

УДК 539.194

О КОЛЕБАТЕЛЬНОМ СПЕКТРЕ ЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ

К. Н. Богатырев, В. П. Макаров

Колебательный спектр линейной молекулы рассчитан во втором порядке теории возмущений по энергии ангармонизма. Результаты согласуются с теми выводами, которые можно сделать исходя только из симметрии молекулы.

Линейная молекула из N ядер имеет $(N - 1)$ продольных нормальных координат $Q_{\nu_{\parallel}} = Q_{\nu_z} c(N - 1)$ частотами $\omega_{\nu_{\parallel}}$ и $2(n - 2)$ поперечных нормальных координат $Q_{\nu_x}, Q_{\nu_y} c(N - 2)$ частотами $\omega_{\nu_{\perp}}$ ([1] §100). В гармоническом приближении колебательный уровень энергии¹

$$E_f^{(0)} = \sum_{\nu_{\parallel}} \left(n_{\nu_{\parallel}} + \frac{1}{2} \right) \omega_{\nu_{\parallel}} + \sum_{\nu_{\perp}} \left(n_{\nu_{\perp}} + \frac{1}{2} \right) \omega_{\nu_{\perp}} = E_{\{n_{\nu_{\parallel}}, n_{\nu_{\perp}}\}} \quad (1)$$

зависит только от чисел $n_{\nu_{\parallel}}, n_{\nu_{\perp}} = 0, 1, 2, \dots$ и не зависит от колебательных моментов $l_{\nu_{\perp}} = n_{\nu_{\perp}}, n_{\nu_{\perp}} - 2, \dots, -n_{\nu_{\perp}}$; кратность вырождения уровня (1) равна² $\prod_{\nu_{\perp}} (n_{\nu_{\perp}} + 1)$ ([1] §§101, 104). (Через f мы обозначаем полный набор квантовых чисел, характеризующих колебательное состояние в гармоническом приближении: $|f\rangle = \prod_{\nu_{\parallel}} |n_{\nu_{\parallel}}\rangle \prod_{\nu_{\perp}} |n_{\nu_{\perp}} l_{\nu_{\perp}}\rangle$; $f = \{n_{\nu_{\parallel}}, n_{\nu_{\perp}}, l_{\nu_{\perp}}\}$.)

Учет ангармоничности колебаний ядер приводит к снятию вырождения уровня (1) и его сдвигу как целого. Соответствующий расчет был дан Герцбергом [2] и затем Нильсеном [3]. Результат [2, 3] можно представить в виде:

$$E - E_{\{n_{\nu_{\parallel}}, n_{\nu_{\perp}}\}}^{(0)} = \epsilon - \sum_{\nu_{\parallel}, \nu'_{\parallel}} (\omega_{\nu_{\parallel}} \omega_{\nu'_{\parallel}})^{1/2} X_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel}} (n_{\nu_{\parallel}} + 1/2) (n_{\nu'_{\parallel}} + 1/2) -$$

¹Мы выбираем систему единиц, в которой постоянная Планка $\hbar = 1$.

²Предполагается, что отсутствует случайное (не обязанное симметрии) вырождение.

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\nu_{\parallel}, \nu_{\perp}} (\omega_{\nu_{\parallel}} \omega_{\nu_{\perp}})^{1/2} X_{\nu_{\parallel}, \nu_{\perp}} (n_{\nu_{\parallel}} + 1/2)(n_{\nu_{\perp}} + 1) - \\
& - \sum_{\nu_{\perp}, \nu'_{\perp}} (\omega_{\nu_{\perp}} \omega_{\nu'_{\perp}})^{1/2} X_{\nu_{\perp}, \nu'_{\perp}} (n_{\nu_{\perp}} + 1)(n_{\nu'_{\perp}} + 1) + \\
& + \sum_{\nu_{\perp}} \omega_{\nu_{\perp}} g_{\nu_{\perp}} l_{\nu_{\perp}}^2;
\end{aligned} \tag{2}$$

здесь ϵ – поправка к энергии, не зависящая от состояния $|f\rangle$; $x_{\nu, \nu'}$ – постоянные ангармонизма и g_{ν} – некоторые постоянные. Они выражаются через частоты ω_{ν} и коэффициенты $U_{k_1 k_2 k_3}$, $U_{k_1 k_2 k_3 k_4}$ в разложении потенциальной энергии колебаний по степеням Q_k :

$$V = U^{(3)} + U^{(4)},$$

$$U^{(3)}(Q) = \frac{1}{6} \sum_{k_1, k_2, k_3} U_{k_1 k_2 k_3} Q_{k_1} Q_{k_2} Q_{k_3}, \tag{3}$$

$$U^{(4)}(Q) = \frac{1}{24} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} U_{k_1 k_2 k_3 k_4} Q_{k_1} Q_{k_2} Q_{k_3} Q_{k_4}.$$

Явный вид $x_{\nu, \nu'}$ и g_{ν} приведен в [3].

Снятия вырождения колебательного уровня в (1) обязано последнему члену в (2). Существенно, что в нем отсутствует межмодовое взаимодействие (в отличие от членов с $x_{\nu_{\perp}, \nu'_{\perp}}$). Этот результат не является следствием только симметрии молекулы и поэтому мог бы иметь место только для некоторых (а не всех) колебательных термов. По-видимому, исходя из такого рода соображений, в [1] §104 делается вывод, что "в следующем (после гармонического) приближении в энергии появляется квадратичный по моментам $l_{\nu_{\perp}}$ член вида³

$$\sum_{\nu_{\perp}, \nu'_{\perp}} (\omega_{\nu_{\perp}} \omega_{\nu'_{\perp}})^{1/2} g_{\nu_{\perp}, \nu'_{\perp}} l_{\nu_{\perp}} l_{\nu'_{\perp}} \tag{4}$$

($g_{\nu_{\perp}, \nu'_{\perp}}$ – постоянные)".

³Мы записываем формулу из [1] §104 в наших обозначениях. Заметим, что этот результат содержится уже в первом (1948 г.) издании книги Ландау и Лифшица "Квантовая механика" [4] §102; обзор Нильсена [3] опубликован в 1951 году.

Однако и результат (4) не является следствием только симметрии молекулы и не может быть справедливым в общем случае. Колебательная энергия (2) даже с заменой последнего члена на (4) зависит от чисел $l_{\nu\perp}$, т.е. $l_{\nu\perp}$ остаются "хорошими" квантовыми числами и при учете ангармонизма (3) колебаний. Для этого колебательный гамильтониан (при учете V) должен коммутировать с каждым из операторов $\hat{l}_{\nu\perp}$ колебательных моментов. Но энергия V в (3) инвариантна относительно поворота $\hat{C}_z(\phi)$ на любой угол ϕ вокруг оси z молекулы, т.е. V (3) коммутирует не с каждым из $\hat{l}_{\nu\perp}$, а только с оператором полного колебательного момента $\hat{l} = \sum_{\nu\perp} \hat{l}_{\nu\perp}$. Следовательно, на самом деле точным ("хорошим") квантовым числом, определяющим колебательное состояние молекулы при учете ангармонизма, является $l = \sum l_{\nu\perp}$, а не каждое из чисел $l_{\nu\perp}$ в отдельности. Другими словами, матрица $V_{ff'}$ диагональна по l , но не диагональна по числам $l_{\nu\perp}$. Последовательный расчет, результаты которого ниже приводятся, согласуется с выводами, сделанными выше из соображений симметрии.

Во втором порядке теории возмущений энергия определяется уравнением ([1] §39)

$$\left| V_{ff'} + \sum_{f''} \frac{V_{ff''}V_{f''f'}}{E_f^{(0)} - E_{f''}^{(0)}} - (E - E_f^{(0)})\delta_{ff'} \right| = 0. \quad (5)$$

Как и в задаче об одномерном ангармоническом осцилляторе ([1] §38) сумму по промежуточным состояниям можно вычислить (см. формулу (273) в [5]) и привести уравнение (5) к виду:

$$\left| \tilde{V}_{ff'} - (E - E_f^{(0)})\delta_{ff'} \right| = 0, \quad \tilde{V}_{ff'} = \langle f | \hat{V} | f' \rangle,$$

$$\hat{V} = U^{(3)} + U^{(4)} - \frac{1}{8} \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4, k_5} U_{k_1 k_2 k_5} U_{k_3 k_4 k_5} b_{k_1 k_2 k_5}^{-1}$$

$$\left[\frac{2}{3} \delta_{k_1 k_3} \delta_{k_2 k_4} + (\omega_{k_1}^2 + \omega_{k_2}^2 - \omega_{k_5}^2) Q_{k_1} Q_{k_2} Q_{k_3} Q_{k_4} + Q_{k_3} Q_{k_4} \hat{P}_{k_1} \hat{P}_{k_2} + \hat{P}_{k_1} \hat{P}_{k_2} Q_{k_3} Q_{k_4} \right],$$

где $b_{k_1 k_2 k_3} = (\omega_{k_1} + \omega_{k_2} + \omega_{k_3})(\omega_{k_1} + \omega_{k_2} - \omega_{k_3})(\omega_{k_2} + \omega_{k_3} - \omega_{k_1})(\omega_{k_3} + \omega_{k_1} - \omega_{k_2})$ и $\hat{P}_k = -i\partial/\partial Q_k$, а штрих у знака суммы означает, что резонансные члены (для которых $b_{k_1 k_2 k_3} = 0$) должны опускаться.

Из инвариантности $U^{(3)}$ и $U^{(4)}$ относительно операции $\hat{C}_z(\phi)$ следует, что

$$U^{(3)} = \frac{1}{6} \sum_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu''_{\parallel}} U_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu''_{\parallel}} Q_{\nu_{\parallel}} Q_{\nu'_{\parallel}} Q_{\nu''_{\parallel}} +$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \sum_{\nu_{\parallel} \nu_{\perp} \nu'_{\perp}} U_{\nu_{\parallel} \nu_{\perp} \nu'_{\perp}} Q_{\nu_{\parallel}} Q_{\nu} + Q_{\nu^{-1}}, \\
 U^{(4)} = & \frac{1}{24} \sum_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu''_{\parallel} \nu'''_{\parallel}} U_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu''_{\parallel} \nu'''_{\parallel}} Q_{\nu_{\parallel}} Q_{\nu'_{\parallel}} Q_{\nu''_{\parallel}} Q_{\nu'''_{\parallel}} + \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu_{\perp} \nu'_{\perp}} U_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu_{\perp} \nu'_{\perp}} Q_{\nu_{\parallel}} Q_{\nu'_{\parallel}} Q_{\nu} + Q_{\nu^{-1}} + \\
 & + \frac{1}{24} \sum_{\nu_{\perp} \nu'_{\perp} \nu''_{\perp} \nu'''_{\perp}} U_{\nu_{\perp} \nu'_{\perp} \nu''_{\perp} \nu'''_{\perp}} Q_{\nu} + Q_{\nu^{-1}} Q_{\nu} + Q_{\nu^{-1}} \quad (6)
 \end{aligned}$$

$(Q_{\nu \mp} = Q_{\nu_x} \mp i Q_{\nu_y}).$

Очевидно, что коэффициенты $U_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu''_{\parallel}}$ и $U_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu''_{\parallel} \nu'''_{\parallel}}$ симметричны по всем индексам, по ν_{\parallel} и ν'_{\parallel} симметричны коэффициенты $U_{\nu_{\parallel} \nu'_{\parallel} \nu_{\perp} \nu'_{\perp}}$ и по $\nu_{\perp} - \nu'_{\perp}$ и $\nu''_{\perp} - \nu'''_{\perp}$ симметричны $U_{\nu_{\perp} \nu'_{\perp} \nu''_{\perp} \nu'''_{\perp}}$. Из-за инвариантности $U^{(3)}$ и $U^{(4)}$ относительно отражения в какой-либо плоскости, проходящей через ось молекулы, следует, что все коэффициенты $U \dots$ в (6) симметричны по всем индексам продольных мод и по всем индексам поперечных мод. Наконец, из вещественности V (3) следует вещественность всех коэффициентов $U \dots$ в (6).

Матричные элементы $\tilde{V}_{j j'}$ выражаются через матричные элементы операторов Q_k и \hat{P}_k . Для продольных мод эти матричные элементы известны ([1], §§23, 38). Для поперечных мод матричные элементы можно вычислить, зная волновые функции двумерного гармонического осциллятора ([1], §§101, 104, 112); отличные от нуля (для $n' = n \pm 1, l' = l \pm 1$) матричные элементы имеют вид:

$$\left\langle n, l \left| \begin{array}{c} Q_x \\ Q_y \end{array} \right| n+1, l \pm 1 \right\rangle = \left[\frac{n \pm l + 2}{8\omega} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \pm 1 \\ i \end{pmatrix} S_{l \pm 1}^{+0},$$

где $S_l = 1$, если $l \geq 0$ и $S_l = -1$, если $l \leq -1$. Матричные элементы $\langle n, l | \hat{P}_\alpha | n', l' \rangle = i\omega(n - n') \langle n, l | Q_\alpha | n', l' \rangle$.

Приведем окончательный результат по существу простых, но громоздких вычислений. Диагональный по числам $l_{\nu_{\perp}}$ матричный элемент $\tilde{V}_{\{l_{\nu_{\perp}}\}, \{l_{\nu_{\perp}}\}}$ совпадает по форме с правой частью (2), если последний член в (2) заменить на (4), причем

$$g_{\nu_{\perp} \nu_{\perp}} = -\frac{\omega_{\nu_{\perp}}^{-3}}{16} \left[U_{\nu_{\perp} \nu_{\perp} \nu_{\perp} \nu_{\perp}} + \sum_{\nu_{\parallel}} U_{\nu_{\perp} \nu_{\perp} \nu_{\parallel}}^2 b_{\nu_{\perp} \nu_{\perp} \nu_{\parallel}}^{-1} \omega_{\nu_{\parallel}}^2 \right],$$

$$g_{\nu_{\perp}\nu'_{\perp}} = g_{\nu'_{\perp}\nu_{\perp}} = -\frac{1}{4} (\omega_{\nu_{\perp}}\omega_{\nu'_{\perp}})^{-1/2} \sum_{\nu_{\parallel}} U_{\nu_{\perp}\nu'_{\perp}\nu_{\parallel}}^2 b_{\nu_{\perp}\nu'_{\perp}\nu_{\parallel}}^{-1}$$

Недиагональные по $l_{\nu_{\perp}}$ матричные элементы $\tilde{V}_{ff'}$ отличны от нуля только, если одно из $l_{\nu_{\perp}}$ увеличивается, а другое уменьшается на 2, так что число $l = \sum l_{\nu_{\perp}}$ одинаково для всех состояний $|f\rangle$:

$$V_{l_{\nu_{\perp}}l'_{\nu'_{\perp}}; l_{\nu_{\perp}}+2, l'_{\nu'_{\perp}}-2} = (\omega_{\nu_{\perp}}\omega_{\nu'_{\perp}})^{1/2} Y_{\nu_{\perp}\nu'_{\perp}} A_{l_{\nu_{\perp}}} A_{l'_{\nu'_{\perp}}}$$

$$[(n_{\nu_{\perp}} - l_{\nu_{\perp}})(n_{\nu_{\perp}} + l_{\nu_{\perp}} + 2)(n_{\nu'_{\perp}} + l'_{\nu'_{\perp}})(n_{\nu'_{\perp}} - l'_{\nu'_{\perp}} + 2)]^{1/2},$$

где $A_l = 1 (|l| \neq 1)$, $A_l = -1 (|l| = 1)$ и коэффициенты

$$Y_{\nu_{\perp}\nu'_{\perp}} = Y_{\nu'_{\perp}\nu_{\perp}} = \frac{1}{8} (\omega_{\nu_{\perp}}\omega_{\nu'_{\perp}})^{-3/2} \times$$

$$\times \left[\frac{1}{3} U_{\nu_{\perp}\nu'_{\perp}\nu_{\parallel}} - \sum_{\nu_{\parallel}} U_{\nu_{\perp}\nu'_{\perp}\nu_{\parallel}}^2 b_{\nu_{\perp}\nu'_{\perp}\nu_{\parallel}}^{-1} (\omega_{\nu_{\perp}}^2 + \omega_{\nu'_{\perp}}^2 - \omega_{\nu_{\parallel}}^2) \right].$$

Как и должно быть ([1], §104), каждый уровень (кроме, быть может, уровней с $l = 0$) остается двукратно вырожденным: в группе $C_{\infty v}$ два состояния $|l\rangle$ и $|-l\rangle$ принадлежат одному уровню энергии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Наука, 1989.
- [2] Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Princeton, New Jersey: Van Nostrand Rheinhold, 1945. [Имеется перевод: Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949.]
- [3] Nielsen Н. Н. Rev. Mod. Phys., **23**, N2, 90 (1951).
- [4] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Л., Гостехтеориздат, 1948.
- [5] Зверева Г. А., Макаров В. П. Труды ИОФАН, **20**, 101 (1989).