+2m)}(r_1^2 - r_3^2) \sin \alpha, \\
 I_{xx} &= \frac{m}{M+2m} [M(r_1^2 + r_3^2) + m(r_1 + r_3)^2] \sin^2 \frac{\alpha}{2}, \\
 I_{zz} &= \frac{m}{M+2m} [M(r_1^2 + r_3^2) + m(r_1 - r_3)^2] \cos^2 \frac{\alpha}{2}, \\
 I_{yy} &= \frac{m(M+m)}{M+2m}(r_1^2 + r_3^2) - \frac{2m^2}{M+2m} r_1 r_3 \cos \alpha.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Компоненты вектора  $L$  запишем в виде  $L_i = \sum_{\nu} G_{i\nu} \dot{q}_{\nu}$ , где отличны от нуля только три элемента смешанной матрицы  $G$  (индекс  $\nu$  относится к внутренним координатам):

$$\begin{aligned}
 G_{y1} &= -\frac{m^2}{M+2m} r_3 \sin \alpha, \\
 G_{y2} &= \frac{m(M+m)}{2(M+2m)}(r_1^2 - r_3^2), \\
 G_{y3} &= \frac{m^2}{M+2m} r_1 \sin \alpha.
 \end{aligned} \tag{4}$$

Кинетическая энергия (1) в новых координатах примет вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ij} \omega_i I_{ij} \omega_j + \sum_{i\nu} \omega_i G_{i\nu} \dot{q}_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu\nu'} \dot{q}_{\nu} a_{\nu\nu'} \dot{q}_{\nu'}, \tag{5}$$

где матрица  $a$  имеет следующие элементы:

$$\begin{aligned}
 a_{11} = a_{33} &= \frac{m(M+m)}{M+2m}, \quad a_{12} = a_{21} = \frac{m^2}{2(M+2m)} r_3 \sin \alpha, \\
 a_{22} &= \frac{m}{4(M+2m)} [(M+m)(r_1^2 + r_3^2) + 2m r_1 r_3 \cos \alpha], \\
 a_{23} = a_{32} &= \frac{m^2}{2(M+2m)} r_1 \sin \alpha, \quad a_{13} = a_{31} = -\frac{m^2}{M+2m} \cos \alpha.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Для получения уравнений движения в гамильтоновой форме введем полный угловой момент молекулы  $J$ , связанный с ее угловой скоростью соотношением [22]

$$J_i = \sum_j I_{ij} \omega_j + L_i, \tag{7}$$

и импульсы

$$p_{\nu} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_{\nu}} = \sum_{\nu'} a_{\nu\nu'} \dot{q}_{\nu'} + \omega_y G_{y\nu}, \tag{8}$$

сопряженные с внутренними координатами  $q_{\nu}$ . Из последнего равенства следует, что сила Кориолиса во вращающейся молекуле (представленная вторым слагаемым уравнения (5)) аналогична магнитному полю, так как  $\mathbf{p} \neq 0$ , когда  $\dot{\mathbf{q}} = 0$ . Решая уравнение (7) относительно  $\omega_j$ , находим

$$\omega_j = \sum_i \overset{\circ}{\mu}_{ji} (J_i - L_i), \quad (9)$$

где  $\overset{\circ}{\mu}$  — матрица обратная  $\mathbf{I}$  с элементами

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\mu}_{xy} = \overset{\circ}{\mu}_{yz} = 0, \quad \overset{\circ}{\mu}_{yy} = 1/I_{yy}, \\ \overset{\circ}{\mu}_{xx} = I_{zz}/(I_{zz}I_{xx} - I_{xz}^2), \\ \overset{\circ}{\mu}_{xz} = -I_{xz}/(I_{zz}I_{xx} - I_{xz}^2), \quad \overset{\circ}{\mu}_{zz} = I_{xx}/(I_{zz}I_{xx} - I_{xz}^2). \end{aligned} \quad (10)$$

Выражая  $\dot{\mathbf{q}}$  с помощью уравнений (8) и (9) через  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{J}$ , найдем после несложных преобразований гамильтониан вращающейся молекулы  $\text{AB}_2$ :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_i \mu_{ij} J_j - J_y \sum_{\nu} u_{y\nu} p_{\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu\nu'} p_{\nu} b_{\nu\nu'} p_{\nu'} + V(r_1, \alpha, r_3), \quad (11)$$

где  $u_{y\nu} = \overset{\circ}{\mu}_{yy} \sum_{\nu'} G_{y\nu'} b_{\nu'\nu}$ , а  $\mu$  — модифицированная силой Кориолиса матрица  $\overset{\circ}{\mu}$ . В нашем случае все элементы  $\mu_{ij}$  равны  $\overset{\circ}{\mu}_{ij}$  (10) за исключением  $\mu_{yy} = \overset{\circ}{\mu}_{yy} (1 + \sum_{\nu} G_{y\nu} u_{y\nu})$ . Матрица  $\mathbf{b}$  определяется уравнением

$$\mathbf{b} = (\mathbf{a} - \mathbf{G}^T \overset{\circ}{\mu} \mathbf{G})^{-1}, \quad (12)$$

где  $\mathbf{G}^T$  — транспонированная матрица. Элементы матрицы  $\mathbf{b}$  равны [22]

$$\begin{aligned} b_{11} = b_{33} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}, \quad b_{12} = b_{21} = -\frac{\sin \alpha}{Mr_3}, \\ b_{22} = \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \left( \frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_3^2} \right) - \frac{2 \cos \alpha}{Mr_1 r_3}, \\ b_{23} = b_{32} = -\frac{\sin \alpha}{Mr_1}, \quad b_{13} = b_{31} = \frac{\cos \alpha}{M}. \end{aligned} \quad (13)$$

Наконец, последнее слагаемое в (11) — потенциал  $V$  взаимодействия ядер в молекуле, который является симметричной функцией относительно перестановки одинаковых ядер.

Уравнения движения для гамильтониана (11) имеют вид

$$\dot{q}_{\nu} = \sum_{\nu'} b_{\nu\nu'} p_{\nu'} - J_y u_{y\nu}, \quad (14)$$

$$\dot{p}_{\nu} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_i \frac{\partial \mu_{ij}}{\partial q_{\nu}} J_j + J_y \sum_{\nu'} \frac{\partial u_{y\nu'}}{\partial q_{\nu}} p_{\nu'} - \frac{1}{2} \sum_{\nu''} p_{\nu''} \frac{\partial b_{\nu\nu''}}{\partial q_{\nu}} p_{\nu''} - \frac{\partial V}{\partial q_{\nu}}, \quad (15)$$

$$\dot{J}_i = \sum_{jkl} e_{ijk} J_j \mu_{kl} J_l + \sum_{k\nu} e_{iyk} u_{y\nu} J_k p_{\nu}. \quad (16)$$

Последнее уравнение получено с использованием скобок Пуассона  $\{J_i, J_j\} = e_{ijk} J_k$ , где  $e_{ijk}$  — асимметричный тензор. Нетрудно видеть, что  $\mathbf{J}^2$  есть интеграл движения уравнений (14)–(16). Кроме того, гамильтониан и уравнения движения инвариантны относительно группы  $C_{2v}(M)$  молекулы  $\text{AB}_2$  [25, 26].

## 3. СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ МОЛЕКУЛЫ

Найдем сначала стационарные точки уравнений движения. Приравняв нулю производные по времени в (14)–(16), получим систему нелинейных алгебраических уравнений, которые определяют конфигурацию молекулы и ось ее равномерного вращения. В частности, из уравнения (16) и условия сохранения  $J^2$  находится стационарный угловой момент  $J_s$  в собственной системе координат. Три проекции этого вектора могут удовлетворять четырем уравнениям, если по крайней мере одна из них равна нулю. Поэтому имеются два типа стационарных состояний: аксиальные и плоские. При малых  $J$  существуют только аксиальные состояния  $S_i$ :  $J_{si} = \pm J$ ,  $i = x, y, z$ , в которых молекула вращается вокруг одной из главных осей инерции. Из-за того что молекула плоская, сила Кориолиса проявляется только в состоянии  $S_y$ , приводя к ненулевому импульсу с компонентами

$$p_{\nu s} = J \sum_{\nu'} c_{\nu\nu'} u_{y\nu'} \quad (17)$$

В результате дополнительный член в выражении для  $\mu_{yy}$  исчезает и вращение молекулы вокруг оси  $y$  характеризуется моментом инерции  $I_{yy}$ . Равновесная конфигурация молекулы в состоянии  $S_i$  определяется уравнениями

$$\frac{1}{2} \frac{\partial \dot{\mu}_{ii}}{\partial q_\nu} J^2 + \frac{\partial V}{\partial q_\nu} = 0, \quad \nu = 1, 2, 3, \quad (18)$$

которые находятся из уравнений (14), (15). В аксиальном стационарном состоянии молекула имеет симметричную конфигурацию с длинами связей  $r_{1s} = r_{3s} = r_s$ , валентным углом  $\alpha_s$  и энергией

$$E_i = \frac{J^2}{2I_{ii}(r_s, \alpha_s, r_s)} + V(r_s, \alpha_s, r_s). \quad (19)$$

Это состояние двукратно вырождено по направлению полного углового момента. Мы будем в дальнейшем различать равновесные конфигурации вращающейся и невращающейся молекул соответственно индексами  $s$  и  $e$ .

Рассмотрим теперь плоское стационарное состояние  $S_{xz}$ , в котором молекула вращается вокруг одной из двух эквивалентных осей,  $z'$  или  $z''$ , расположенных в плоскости  $xz$  симметрично относительно оси  $x$  и образующих соответственно углы  $\beta_s$  и  $\pi - \beta_s$  с осью  $z$ . Конфигурация молекулы и угол  $\beta_s$  определяются уравнениями

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{xx}}{\partial q_\nu} \sin^2 \beta_s + \frac{\partial \dot{\mu}_{xz}}{\partial q_\nu} \sin 2\beta_s + \frac{\partial \dot{\mu}_{zz}}{\partial q_\nu} \cos^2 \beta_s \right) J^2 + \frac{\partial V}{\partial q_\nu} = 0, \quad \nu = 1, 2, 3, \quad (20)$$

$$\frac{1}{2} (\dot{\mu}_{xx} - \dot{\mu}_{zz}) \sin 2\beta_s + \dot{\mu}_{xz} \cos 2\beta_s = 0. \quad (21)$$

В состоянии  $S_{xz}$  молекула имеет асимметричную конфигурацию с неравными длинами связей  $r_{1s}$  и  $r_{3s}$ . Из двух связей длиннее та, которая образует больший угол с осью вращения (например  $r_{1s}$  для оси  $z'$ ). При увеличении  $J$  она растягивается центробежной силой и стремится быть перпендикулярной оси вращения. Эффект нарушения симметрии иллюстрируется в табл. 1, где приведены величины изменения длин связей в

состоянии  $S_{xz}$  относительно равновесного значения невращающейся молекулы. Результаты получены с помощью классических и квантовых расчетов с использованием эмпирических потенциалов молекул  $H_2Se$  [13] и  $H_2S$  [15]. Видно, что оба метода дают приблизительно одинаковые результаты.

Таблица 1

Изменение длин связей  $\Delta r_\nu = r_{\nu s} - r_{\nu e}$  под действием центробежной силы в стационарном состоянии  $S_{xz}$  при  $J = 20$  (предполагается, что молекула вращается вокруг оси приблизительно перпендикулярной связи  $r_1$ )

Молекула	Квантовый расчет		Классический расчет	
	$\Delta r_1, \text{Å}$	$\Delta r_3, \text{Å}$	$\Delta r_1, \text{Å}$	$\Delta r_3, \text{Å}$
$H_2Se$	0.023 [14]	0.004 [14]	0.025	0.002
$H_2S$	0.024 [15]	0.009 [15]	0.022	0.010

Повернем систему координат вокруг оси  $y$  на угол  $\beta$ . Используя формулу (10) и имея в виду, что величина  $I_{xx}I_{zz} - I_{xz}^2$  инвариантна относительно поворота, определим связь между элементами матрицы обратного момента инерции в исходной ( $xyz$ ) и повернутой ( $x'y'z'$ ) системах координат:

$$\begin{aligned} \overset{\circ}{\mu}_{x'x'} &= \overset{\circ}{\mu}_{xx} \cos^2 \beta + \overset{\circ}{\mu}_{zz} \sin^2 \beta - \overset{\circ}{\mu}_{xz} \sin 2\beta, \\ \overset{\circ}{\mu}_{x'z'} &= -\frac{1}{2}(\overset{\circ}{\mu}_{xx} - \overset{\circ}{\mu}_{zz}) \sin 2\beta - \overset{\circ}{\mu}_{xz} \cos 2\beta, \\ \overset{\circ}{\mu}_{z'z'} &= \overset{\circ}{\mu}_{xx} \sin^2 \beta + \overset{\circ}{\mu}_{zz} \cos^2 \beta + \overset{\circ}{\mu}_{xz} \sin 2\beta. \end{aligned} \quad (22)$$

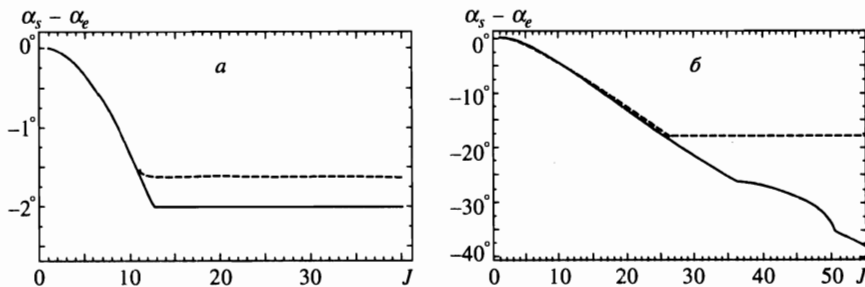
Сравнивая выражение для  $\overset{\circ}{\mu}_{x'z'}$  с уравнением (21), находим, что ось  $z'$  (а также ось  $z''$ ) является главной осью инерции асимметричной молекулы с моментом инерции

$$I_{z'z'} = \frac{1}{2} \left[ I_{xx} + I_{zz} + \sqrt{(I_{xx} - I_{zz})^2 + 4I_{xz}^2} \right]. \quad (23)$$

Таким образом, плоское состояние  $S_{xz}$  с энергией

$$E_{xz} = \frac{J^2}{2I_{z'z'}} + V(r_{1s}, \alpha_s, r_{3s}) \quad (24)$$

четырежды вырождено. Оно имеет более низкую симметрию, чем аксиальное. Это означает, что переход из аксиального состояния  $S_z$  в плоское при увеличении  $J$  сопровождается бифуркацией типа  $C_{2v}$  [7]. До точки бифуркации  $J_c$  симметричная молекула вращается вокруг оси с наименьшим моментом инерции  $I_{zz}$ . В области  $J > J_c$  асимметричная молекула вращается вокруг главной оси с промежуточным моментом инерции  $I_{z'z'}$ . Это обеспечивает непрерывность энергии равномерно вращающейся молекулы и ее первой производной по  $J$  в критической точке  $J_c$ . Смена режимов вращения приводит к увеличению энергии вращения в состоянии  $S_{xz}$  по сравнению с состоянием  $S_z$ , т. е. к увеличению энергии верхнего уровня мультиплета.



**Рис. 1.** Зависимость от углового момента  $J$  величины относительного изменения валентного угла в стационарных состояниях  $S_z$  ( $J < J_c$ ) и  $S_{xz}$  ( $J > J_c$ ), соответствующих верхнему уровню вращательных мультиплетов основного состояния молекул  $H_2Se$  (а) и  $H_2O$  (б). Сплошные линии — расчет по формулам (18), (20), (21) ( $J_c = 13$  для  $H_2Se$  и  $36$  для  $H_2O$ ); штриховые линии — модель абсолютно жестких связей ( $J_c = 12$  для  $H_2Se$  и  $27$  для  $H_2O$ )

Равновесная конфигурация равномерно вращающейся молекулы находится согласно уравнениям (18) и (19) из условия стационарности эффективного потенциала

$$V_{eff} = \frac{1}{2} \sum_{ij} J_i \overset{\circ}{\mu}_{ij} J_j + V. \tag{25}$$

С другой стороны, эффективный потенциал в равновесной конфигурации равен энергии соответствующего стационарного состояния, как это следует из уравнений (19) и (24). Конкуренция центробежного и потенциального членов выражения (25) определяет изменение конфигурации молекулы при возрастании  $J$ . Рассмотрим вначале состояние  $S_z$ . Дифференцируя уравнение (18) по  $J$  можно получить следующие формулы:

$$\frac{dr_1}{dJ} = \frac{dr_3}{dJ} = \frac{J}{r_s I_{zz}} \left( \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial r_1^2} \right)_s^{-1}, \quad \frac{d\alpha}{dJ} = -\frac{J}{I_{zz}} \left( \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial \alpha^2} \right)_s^{-1} \text{tg} \frac{\alpha_s}{2}, \tag{26}$$

справедливые в приближении

$$\left( \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial q_\nu^2} \right)_s \gg \left| \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial q_\nu \partial q_{\nu'}} \right|_s, \quad \nu \neq \nu', \tag{27}$$

которое выполняется для всех рассматриваемых гидридов. Таким образом, в стационарном состоянии  $S_z$  длины связей увеличиваются, а валентный угол уменьшается с ростом  $J$ .

В состоянии  $S_{xz}$  приближение (27) неприменимо, и изменение равновесной конфигурации молекулы при увеличении  $J$  зависит от особенностей ее молекулярного потенциала. Скорость изменения координат равновесной конфигурации определяется уравнением

$$\frac{dq_\nu}{dJ} = -\sum_{\nu'} g_{\nu\nu'}^{-1} \left( \frac{\partial \overset{\circ}{\mu}_{z'z'}}{\partial q_{\nu'}} \right)_s, \tag{28}$$

где  $g$  — матрица вторых производных от  $V_{eff}$  в стационарной точке. При вращении вокруг оси  $z'$  длина связи  $r_{1s}$  возрастает, а  $r_{3s}$  сначала убывает, а потом медленно растет



с увеличением  $J$ . Но для тяжелых гидридов изменения угла  $\alpha_s$  и связи  $r_{3s}$  незначительны, т. е. эти величины стабилизируются в закритической области (см. рис. 1). В модели жестких связей [5, 9] валентный угол не зависит от  $J$  для  $J > J_c$  и равен своему значению в критической точке. Следует отметить, что вклад потенциальной энергии в общую энергию молекулы в состояниях  $S_z$  и  $S_{xz}$  мал. Для молекул  $H_2S$ ,  $H_2Se$  и  $H_2Te$  в критической точке вращательная энергия составляет более 95% от полной энергии. С ростом  $J$  вклад вращательной энергии уменьшается. При тех же значениях  $J$ , что и для тяжелых гидридов, доля потенциальной энергии для молекулы воды и более легких молекул больше. Это обстоятельство, а также тот факт, что равновесный угол  $\alpha_e$  увеличивается с уменьшением массы центрального ядра, приводят к более высоким значениям критического момента  $J_c$ . Для молекулы воды доля потенциальной энергии в закритической области увеличивается до 20%. В результате стабилизация нарушается: угол  $\alpha_s$  продолжает убывать (см. рис. 1),  $r_{3s}$  расти, а  $r_{1s}$  начинает убывать при значениях  $J > 50$ .

#### 4. ПРЕЦЕССИОННОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ВБЛИЗИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Смену стационарных режимов вращения молекулы  $AB_2$  при увеличении  $J$  можно проследить, изучая устойчивость стационарных состояний с помощью линеаризованных уравнений (14)–(16) для малых отклонений внутренних координат  $Q_\nu = q_\nu - q_{\nu s}$  (колебания) и проекций углового момента  $J_i - J_{is}$  (прецессия) от их стационарных значений. Начнем со стационарного состояния  $S_y$ , в котором колебательное движение отделяется от прецессионного. Так как в этом состоянии  $J_{xs} = J_{zs} = 0$ , а импульс  $p_{\nu s}$  не равен нулю и определяется выражением (17), уравнение прецессии имеет вид

$$\ddot{J}_x + J^2(\overset{\circ}{\mu}_{xx} - \overset{\circ}{\mu}_{yy})(\overset{\circ}{\mu}_{zz} - \overset{\circ}{\mu}_{yy})J_x = 0, \quad (29)$$

причем моменты инерции берутся в стационарной точке. Уравнение (29) в точности совпадает с уравнением прецессии твердого асимметричного волчка [27]. Прецессия устойчива, так как ее частота

$$\Omega_y = J\sqrt{(\overset{\circ}{\mu}_{xx} - \overset{\circ}{\mu}_{yy})(\overset{\circ}{\mu}_{zz} - \overset{\circ}{\mu}_{yy})} \quad (30)$$

действительна, ввиду того что  $\overset{\circ}{\mu}_{xx}$  и  $\overset{\circ}{\mu}_{zz}$  всегда больше, чем  $\overset{\circ}{\mu}_{yy}$ .

Линеаризованные уравнения движения в состоянии  $S_z$  описывают колебательное и прецессионное движения. Из-за симметрии молекулы в этом состоянии уравнения распадаются на две независимые подсистемы. Связанные прецессия и асимметричное колебание с координатой  $Q_a = (Q_1 - Q_3)/\sqrt{2}$  описываются уравнениями

$$\begin{aligned}
\ddot{Q}_a + \left[ (b_{11} - b_{13})f_{aa} + 2J^2 u_{y1} \frac{\partial \dot{\mu}_{xz}}{\partial q_1} \right] Q_a + \\
+ \sqrt{2}J \left[ (b_{11} - b_{13}) \frac{\partial \dot{\mu}_{xz}}{\partial q_1} - (\dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{xx})u_{y1} \right] J_x = 0, \\
\ddot{J}_x + J^2 \left[ (\dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{yy})(\dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{xx}) + 2u_{y1} \frac{\partial \dot{\mu}_{xz}}{\partial q_1} \right] J_x + \\
+ \sqrt{2}J \left[ u_{y1}f_{aa} - J^2(\dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{yy}) \frac{\partial \dot{\mu}_{xz}}{\partial q_1} \right] Q_a = 0.
\end{aligned} \tag{31}$$

Мы ввели силовую постоянную  $f_{aa} = f_{11} - f_{13}$  асимметричных колебаний молекулы, используя матрицу

$$f_{\nu\nu'} = \left( \frac{\partial^2 V_{eff}}{\partial q_\nu \partial q_{\nu'}} \right)_s. \tag{32}$$

Две оставшиеся колебательные моды, не зависящие от вращения, будут рассмотрены ниже.

Прецессионное движение можно отделить от асимметричных колебаний в адиабатическом приближении  $\omega_3 \gg \Omega_z$ , которое справедливо вплоть до критической точки  $J_c$ . В этом приближении частота прецессии вокруг оси  $z$  равна

$$\Omega_z = J \sqrt{(\dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{yy}) \left\{ \dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{xx} + \frac{J^2}{f_{aa}} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{xz}}{\partial r_a} \right)_s^2 \right\}}, \tag{33}$$

где, согласно уравнениям (3) и (10),

$$\dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{xx} = \frac{2(M+m)}{mMr_s^2 \sin \alpha_s} \left( \frac{m}{M+m} - \cos \alpha_s \right). \tag{34}$$

Для малых  $J$  последним, неадиабатическим слагаемым в фигурных скобках уравнения (33) можно пренебречь. В этом пределе получается частота прецессии твердого асимметричного волчка. Она действительна, так как рассматривается прецессия вокруг оси с наименьшим моментом инерции и угол  $\alpha_e$  больше  $90^\circ$  для всех рассматриваемых гидридов. С увеличением  $J$  стационарный угол  $\alpha_s$ , как мы видели, уменьшается,  $\dot{\mu}_{zz}$  приближается к  $\dot{\mu}_{xx}$  и частота прецессии  $\Omega_z$  обращается в нуль, когда

$$\dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{xx} + \frac{J_c^2}{f_{aa}} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{xz}}{\partial r_a} \right)_s^2 = 0. \tag{35}$$

Уравнения (35) и (18) определяют критический угловой момент  $J_c$ , начиная с которого стационарное состояние  $S_z$  становится неустойчивым. Малый неадиабатический член в уравнении (35), учитывающий деформируемость связей, становится существенным,

когда разность  $\dot{\mu}_{zz} - \dot{\mu}_{xx}$  мала. Так как он положителен, то критический момент больше, а критический валентный угол меньше соответствующих величин в модели жестких связей. Критический угол  $\alpha_c$  в последнем случае определяется уравнением

$$\alpha_c = \arccos \left( \frac{m}{M+m} \right). \quad (36)$$

Заметим, что неадиабатический член уравнения (35) обязан своему происхождению исключительно центробежной силе инерции. Сила Кориолиса, изменяя частоту прецессии на величину порядка  $(\Omega_z/\omega_3)^2$ , не влияет на критический момент  $J_c$ , что объясняется плоской конфигурацией молекулы.

Чем больше частота асимметричной моды  $\nu_3$ , тем ближе  $J_c$  к величине, найденной в работе [9] в приближении абсолютно жестких связей. Численные расчеты критического момента для рассматриваемых гидридов с использованием реалистических потенциалов из работ [13, 15, 16] лишь немного изменяют определенные ранее значения  $J_c$ . Мы нашли  $J_c = 9.3$  для  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $J_c = 12.5$  для  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $J_c = 18.9$  для  $\text{H}_2\text{S}$ . Соответствующие величины в модели жестких связей равны 8.5, 11.4 и 16.9. Видно, что чем легче молекула, тем больше разница между этими числами. Эта разница наибольшая для молекулы воды. С потенциалом работы [19] получается  $J_c = 35.2$ , что значительно больше величины  $J_c = 26.5$ , найденной в приближении жестких связей.

Для  $J > J_c$  стационарное состояние  $S_z$  превращается в седловую точку на энергетической поверхности. Она определяет максимальную глубину долины (классически недоступная область), разделяющей два симметричных максимума  $S_{xz}$ , которые возникают в результате бифуркации. Линеаризованные уравнения движения вблизи одного из максимумов имеют простой вид в системе координат, повернутой вокруг оси  $y$  на угол  $\beta_s$  (или  $\pi - \beta_s$ ). Гамильтониан и уравнения движения в этой системе описываются формулами (11) и (14)–(16), если проекции вектора  $\mathbf{J}$  и элементы матрицы  $\dot{\mu}$  отнести к новым штрихованным осям. В этой системе вектор полного углового момента состояния  $S_{xz}$  направлен вдоль оси  $z'$ . Линеаризованные уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \ddot{Q}_{\nu'} + \sum_{\nu''} \left[ \sum_{\nu'''} b_{\nu\nu'''} f_{\nu'''\nu''} + J^2 u_{y\nu'} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{x'z'}}{\partial q_{\nu'}} \right)_s \right] Q_{\nu'} + \\ + J \left[ \sum_{\nu'} b_{\nu\nu'} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{x'z'}}{\partial q_{\nu'}} \right)_s + (\dot{\mu}_{x'x'} - \dot{\mu}_{z'z'}) u_{y\nu'} \right] J_{x'} = 0, \\ \ddot{J}_{x'} + J^2 \left[ (\dot{\mu}_{z'z'} - \dot{\mu}_{yy})(\dot{\mu}_{z'z'} - \dot{\mu}_{x'x'}) + \sum_{\nu} u_{y\nu} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{x'z'}}{\partial q_{\nu}} \right)_s \right] J_{x'} + \\ + J \sum_{\nu} \left[ \sum_{\nu'} u_{y\nu'} f_{\nu'\nu} - J^2 (\dot{\mu}_{z'z'} - \dot{\mu}_{yy}) \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{x'z'}}{\partial q_{\nu}} \right)_s \right] Q_{\nu} = 0, \end{aligned} \quad (37)$$

где матричные элементы  $\dot{\mu}_{i,j}$  определяются выражениями (22). Эта система уравнений по форме совпадает с линеаризованными уравнениями для состояния  $S_z$  с той лишь разницей, что из-за асимметрии молекулы три колебательных и прецессионных движения не разделяются. Необходимо отметить, что матрица силовых постоянных  $f_{\nu\nu'}$  отличается от матрицы  $g_{\nu\nu'}$  (28). Вторые производные от эффективного потенциала в

первом случае вычисляются при фиксированном угле  $\beta_s$ . Соотношение между этими величинами имеет вид

$$g_{\nu\nu'} = f_{\nu\nu'} + 2 \left[ (\dot{\mu}_{z'z'} - \dot{\mu}_{x'x'})^2 + 4 \dot{\mu}_{x'z'}^2 \right]^{-1/2} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{x'z'}}{\partial q_\nu} \right)_{\beta_s} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{x'z'}}{\partial q_{\nu'}} \right)_{\beta_s}, \quad (38)$$

где индекс  $\beta_s$  указывает, что производные берутся при фиксированном значении этого угла. Используя адиабатическое приближение, найдем для не слишком больших  $J$  частоту прецессии

$$\Omega_{xz} = J \sqrt{(\dot{\mu}_{z'z'} - \dot{\mu}_{yy}) \left[ \dot{\mu}_{z'z'} - \dot{\mu}_{x'x'} + J^2 \sum_{\nu\nu'} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{x'z'}}{\partial q_\nu} \right)_s f_{\nu\nu'}^{-1} \left( \frac{\partial \dot{\mu}_{x'z'}}{\partial q_{\nu'}} \right)_s \right]}. \quad (39)$$

Нетрудно показать, что частота (39) обращается в нуль в критической точке  $J_c$ . По форме уравнение (39) подобно уравнению (33) для частоты прецессии в состоянии  $S_z$ , однако член в квадратных скобках, пропорциональный  $J^2$ , не мал. Он обеспечивает действительность частоты  $\Omega_{xz}$ . В критической точке  $J_c$  эта частота обращается в нуль, так как выражение в квадратных скобках в (39) переходит в левую часть уравнения (35).

Прецессионно-колебательное движение вблизи стационарного состояния  $S_x$  описывается уравнениями, похожими на уравнения (31) для состояния  $S_z$ . Прецессия относительно этой оси неустойчива.

Перейдем к структуре уровней вращательных мультиплетов. Уравнения (19) и (24) позволяют с хорошей точностью оценить энергии нижнего и верхнего уровней в мультиплете для всех  $J$ , включая область перехода  $S_z \rightarrow S_{xz}$ . Отличие от экспериментальных данных или вариационных расчетов для молекул  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  и  $H_2Te$  не превышает 10%. Сепаратриса, проходящая через седловую точку, соответствующую состоянию  $S_x$ , разделяет области прецессионного движения, локализованного вокруг осей  $y$  или  $z$ , и, таким образом, определяет формирование  $K$ -дублетов в нижней и верхней частях мультиплетов [3]. Еще одна сепаратриса седла  $S_z$  возникает в результате бифуркации. Она разделяет области прецессионного движения вокруг максимумов  $S_{xz}$  и приводит к кластеризации  $K$ -дублетов. Глубина долины между этими максимумами равна разности энергий стационарных состояний  $S_{xz}$  и  $S_z$ . С увеличением  $J$  эта величина в молекулах  $H_2S$ ,  $H_2Se$  и  $H_2Te$  растет, что проявляется в уменьшении расщепления кластерных уровней. Отмеченную закономерность можно видеть на рис. 2, где изображена зависимость от  $J$  энергии верхних уровней мультиплетов молекулы  $H_2Se$ . Приведенные значения энергии рассчитаны с помощью вариационной программы MORBID [17] и гармонического приближения по формулам (33) и (39) с использованием эмпирического потенциала из работы [13]. Видно, что гармоническое приближение качественно воспроизводит поведение верхних уровней. Однако оно неприменимо вблизи критической точки и не может описать кластеризацию уровней.

Молекула воды представляет собой особый случай в ряду рассматриваемых гидридов. Расчеты, выполненные для этой молекулы с новым оптимизированным потенциалом из работы [19], показывают, что глубина долины, разделяющей максимумы  $S_{xz}$ , растет очень медленно с увеличением полного углового момента. Рисунок 3 демонстрирует качественное различие моделей. В то время как в модели абсолютно жестких связей долина быстро углубляется с ростом  $J$ , в расчетах по формулам (20), (21), ее глубина достигает максимального значения при  $J = 45$ , а затем начинает убывать. Долина

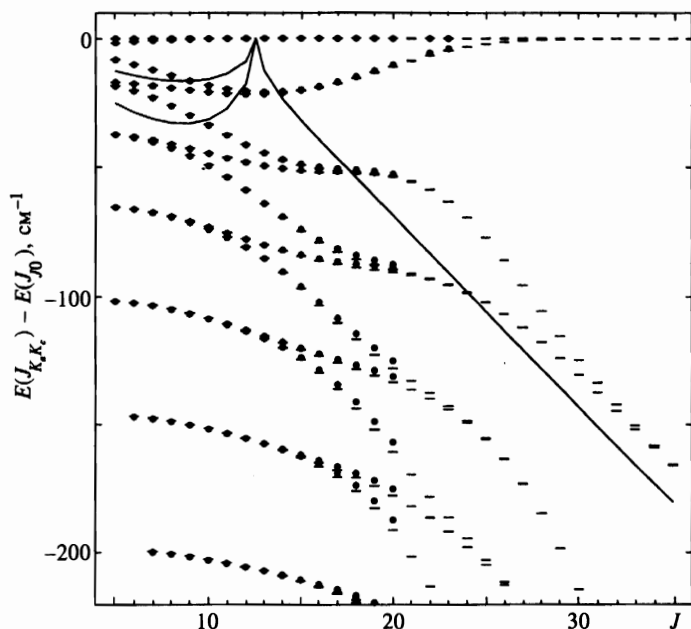


Рис. 2. Структура вращательных уровней верхних частей  $J$ -мультиплетов основного колебательного состояния молекулы  $\text{H}_2^{80}\text{Se}$ . Уровни мультиплета определяются приближенными квантовыми числами проекции углового момента на оси с минимальным ( $K_a$ ) и максимальным ( $K_c$ ) моментами инерции. Энергия уровня отсчитывается от энергии верхнего уровня мультиплета ( $K_a = J$ ,  $K_c = 0$ ) и равна экспериментальному (точки) или теоретическому (черточки) значению из работы [14]. Сплошные линии — гармоническое приближение с частотами (33) и (39)

исчезает при  $J = 52$ . Это — вторая критическая точка  $J'_c$  во вращательном спектре, в которой два максимума  $S_{xz}$  сливаются в один  $S_z$ , и при  $J > J'_c$  молекула снова вращается вокруг оси  $z$ . Две бифуркации хорошо видны на рис. 1 по характерным изломам кривой зависимости  $\alpha_s(J)$ . Вторая критическая точка находится слишком близко от первой, чтобы могла сформироваться значительная долина. Максимальная ее глубина сравнима с частотой прецессии. Поэтому кластерные уровни, подобные уровням тяжелых гидридов, в молекуле воды не образуются. В этом состоит физическое объяснение численных расчетов вращательного спектра воды, выполненных в работе [20]. Желательно определить молекулярный потенциал, использованный в этой работе, до энергий порядка  $10000 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует потенциальной энергии в точке  $J'_c$ . Только тогда можно будет говорить о поведении этой молекулы вблизи второй критической точки.

Бифуркация типа  $C_{2v}$  должна существовать также во вращательных спектрах возбужденных колебательных состояний, так как адиабатическое приближение и, следовательно, уравнения (33) и (39) остаются справедливыми и в этом случае. Анализ экспериментальных данных, выполненный в работах [5, 9], указал на тенденцию кластеризации верхних уровней вращательных мультиплетов колебательного состояния  $\nu_2$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Во вращательных спектрах колебательного состояния  $\nu_1/\nu_3$  кластеры были найдены в молекулах  $\text{H}_2\text{Se}$  [13, 14],  $\text{H}_2\text{S}$  [15] и  $\text{H}_2\text{Te}$  [16] с помощью квантовых вариационных расчетов. Позже эти кластеры были обнаружены экспериментально в молекулах

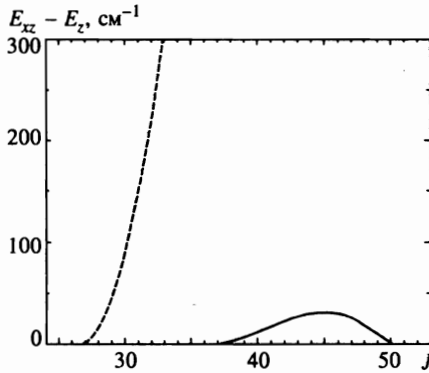


Рис. 3. Глубина долины, разделяющей два эквивалентных максимума состояния  $S_{xz}$  на поверхности вращательной энергии молекулы воды, рассчитанная по формулам (19), (24) (сплошная линия) и в приближении абсолютно жестких связей (штрихи)

$\text{H}_2\text{Se}$  [28] и  $\text{H}_2\text{Te}$  [29].

### 5. КОЛЕБАНИЯ ВРАЩАЮЩЕЙСЯ МОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим теперь изменение колебательного движения молекулы при переходе критической точки  $J_c$ . В стационарном состоянии  $S_z$  ( $J < J_c$ ) имеем в адиабатическом приближении следующее уравнение движения для асимметричной моды  $\nu_3$ :

$$\ddot{Q}_a + (b_{11} - b_{13})f_{aa}Q_a = 0, \quad (40)$$

где согласно (13)  $b_{13} \sim (m/M)b_{11}$ . Симметричная  $\nu_1$  ( $Q_{sm} = (Q_1 + Q_3)/\sqrt{2}$ ) и изгибная  $\nu_2$  ( $Q_2$ ) моды не зависят от прецессии и описываются связанными уравнениями

$$\begin{aligned} \ddot{Q}_s + (b_{11} + b_{13})f_{ss}Q_{sm} + (b_{11} + b_{13})f_{s2}Q_2 &= 0, \\ \ddot{Q}_2 + (b_{22}f_{22} + \sqrt{2}b_{12}f_{s2})Q_2 + (b_{22}f_{s2} + \sqrt{2}b_{12}f_{ss})Q_{sm} &= 0, \end{aligned} \quad (41)$$

где  $f_{ss} = f_{11} + f_{13}$ ,  $f_{s2} = \sqrt{2}f_{12}$ , причем  $f_{11} = f_{33}$  и  $f_{23} = f_{12}$  из-за симметрии молекулы в состоянии  $S_z$  (см. определение силовых постоянных (32)). Видно, что связь осуществляется посредством смешанных производных от  $V_{eff}$  и недиагональным элементом  $b_{12}$ . Параметры

$$\frac{b_{11}f_{s2}}{b_{11}f_{ss} - b_{22}f_{22}}, \quad \frac{b_{12}f_{ss}}{b_{11}f_{ss} - b_{22}f_{22}}, \quad (42)$$

определяющие связь мод, малы из-за условия (27) и неравенства  $m/M \ll 1$ . Таким образом, для гидридов взаимодействие мод слабое, что позволяет классифицировать колебания молекулы в состоянии  $S_z$  по стандартной схеме [22]: частота  $\omega_1$  соответствует симметричным валентным колебаниям  $\nu_1$ ,  $\omega_3$  — асимметричным  $\nu_3$ , а  $\omega_2$  — изгибным  $\nu_2$ . Отличие от невращающейся молекулы состоит в том, что центробежная сила инерции изменяет частоты всех колебаний. Сказанное иллюстрируется табл. 2, в которой приведены нормированные амплитуды координат  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  и  $Q_4 = J_x/J$  для всех четырех мод прецессионно-колебательного движения молекулы  $\text{H}_2\text{Se}$ . Данные получены с помощью численного решения линеаризованных уравнений для  $J = 10$ . Из таблицы

Таблица 2

Нормированные амплитуды внутренних координат и компоненты полного углового момента четырех мод колебательно-прецессионного движения молекулы  $H_2Se$  в стационарном состоянии  $S_z$  при  $J = 10$

Частота, $cm^{-1}$	Нормированные амплитуды			
	$r_1 - r_{1s}, \text{ \AA}$	$\alpha - \alpha_s, \text{ рад}$	$r_3 - r_{3s}, \text{ \AA}$	$J_x/J$
$\omega_1 = 2426$	1*	-0.032	1.000	0
$\omega_2 = 1082$	-0.014	1*	-0.014	0
$\omega_3 = 2437$	-1.000	0	1*	0.004
$\Omega_z = 16$	0.004	-0.004	0	1*

Примечание. \* Условие нормировки  $Q_n = 1$ .

Таблица 3

Нормированные амплитуды внутренних координат и компоненты полного углового момента четырех мод колебательно-прецессионного движения молекулы  $H_2Se$  в стационарном состоянии  $S_{xz}$  при  $J = 40$  (молекула равномерно вращается вокруг оси, образующей угол  $\beta_s = 42^\circ$  с осью  $z$ )

Частота, $cm^{-1}$	Нормированные амплитуды			
	$r_1 - r_{1s}, \text{ \AA}$	$\alpha - \alpha_s, \text{ рад}$	$r_3 - r_{3s}, \text{ \AA}$	$J_x/J$
$\omega_1 = 2096$	1*	0.030	0.015	0.004
$\omega_2 = 1272$	-0.022	1*	-0.009	0.093
$\omega_3 = 2438$	-0.015	0.003	1*	-0.002
$\Omega_{xz} = 212$	0	0.429	-0.009	1*

Примечание. \* Условие нормировки  $Q_n = 1$ .

видно, что взаимодействие колебательных мод между собой и с прецессионным движением действительно мало.

Характер колебательного движения изменяется коренным образом после критической точки  $J_c$ . В состоянии  $S_{xz}$  молекула становится асимметричной, что приводит к смешиванию всех трех колебательных мод между собой и с прецессией. Для не слишком больших  $J$  адиабатическое приближение позволяет выделить колебательное движение, уравнения для которого, согласно (37), имеют вид

$$\ddot{Q}_\nu + \sum_{\nu''} b_{\nu\nu''} f_{\nu''\nu''} Q_{\nu''} = 0. \quad (43)$$

Они описывают связанные между собой локальные колебания  $Q_1$ ,  $Q_2$  и  $Q_3$ . И снова связь осуществляется посредством смешанных производных и недиагональных элементов матрицы  $b$ . Так как для всех гидридов справедливо неравенство

$$\sum_{\nu''} \frac{b_{\nu\nu''} f_{\nu''\nu''}}{|b_{\nu\nu} f_{\nu\nu} - b_{\nu'\nu'} f_{\nu'\nu'}|} \ll 1, \quad \nu \neq \nu', \quad (44)$$

то три локальные моды являются квазинезависимыми колебаниями. Этот эффект иллюстрируется в табл. 3, где приведены нормированные амплитуды колебательно-прецессионного движения молекулы  $\text{H}_2\text{Se}$ , описываемого уравнениями (37), для  $J = 40$ . Прецессии полного углового момента соответствует безразмерная переменная  $Q_4 = J_{x'}/J$ . Видно, что прецессионное движение сильнее всего смешивается с изгибными колебаниями.

Таким образом, в закритической области стандартная картина нормальных колебаний симметричной трехатомной молекулы не применима. Заметим, что такой же результат был получен в численных расчетах по программе MORBID [14, 15]. Вследствие асимметрии молекулы упругие константы связей центрального ядра с ядрами водорода становятся различными. Различие увеличивается с ростом  $J$  и массы молекулы, приводя к характерной для локальных мод картине колебаний [23]. Обычно локальные моды возникают в результате сильной ангармоничности высоковозбужденных валентных колебаний. В нашем случае переход от нормальных к локальным колебаниям происходит в результате вращательного возбуждения, нарушающего благодаря бифуркации симметрию молекулы.

В стационарном состоянии  $S_y$  независимое от прецессии колебательное движение описывается уравнениями

$$\ddot{Q}_{\nu'} + \sum_{\nu''} b_{\nu'\nu''} (Jh_{\nu'\nu''} \dot{Q}_{\nu''} + f_{\nu'\nu''} Q_{\nu''}) = 0. \quad (45)$$

Сила Кориолиса приводит к дополнительному взаимодействию колебательных мод, которому в уравнении (45) соответствует член с первой производной и антисимметричной матрицей

$$h_{\nu\nu'} = \left[ \frac{\partial(\dot{\mu}_{yy} G_{y\nu})}{\partial q_{\nu'}} - \frac{\partial(\dot{\mu}_{yy} G_{y\nu'})}{\partial q_{\nu}} \right]_s. \quad (46)$$

Так как в состоянии  $S_y$  молекула имеет симметричную конфигурацию, то отличен от нуля только один элемент этой матрицы  $h_{12} \simeq -1/2r_s$ . Если в уравнении (46) перейти к переменным  $Q_{sm}$  и  $Q_a$  для валентных колебаний, использовать малость параметров (42) и пренебречь недиагональными членами  $b_{12}$  и  $b_{13}$  по сравнению с диагональными членами  $b_{11}$  и  $b_{22}$ , которые в  $M/m$  раз больше первых, то симметричные валентные колебания отделяются, а антисимметричные и изгибные описываются связанной системой уравнений

$$\begin{aligned} \ddot{Q}_a + b_{11}(\sqrt{2}Jh_{12}\dot{Q}_2 + f_{aa}Q_a) &= 0, \\ \ddot{Q}_2 + b_{22}(-\sqrt{2}Jh_{12}\dot{Q}_a + f_{22}Q_2) &= 0. \end{aligned} \quad (47)$$

Нетрудно видеть, что параметр связи этих колебаний имеет порядок  $\omega/(\omega_3 - \omega_2)$ , где  $\omega$  — угловая частота вращения молекулы. Так как разность частот двух нормальных мод  $\omega_3 - \omega_2 \sim 1000 \text{ см}^{-1}$  для тяжелых гидридов, то параметр связи мал, если  $J < 100$ . Для этих угловых моментов сила Кориолиса не приводит к заметному искажению фундаментальных мод. Таблица 4, в которой приведены нормированные амплитуды колебаний, полученные с помощью численного решения точных уравнений (45), может служить иллюстрацией сказанного. В таблице не приведен незначительный сдвиг фаз координат нормальных колебаний, возникающий в результате кориолисова взаимодействия.



Таблица 4

Нормированные амплитуды колебаний молекулы  $H_2Se$  в стационарном состоянии  $S_y$  при  $J = 40$

Частота, $см^{-1}$	Нормированные амплитуды		
	$\tau_1 - \tau_{1s}, \text{ \AA}$	$\alpha - \alpha_s, \text{ рад}$	$\tau_3 - \tau_{3s}, \text{ \AA}$
$\omega_1 = 2346$	1*	0.031	1.000
$\omega_2 = 1030$	-0.014	1*	-0.014
$\omega_3 = 2278$	-0.992	0.001	1*

Примечание. \* Условие нормировки  $Q_n = 1$ .

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за частичное финансирование работы по грантам № 96-02-16115 и № 97-02-16593. Один из авторов (И. Н. К.) благодарит РЕСО и CIES за предоставленную стипендию.

## Литература

1. A. J. Dorney and J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 135 (1972).
2. W. G. Harter and C. W. Patterson, *J. Chem. Phys.* **80**, 4241 (1984).
3. W. G. Harter, *Comp. Phys. Rep.* **8**, 319 (1988).
4. D. A. Sadovskii, B. I. Zhilinskii, J.-P. Champion, and G. Pierre, *J. Chem. Phys.* **92**, 1523 (1990).
5. Б. И. Жилинский, И. М. Павличенков, *Опт. и спектр.* **64**, 688 (1988).
6. J. T. Hougen, P. R. Bunker, and J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136 (1970).
7. I. M. Pavlichenkov, *Phys. Rep.* **226**, 175 (1993).
8. J. Makarewicz and J. Pyka, *Mol. Phys.* **68**, 107 (1989); J. Makarewicz, *Mol. Phys.* **69**, 903 (1990); J. Pyka, *Mol. Phys.* **70**, 547 (1990).
9. И. М. Павличенков, в сб. *Физика атомного ядра (Материалы XXIV зимней школы ЛИЯФ, Ленинград, 1989)*, ЛИЯФ, Ленинград (1989), с. 69.
10. I. N. Kozin, S. P. Belov, O. L. Polyansky, and M. Yu. Tretyakov, *J. Mol. Spectrosc.* **152**, 13 (1992).
11. I. N. Kozin, S. Klee, P. Jensen, O. L. Polyansky, and I. M. Pavlichenkov, *J. Mol. Spectrosc.* **158**, 409 (1993).
12. I. N. Kozin, P. Jensen, O. Polanz, S. Klee, L. Poteau, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **180**, 402 (1996).
13. P. Jensen and I. N. Kozin, *J. Mol. Spectrosc.* **160**, 39 (1993).
14. I. N. Kozin and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 186 (1993).
15. I. N. Kozin and P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 483 (1994).
16. P. Jensen, Yan Li, G. Hirsch, R. J. Buenker, T. J. Lee, and I. N. Kozin, *Chem. Phys.* **190**, 179 (1995).
17. P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **128**, 478 (1988); *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **84**, 1315 (1988).
18. P. Jensen and I. N. Kozin, unpublished results.
19. P. Jensen, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 438 (1989); P. Jensen, S. Tashkun, and V. G. Tyuterev, *J. Mol. Spectrosc.* **168**, 271 (1994).
20. O. L. Polyansky, P. Jensen, and J. Tennyson, *J. Chem. Phys.* **101**, 7651 (1994).
21. I. N. Kozin and I. M. Pavlichenkov, *J. Chem. Phys.* **104**, 4105 (1996).

22. Е. Вилсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, *Теория колебательных спектров молекул*, ИЛ, Москва (1955).
23. M. S. Child and L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **57**, 1 (1984).
24. В. Т. Sutcliffe and J. Tennyson, *Mol. Phys.*, **58**, 1053 (1986); *Int. J. Quant. Chem.* **39**, 183 (1991).
25. P. R. Bunker, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, London (1979).
26. P. Jensen and P. R. Bunker, *J. Mol. Spectrosc.* **164**, 315 (1994).
27. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, Физматгиз, Москва (1958).
28. J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, H. Bürger, P. Jensen, and I. N. Kozin, *J. Mol. Spectrosc.* **172**, 194 (1995).
29. J.-M. Flaud, M. Betrencourt, Ph. Arcas, H. Bürger, O. Polanz, and W. J. Lafferty, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 396 (1997).