

УДК 539.194

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ ГАМИЛЬТониАН ЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ

К. Н. Богатырев, В. П. Макаров

Получены колебательно-вращательный гамильтониан и волновая функция линейной молекулы для произвольного электронного термина.

Рассмотрим сначала чисто электронную задачу

$$\hat{H}_e \tilde{\Psi}_{f_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}) = E_{f_e}^e(\{\mathbf{r}_n\}) \tilde{\Psi}_{f_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}). \quad (1)$$

Здесь $\hat{H}_e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\})$ – электронный гамильтониан, в него включена потенциальная энергия $U(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\})$ взаимодействия между всеми частицами (электронами и ядрами) молекулы; $\{\mathbf{r}_e\}$ и $\{\mathbf{r}_n\}$ – совокупности координат \mathbf{r}_a всех электронов, $a = 1, 2, \dots, N_e$, и \mathbf{r}_A всех ядер, $A = 1, 2, \dots, N_n$; f_e – значок, нумерующий состояния электронов в произвольной ядерной конфигурации $\{\mathbf{r}_n\}$. Элемент объема конфигурационного $\{\mathbf{r}_e\}$ -пространства, соответствующий гамильтониану \hat{H}_e , есть $d\tau_e = \prod_a dx_a dy_a dz_a$.

Пусть $\{z_n^0\}$ – некоторая линейная ядерная конфигурация: $r_{A\alpha}^0 = z_A^0 \delta_{\alpha z}$, $\alpha = x, y, z$. В $\{z_n^0\}$ -конфигурации электронные термы двукратно вырождены или не вырождены (Σ -термы). Соответственно, электронные функции $\tilde{\Psi}_{f_e}^e$ при $\{\mathbf{r}_n\} \rightarrow \{z_n^0\}$ переходят, вообще говоря, в линейную суперпозицию функций $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0}(\{\mathbf{r}_e\})$ – собственных функций оператора \hat{L}_z электронного момента ($\Lambda = \pm|\Lambda|$, $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$):

$$\hat{L}_z \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0}(\{\mathbf{r}_e\}) = \Lambda \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0}(\{\mathbf{r}_e\}), \quad \hat{H}_e^0 \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0} = E_{|\Lambda| \bar{f}_e}^{e0} \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0}, \quad (2)$$

где $\hat{H}_e^0(\{\mathbf{r}_e\}) = \hat{H}_e(\{\mathbf{r}_e\}; \{z_n^0\})$ и $E^{e0} = E^e(\{z_n^0\})$; \bar{f}_e – значок, нумерующий электронные уровни с данным $|\Lambda| = 0, 1, 2, \dots$ в $\{z_n^0\}$ -конфигурации.

При отклонении ядерной конфигурации от $\{z_n^0\}$ -конфигурации вырождение электронных термов, вообще говоря, снимается, так что электронная энергия $E_{f_e}^e(\{\mathbf{r}_n\})$ – нерегулярная функция $\{\mathbf{r}_n\}$ -конфигурации ($\{z_n^0\}$ – "точка" ветвления) и ее нельзя разложить в

ряд по степеням смещения ($r_{A\alpha} - r_{A\alpha}^0$) ядер из $\{z_n^0\}$ -конфигурации. То же самое справедливо и для электронных функций. Однако при решении колебательно-вращательной задачи (разумеется – приближенном) приходится разлагать различные величины по степеням $r_{A\alpha} - r_{A\alpha}^0$ (см., например, [1] §82). Для этого электронные функции $\tilde{\Psi}_{f_e}^e$ нужно выразить через регулярные функции (т.е. не имеющие особенности при $\{\mathbf{r}_n\} = \{z_n^0\}$).

Введем $U_{ev}(\{\mathbf{r}_e\}, \{\mathbf{r}_n\}) \equiv \hat{H}_e - \hat{H}_e^0 = U(\{\mathbf{r}_e\}, \{\mathbf{r}_n\}) - U^0(\{\mathbf{r}_e\})$; энергия U_{ev} и определяет снятие вырождения электронных термов. Из общей теории возмущений для вырожденного уровня (см., например, [1] §39) следует, что в любом порядке по U_{ev}

$$\tilde{\Psi}_{f_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}) = \sum_{\Lambda = \pm|\Lambda|} C_{f_e, \Lambda \bar{f}_e}(\{\mathbf{r}_n\}) \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}), \quad (3)$$

где коэффициенты $C_{f_e, \Lambda \bar{f}_e}$ удовлетворяют системе двух алгебраических уравнений,

$$\sum_{\Lambda' = \pm|\Lambda|} E_{\Lambda \Lambda'; \bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_n\}) C_{f_e, \Lambda' \bar{f}_e} = E_{f_e}^e(\{\mathbf{r}_n\}) C_{f_e, \Lambda \bar{f}_e}, \quad \Lambda = \pm|\Lambda|, \quad (4)$$

с матрицей

$$E_{\Lambda \Lambda'; \bar{f}_e}^e = E_{\Lambda' \Lambda; \bar{f}_e}^{e*} = \langle \Lambda \bar{f}_e | H_e | \Lambda' \bar{f}_e \rangle = \int \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e*} \hat{H}_e \Psi_{\Lambda' \bar{f}_e}^e d\tau_e; \quad (5)$$

функции $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e$ представляются в виде рядов в теории возмущений:

$$\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}) = \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0}(\{\mathbf{r}_e\}) + \sum_{\Lambda' \bar{f}'_e} \omega_{|\Lambda| \bar{f}_e, |\Lambda'| \bar{f}'_e}^{0-1} \Psi_{\Lambda' \bar{f}'_e}^{e0}(\{\mathbf{r}_e\}) \langle (\Lambda' \bar{f}'_e)^0 | U_{ev} | (\Lambda \bar{f}_e)^0 \rangle + (\dots), \quad (6)$$

где $\omega_{|\Lambda| \bar{f}_e, |\Lambda'| \bar{f}'_e}^0 = E_{|\Lambda| \bar{f}_e}^{e0} - E_{|\Lambda'| \bar{f}'_e}^{e0}$ и (...) – члены второго и более высоких порядков по U_{ev} . Энергия U_{ev} (как и весь электронный гамильтониан) – регулярная функция от $\{\mathbf{r}_n\}$, регулярными функциями от $\{\mathbf{r}_n\}$ являются и функции $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e$ (см. (6)), а также и матрица $E_{\Lambda \Lambda'; \bar{f}_e}^e$ (см. (5)).

Функции $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e$ (6) ортонормированы, если ортонормированы функции $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0}$; они образуют, как и функции $\tilde{\Psi}_{f_e}^e$, полную систему, что следует из (3).

Замечательная (и весьма существенная для дальнейшего) особенность функций $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e$ состоит в том, что, если $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0}$ в (6) – собственные функции оператора \hat{L}_z (см. (2)), то $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e$ (6) – собственные функции (с теми же собственными значениями) оператора $\hat{K}_z = \hat{L}_z + \hat{P}_z$ проекции полного момента молекулы на ось z (\hat{P}_α – операторы момента импульса ядер, колебательного момента):

$$\hat{K}_z \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}) = \Lambda \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}). \quad (7)$$

Доказательство равенства (7) основано на том, что энергия U_{ev} (как и весь \hat{H}_e) инвариантна относительно всех поворотов вокруг оси z : $[\hat{K}_z, U_{ev}] = 0$, так что $\hat{\Pi}_z U_{ev} = U_{ev} \hat{K}_z - \hat{L}_z U_{ev}$ и для произвольной функции $\Phi(\{\mathbf{r}_n\})$ имеем:

$$\hat{\Pi}_z \langle (\Lambda_1 \bar{f}_{e1})^0 | U_{ev} | (\Lambda_2 \bar{f}_{e2})^0 \rangle \Phi(\{\mathbf{r}_n\}) = \langle (\Lambda_1 \bar{f}_{e1})^0 | U_{ev} | (\Lambda_2 \bar{f}_{e2})^0 \rangle (\Lambda_2 - \Lambda_1 + \hat{\Pi}_z) \Phi(\{\mathbf{r}_n\}). \quad (8)$$

Точно так же доказывается, что $\sigma_v \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e = \Psi_{-\Lambda \bar{f}_e}^e$, если $\sigma_v \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0} = \Psi_{-\Lambda \bar{f}_e}^{e0}$, где σ_v – отражение в плоскости, проходящей через ось z , и $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e*} = \Psi_{-\Lambda \bar{f}_e}^e$, если $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{e0*} = \Psi_{-\Lambda \bar{f}_e}^{e0}$.

Пусть основной электронный терм линейной молекулы имеет минимум в $\{z_n^0\}$ -конфигурации, которую мы выберем в качестве "опорной" конфигурации в гамильтониане $\hat{H}_{evr}(\{\mathbf{r}_e\}, \{Q\}, \varphi, \theta)$ молекулы [2]; здесь $\{Q\}$ – совокупность всех независимых ядерных координат Q_k , $k = 1, 2, \dots, 3N_n - 5$, φ и θ – углы, определяющие ориентацию z -оси относительно осей X, Y, Z неподвижной, лабораторной системы координат. Ищем решение уравнения Шредингера для молекулы

$$\hat{H}_{evr} \Psi_f^{evr}(\{\mathbf{r}_e\}, \{Q\}, \varphi, \theta) = E_f^{evr} \Psi_f^{evr}(\{\mathbf{r}_e\}, \{Q\}, \varphi, \theta), \quad (9)$$

где f – полный набор квантовых чисел, характеризующих ее стационарные состояния, в виде разложения по полной системе ортонормированных функций $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e$:

$$\Psi_f^{evr}(\{\mathbf{r}_e\}, \{Q\}, \varphi, \theta) = \sum_{\Lambda \bar{f}_e} \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}) \Psi_{\Lambda \bar{f}_e; f}^{vr}(\{Q\}, \varphi, \theta). \quad (10)$$

Подставляем Ψ_f^{evr} из (10) в уравнение (9) и после вычислений, аналогичных тем, что проводятся в теории двухатомной молекулы (см., например, [1] §82), учитывая (5) и (7), получим систему уравнений для колебательно-вращательных функций $\Psi_{\Lambda \bar{f}_e; f}^{vr}$:

$$\sum_{\Lambda' = \pm |\Lambda|} \hat{H}_{\Lambda \Lambda'; \bar{f}_e}^{vr} \Psi_{\Lambda' \bar{f}_e; f}^{vr} + \sum_{\Lambda' \bar{f}_e'} \hat{V}_{\Lambda \bar{f}_e, \Lambda' \bar{f}_e'} \Psi_{\Lambda' \bar{f}_e'; f}^{vr} = E_f^{evr} \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^{vr}; \quad (11)$$

$$\hat{H}_{\Lambda \Lambda'; \bar{f}_e}^{vr} = E_{\Lambda \Lambda'; \bar{f}_e}^e + \left[\frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 + \frac{1}{2} (\hat{K}_{\alpha \Lambda}^+ - \hat{\Pi}_\alpha) \mu' (\hat{K}_{\alpha \Lambda} - \hat{\Pi}_\alpha) \right] \delta_{\Lambda \Lambda'},$$

$$\hat{K}_{\alpha \Lambda} \equiv \hat{K}_{\alpha | \hat{L}_z \rightarrow \Lambda}, \quad \mu' = 1/I'; \quad (12)$$

$$\hat{V}_{\Lambda \bar{f}_e, \Lambda' \bar{f}_e'} = (\hat{V}_{\Lambda' \bar{f}_e', \Lambda \bar{f}_e})^+ = \hat{V}_{\Lambda \bar{f}_e, \Lambda' \bar{f}_e'}^{(100)} + \hat{V}_{\Lambda \bar{f}_e, \Lambda' \bar{f}_e'}^{(010)} + \hat{V}_{\Lambda \bar{f}_e, \Lambda' \bar{f}_e'}^{(002)},$$

$$\hat{V}_{\Lambda \bar{f}_e, \Lambda' \bar{f}_e'}^{(100)} = -\frac{1}{2} \mu' [\hat{K}_{\alpha \Lambda}^+ \langle \Lambda \bar{f}_e | L_\alpha + \Pi_\alpha | \Lambda' \bar{f}_e' \rangle + \langle \Lambda \bar{f}_e | L_\alpha + \Pi_\alpha | \Lambda' \bar{f}_e' \rangle \hat{K}_{\alpha \Lambda'}],$$

$$\hat{V}_{\Lambda \bar{f}_e, \Lambda' \bar{f}_e'}^{(010)} = -\frac{i}{2} \sum_k (\langle \Lambda \bar{f}_e | (\Lambda' \bar{f}_e')^k \rangle \hat{P}_k + \hat{P}_k \langle \Lambda \bar{f}_e | (\Lambda' \bar{f}_e')^k \rangle),$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\Lambda\bar{f}_e, \Lambda'\bar{f}'_e}^{(002)} = & \frac{1}{2m_n} \langle \Lambda\bar{f}_e | \mathbf{p}_e^2 | \Lambda'\bar{f}'_e \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \langle (\Lambda\bar{f}_e)^k | (\Lambda'\bar{f}'_e)^k \rangle + \frac{1}{2} \mu' \langle \Lambda\bar{f}_e | \hat{L}^2 | \Lambda'\bar{f}'_e \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \mu' \{ \langle \Lambda\bar{f}_e | L_\alpha + \Pi_\alpha | \Lambda'\bar{f}'_e \rangle \hat{\Pi}_\alpha + \hat{\Pi}_\alpha \langle \Lambda\bar{f}_e | L_\alpha + \Pi_\alpha | \Lambda'\bar{f}'_e \rangle + \\ & + \sum_{k_1, k_2} \zeta_{k_1 k_2}^\alpha Q_{k_1} (i \langle (\Lambda\bar{f}_e)^{k_2} | L_\alpha | \Lambda'\bar{f}'_e \rangle - \langle \Lambda\bar{f}_e | L_\alpha | (\Lambda'\bar{f}'_e)^{k_2} \rangle) + \\ & + \sum_{k_3, k_4} \zeta_{k_3 k_4}^\alpha Q_{k_3} \langle (\Lambda\bar{f}_e)^{k_2} | (\Lambda'\bar{f}'_e)^{k_4} \rangle \}. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $\hat{P}_k = -i\partial/\partial Q_k$, I' – некоторый эффективный момент инерции молекулы, $A^k \equiv \partial A/\partial Q_k$, m_n – масса всех ядер молекулы, $\hat{\mathbf{p}}_e = \sum_a \hat{\mathbf{p}}_a$ – оператор полного импульса всех электронов и $\zeta_{kk'}^\alpha$ – так называемые кориолисовы постоянные; смысл индексов $(m_1 m_2 m_3)$ в $\hat{V}_{\Lambda\bar{f}_e, \Lambda'\bar{f}'_e}^{(m_1 m_2 m_3)}$ будет ясен из дальнейшего.

Мы получим результаты, соответствующие адиабатическому приближению (АП) Борна – Оппенгеймера, если в уравнениях (11) опустим все члены с $\bar{f}'_e \neq \bar{f}_e$:

$$\sum_{\Lambda'=\pm|\Lambda|} \hat{H}_{\Lambda\Lambda'; \bar{f}_e}^{vr(BO)} \Psi_{\Lambda'; |\Lambda| \bar{f}_e \bar{f}}^{vr(BO)}(\{Q\}, \varphi, \theta) = E_{|\Lambda| \bar{f}_e \bar{f}}^{evr(BO)} \Psi_{\Lambda; |\Lambda| \bar{f}_e \bar{f}}^{vr(BO)}(\{Q\}, \varphi, \theta), \quad (14)$$

$$\hat{H}_{\Lambda\Lambda'; \bar{f}_e}^{vr(BO)} = \hat{H}_{\Lambda\Lambda'; \bar{f}_e}^{vr} + \hat{V}_{\Lambda\bar{f}_e, \Lambda'\bar{f}_e}; \quad (15)$$

при этом волновая функция молекулы (см. (10)) представляется в виде

$$\Psi_{|\Lambda| \bar{f}_e \bar{f}}^{evr(BO)}(\{\mathbf{r}_e\}, \{Q\}, \varphi, \theta) = \sum_{\Lambda=\pm|\Lambda|} \Psi_{\Lambda \bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{\mathbf{r}_n\}) \Psi_{\Lambda; |\Lambda| \bar{f}_e \bar{f}}^{vr(BO)}(\{Q\}, \varphi, \theta). \quad (16)$$

В АП состояния молекулы характеризуются электронным термом в равновесной $\{z_n^0\}$ -конфигурации: $f = \{|\Lambda|, \bar{f}_e, \bar{f}\}$, где \bar{f} – остальные квантовые числа.

Для невырожденного Σ -терма колебательно-вращательный гамильтониан (КВГ) (15) упрощается и в приближении Борна – Оппенгеймера (ВО) принимает вид

$$\hat{H}_{\bar{f}_e}^{vr(BO)} = \frac{1}{2} \sum_k \hat{P}_k^2 + \frac{1}{2} (\hat{K}_{\alpha 0}^+ - \hat{\Pi}_\alpha) \mu' (\hat{K}_{\alpha 0} - \hat{\Pi}_\alpha) + U_{\bar{f}_e}(\{Q\}), \quad (17)$$

$$\begin{aligned} U_{\bar{f}_e}(\{Q\}) = & E_{0\bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_n\}) + \frac{1}{2m_n} \langle 0\bar{f}_e | \mathbf{p}_e^2 | 0\bar{f}_e \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \langle (0\bar{f}_e)^k | (0\bar{f}_e)^k \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \mu' \langle 0\bar{f}_e | (\mathbf{L} + \vec{\Pi})^2 | 0\bar{f}_e \rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

Оператор (17), по-существу, совпадает с КВГ Уотсона [3].

Можно показать, что для двухатомной молекулы из (14) – (16) получаются известные результаты (см., например, [1] §82, [4] §10).

АП справедливо, если члены, отброшенные при переходе от (11) к (14), (15), малы. Для операторов (13) можно получить следующие оценки (см. аналогичные оценки в теории нелинейных молекул в [5]):

$$\hat{V}_{\Lambda\bar{f}_e; \Lambda'\bar{f}'_e}^{(m_1 m_2 m_3)} \sim \epsilon^e \lambda_I^{m_1} \lambda_{II}^{m_2} \lambda_{III}^{m_3}, \quad \lambda_I = \kappa^4 K, \quad \lambda_{II} = \kappa^3 \sqrt{\bar{n} + 1/2}, \quad \lambda_{III} = \kappa^2 (\bar{n} + 1/2), \quad (19)$$

где ϵ^e – характерная электронная энергия (например, энергетический интервал между основным и ближайшим к нему электронным термом в равновесной $\{z_n^0\}$ -конфигурации); $K = 0, 1, 2, \dots$ – вращательное квантовое число; $\kappa = \sqrt[4]{m/m_n^*}$ – параметр Борна – Оппенгеймера, m_n^* – некоторая средняя приведенная масса ядер; $\bar{n} \geq 0$ – некоторое среднее колебательное число (разумеется, не обязательно целое).

Чтобы АП было хорошим приближением, операторы (13) должны быть малы по сравнению с ϵ^e , т.е. параметры $\lambda_I, \lambda_{II}, \lambda_{III} \ll 1$. Эти неравенства налагают ограничения на вращательное и колебательное числа состояний, которые могут быть исследованы в АП: $K \ll \kappa^{-4}$, $\bar{n} \ll \kappa^{-2}$.

АП можно рассматривать как нулевое приближение в теории возмущений по оператору неадиабатичности $\hat{V}_{\Lambda\bar{f}_e; \Lambda'\bar{f}'_e}$ (13). Исходя из общей теории возмущений для вырожденного уровня (см., например, [1] §39), можно показать (как и в случае нелинейной молекулы [5]), что в любом порядке по $\hat{V}_{\Lambda\bar{f}_e; \Lambda'\bar{f}'_e}$ волновая функция молекулы (12) представляется в виде, аналогичном (14) – (16):

$$\Psi_{|\Lambda|\bar{f}_e\bar{f}}^{evr}(\{\mathbf{r}_e\}, \{Q\}, \varphi, \theta) = \sum_{\Lambda=\pm|\Lambda|} \hat{\Psi}_{\Lambda\bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{Q\}, \varphi, \theta) \bar{\Psi}_{\Lambda; |\Lambda|\bar{f}_e\bar{f}}^{vr}(\{Q\}, \varphi, \theta), \quad (20)$$

$$\sum_{\Lambda'=\pm|\Lambda|} \hat{H}_{\Lambda\Lambda'; \bar{f}_e}^{vr} \bar{\Psi}_{\Lambda'; |\Lambda|\bar{f}_e\bar{f}}^{vr} = E_{|\Lambda|\bar{f}_e\bar{f}}^{evr} \bar{\Psi}_{\Lambda; |\Lambda|\bar{f}_e\bar{f}}^{vr}, \quad \Lambda = \pm|\Lambda|, \quad (21)$$

$$\hat{H}_{\Lambda\Lambda'; \bar{f}_e}^{vr}(\{Q\}, \varphi, \theta) = \int \hat{\Psi}_{\Lambda\bar{f}_e}^{e+}(\{\mathbf{r}_e\}; \{Q\}, \varphi, \theta) \hat{H}_{evr} \hat{\Psi}_{\Lambda'\bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{Q\}, \varphi, \theta) d\tau_e, \\ \int \hat{\Psi}_{\Lambda\bar{f}_e}^{e+}(\{\mathbf{r}_e\}; \{Q\}, \varphi, \theta) \hat{\Psi}_{\Lambda'\bar{f}_e}^e(\{\mathbf{r}_e\}; \{Q\}, \varphi, \theta) d\tau_e = \delta_{\Lambda\Lambda'} \delta_{\bar{f}_e\bar{f}_e}. \quad (22)$$

Однако теперь электронные "функции" $\hat{\Psi}_{\Lambda\bar{f}_e}^e$ являются операторами, действующими на ядерные координаты $\{Q\}$ и вращательные переменные φ и θ ; они представляются в виде рядов теории возмущений по степеням оператора неадиабатичности \hat{V} (13) (точнее – по степеням малых параметров λ_I, λ_{II} и λ_{III}). Например, с точностью до членов 1-го

порядка по \hat{V} :

$$\hat{\Psi}_{\Lambda\bar{f}_e}^e = \Psi_{\Lambda\bar{f}_e}^e + \sum_{\Lambda'\bar{f}'_e} \omega_{|\Lambda|\bar{f}_e,|\Lambda'\bar{f}'_e}^{0-1} \Psi_{\Lambda'\bar{f}'_e}^e \hat{V}_{\Lambda'\bar{f}'_e;\Lambda\bar{f}_e}. \quad (23)$$

Согласно (22), КВГ \hat{H}^{vr} тоже представляется в виде рядов по степеням этих же параметров. Например, с точностью до членов 2-го порядка по \hat{V}

$$\hat{H}_{\Lambda\Lambda';\bar{f}_e}^{vr} = \hat{H}_{\Lambda\Lambda';\bar{f}_e}^{vr} + \hat{V}_{\Lambda\bar{f}_e,\Lambda'\bar{f}'_e} + \sum_{\Lambda''\bar{f}''_e} \omega_{|\Lambda|\bar{f}_e,|\Lambda''\bar{f}''_e}^{0-1} \hat{V}_{\Lambda\bar{f}_e,\Lambda''\bar{f}''_e} \hat{V}_{\Lambda''\bar{f}''_e,\Lambda'\bar{f}'_e}. \quad (24)$$

Можно показать, что известный эффект Λ -удвоения в двухатомной молекуле (см., например, [1] §88) связан с членами $\hat{H}_{1,-1;\bar{f}_e}^{vr(200)}$ и $\hat{H}_{-1,1;\bar{f}_e}^{vr(200)}$ в (24).

В заключение сформулируем основные результаты.

1) В адиабатическом приближении Борна – Оппенгеймера волновая функция линейной молекулы имеет вид (16), при этом колебательно-вращательные функции вместе с энергией определяются уравнениями (14) с колебательно-вращательным гамильтонианом (15).

2) При учете неадиабатических членов формулы (16), (14) и (15) заменяются соответственно на формулы (20), (21) и (22).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Наука, 1989.
- [2] Макаров В. П. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 19 (1979).
- [3] Watson J. K. G. Mol. Phys., **19**, 465 (1970).
- [4] Браун П. А., Киселев А. А. Введение в теорию молекулярных спектров. Л., Изд-во ЛГУ, 1983.
- [5] Зверева Г. А., Макаров В. П. Труды ИОФАН, **20**, 101 (1989).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 27 июня 1996 г.