Краткие сообщения по физике № 7 1982

ЛИНЕЙНЫЕ МОЛЕКУЛЫ КАК ЧАСТНЫЙ СЛУЧАЙ НЕЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ

В. П. Макаров

УДК 539.192

Гамильтониан линейной молекулы получен соответствующим предельным переходом из гамильтониана нелинейной молекулы.

В предыдущей работе /I/ (мы будем ссылаться на нее, добавляя цифру I перед формулой: (I.3) - формула (3) из /I/) получены гамильтониан многоатомной молекулы H (1.20) и соответствующий элемент конфигурационного пространства $d\Gamma$ (19). При выводе этих формул предполагалось, что детерминант матрицы $I''_{\alpha\beta}D'' \neq 0$. В связи с этим возникает вопрос, справедливы ли формулы (I.19)-(I.20) для линейных молекул, которые всегда рассматриваются особо (см., например, /2/); для линейных молекул, как показано ниже $D'' = 0$. В работе /3/ этот вопрос исследовался и на него получен отрицательный ответ - гамильтониан H молекулы теряет смысл ($H \to \infty$) в случае линейной равновесной конфигурации. Этот вывод является, на наш взгляд, неожиданным, поскольку линейные молекулы являются частным, предельным случаем нелинейных молекул.

В настоящей работе показано, что результат /3/ - на самом деле ошибочный, т.е. гамильтониан H (1.20) остается конечным для линейной молекулы. Далее мы покажем, каким образом из (I.19)-(I.20) следуют известные результаты для гамильтониана линейной молекулы /2/.

Пусть равновесная ядерная конфигурация $\vec{R}^e$ найдена и оси ξ, η, ζ выбраны вдоль главных осей молекулы, так что тензор инерции $I^e_{\alpha\beta}$ диагонален. Предположим, что конфигурация $\vec{R}^e$ оказалась почти линейной: если характерные значения ξ^e_A, η^e_A и

$\zeta_A^e|$ суть ζ_e, η_e и ξ_e,

$$\rho_1 \equiv |\xi_e/\zeta_e|, \quad \rho_2 \equiv |\eta_e/\zeta_e| \ll 1. \qquad (I)$$

В пределе $\rho_1, \rho_2 \to 0$ получается случай линейной молекулы; при этом

$$I_1^e \equiv I_{11}^e, \quad I_2^e \equiv I_{22}^e \to I^e, \quad I_3^e \equiv I_{33}^e \sim \rho^2 I^e \to 0, \qquad (2)$$

где $I^e = \Sigma M_A \zeta_A^{e2}$ – момент инерции линейной молекулы, а под ρ можно понимать, например, $\rho = \sqrt{\rho_1^2 + \rho_2^2}$.

По формулам (I.7) можно найти тензор $I_{\alpha\beta}^{\circ\circ}$ и затем – обратный ему тензор $\mu_{\alpha\beta}^{\circ\circ}$. Опуская члены, исчезающие при $\rho \to 0$, будем иметь:

$$\mu_{11}^{\circ\circ} = \mu_{22}^{\circ\circ} = 1/I^{\circ\circ}, \quad \mu_{12}^{\circ\circ} = \mu_{21}^{\circ\circ} = 0, \quad \mu_{13}^{\circ\circ} = \mu_{31}^{\circ\circ} = \varkappa_1/I^{\circ\circ};$$
$$\mu_{23}^{\circ\circ} = \mu_{32}^{\circ\circ} = \varkappa_2/I^{\circ\circ}, \quad \mu_{33}^{\circ\circ} = \frac{1}{I^{\circ\circ}}\left[\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 + I^{\circ\circ}(K_{11}^{\circ\circ} + K_{22}^{\circ\circ})^{-1}\right], \qquad (3)$$

где $I^{\circ\circ} = \Sigma M_A \zeta_A^e \zeta_A$ – момент инерции линейной молекулы и

$$\varkappa_\alpha = K_{\alpha 3}^{\circ\circ}(K_{11}^{\circ\circ} + K_{22}^{\circ\circ})^{-1}, \quad \alpha = 1,2. \qquad (4)$$

Из всех элементов $\mu_{\alpha\beta}^{\circ\circ}$ только $\mu_{33}^{\circ\circ}$ расходится при $\rho \to 0$, но уже как $1/\rho$ ($K_{11}^{\circ\circ}, K_{22}^{\circ\circ}, K_{13}^{\circ\circ}, K_{23}^{\circ\circ} \sim \rho$), так что $D^{\circ\circ} \sim \rho \to 0$.

В гамильтониан H (1.20) входит, однако, не $\mu_{\alpha\beta}^{\circ\circ}$, а тензор $\mu_{\alpha\beta}^{\circ}$. По формуле (I.16), используя (2) и (3), находим:

$$\mu^{\circ}_{11} = \mu^{\circ}_{22} = 1/I^{\circ}, \quad \mu^{\circ}_{12} = \mu^{\circ}_{21} = 0, \quad \mu^{\circ}_{13} = \mu^{\circ}_{31} = \varkappa_1/I^{\circ},$$

$$\mu^{\circ}_{23} = \mu^{\circ}_{32} = \varkappa_2/I^{\circ}, \quad \mu^{\circ}_{33} = \frac{1}{I^{\circ}} (\varkappa_1^2 + \varkappa_2^2 + \varkappa_3^2), \tag{5}$$

где $I^{\circ} = I^{\circ 2}/I^{e}$ – момент инерции линейной молекулы и

$$\varkappa_3 = \sqrt{I_3^e I^{\circ}} (K^{\circ\circ}_{11} + K^{\circ\circ}_{22})^{-1}. \tag{6}$$

Из (5) видно, что тензор $\mu^{\circ}_{\alpha\beta}$ остается конечным при $\rho \to 0$; остается, следовательно, конечным при $\rho \to 0$ и гамильтониан H (I.20).

Введем систему координат ξ°, η°, ζ°, повернутую относительно системы ξ, η, ζ вокруг оси ζ на угол χ (χ – третий из углов Эйлера φ, θ, χ):

$$\xi = \xi^{\circ}\cos\chi + \eta^{\circ}\sin\chi, \quad \eta = -\xi^{\circ}\sin\chi + \eta^{\circ}\cos\chi, \quad \zeta = \zeta^{\circ}. \tag{7}$$

Перейдем в (I.I9)–(I.20) к новым переменным: вместо χ, $\vec{r}$ (ξ_a, η_a, ζ_a) и Q (Q_λ, $\lambda = 1,2,\ldots,3N-6$) (оставив без изменения $\vec{R}_t$, φ и θ) вводим электронные координаты $\vec{r}^{\circ}(\xi^{\circ}_a, \eta^{\circ}_a, \zeta^{\circ}_a)$ и колебательные координаты q (q_ν, $\nu = 1,2,\ldots, 3N-5$), причем (см., например, /2,3/)

$$q_\nu = \Sigma\sqrt{M_A}\, l_{A\alpha,\nu}(R^{\circ}_{A\alpha} - \zeta^{e}_{A}\delta_{\alpha 3}), \quad R^{\circ}_{A\alpha} - \zeta^{e}_{A}\delta_{\alpha 3} = \frac{1}{\sqrt{M_A}} \Sigma l_{A\alpha,\nu} q_\nu, \tag{8}$$

где $\vec{l}_{A\nu}$ – коэффициенты (относительно их свойств см., например, /3/). Связь между q_ν, Q_λ и χ получается из (7), (8) и (I.5):

$$Q_\lambda = \Sigma\big[l_{A1,\lambda}(l_{A1,\nu}\cos\chi + l_{A2,\nu}\sin\chi) + l_{A2,\lambda}(-l_{A1,\nu}\sin\chi +$$

$$+ l_{A2,\nu}\cos\chi) + l_{A3,\lambda} l_{A3,\nu}\big] q_\nu. \tag{9}$$

Угол χ как функция q_ν определяется из условия Эккарта (ξ-ая проекция уравнения (I.4)):

$$\operatorname{tg}\chi = t/l, \quad t = \sum\sqrt{M_A}(\xi_A^e\eta_A^\circ - \eta_A^e\xi_A^\circ), \quad l = \sum\sqrt{M_A}(\xi_A^e\xi_A^\circ + \eta_A^e\eta_A^\circ). \quad (I0)$$

Теперь нужно импульсы $p_{a\alpha}, P_\lambda$ и p_χ выразить через новые импульсы $p'_{a\alpha} = -i\partial/\partial r'_{a\alpha}$ и $p_\nu = -i\partial/\partial q_\nu$. Опуская вычисления, приведем окончательные формулы.

$$p_{a1} = p'_{a1}\cos\chi + p'_{a2}\sin\chi, \quad p_{a2} = -p'_{a1}\sin\chi + p'_{a2}\cos\chi, \quad p_{a3} = p'_{a3}, \quad (I1)$$

$$P_\lambda = \sum\left[l_{A1,\lambda}(l_{A1,\nu}\cos\chi + l_{A2,\nu}\sin\chi) + l_{A2,\lambda}(-l_{A1,\nu}\sin\chi + l_{A2,\nu}\cos\chi) + l_{A3,\lambda}l_{A3,\nu}\right]p_\nu, \quad (I2)$$

$$p_\chi = L'_3 + j_3^{(v)}, \quad (I3)$$

$$L_1 = L'_1\cos\chi + L'_2\sin\chi, \quad L_2 = -L'_1\sin\chi + L'_2\cos\chi, \quad L_3 = L'_3, \quad (I4)$$

$$J_1^{(v)} = j_1^{(v)}\cos\chi + j_2^{(v)}\sin\chi + \sqrt{\frac{I'}{I_3^e}}\,\frac{\varkappa_1}{\varkappa_3}\sum(t_\nu\cos\chi - l_\nu\sin\chi)p_\nu,$$

$$J_2^{(v)} = -j_1^{(v)}\sin\chi + j_2^{(v)}\cos\chi + \sqrt{\frac{I'}{I_3^e}}\,\frac{\varkappa_2}{\varkappa_3}\sum(t_\nu\cos\chi - l_\nu\sin\chi)p_\nu,$$

$$J_3^{(v)} = j_3^{(v)} + \frac{1}{I_3^e}\sum(tl_\nu - lt_\nu)p_\nu, \quad (I5)$$

$$\vec{p}_a^{\,\prime +} = \vec{p}_a^{\,\prime}, \quad p_\nu^+ - p_\nu = i\,\frac{\partial\ln\sqrt{t^2 + l^2}}{\partial q_\nu}, \quad (I6)$$

где $t_\nu \equiv \partial t/\partial q_\nu$, $l_\nu \equiv \partial l/\partial q_\nu$ и $\vec{j}^{(v)}$ – колебательный момент линейной молекулы:

$$\vec{j}^{(v)} = \Sigma\vec{\xi}_{\nu\nu'}q_\nu p_{\nu'}, \quad \vec{\xi}_{\nu\nu'} = \Sigma\vec{l}_{A\nu}\times\vec{l}_{A\nu'}. \tag{17}$$

Из (16) следует, что с точностью до несущественного постоянного множителя элемент объема конфигурационного пространства

$$d\Gamma = d^3R_t d\gamma^{\circ}_{el}d\gamma, \quad d\gamma^{\circ}_{el} = \Pi d\xi^{\circ}_a d\eta^{\circ}_a d\zeta^{\circ}_a, \quad d\gamma = \frac{d\gamma^{\circ}}{\sqrt{t^2 + l^2}}, \tag{18}$$

$$d\gamma^{\circ} = \sin\theta d\varphi d\theta \Pi dq_\nu. \tag{19}$$

Если от волновых функций ψ, соответствующих гамильтониану H, перейти к волновым функциям $\psi^{\circ} = (t^2 + l^2)^{-1/4}\psi$, то новый элемент объема будет $d\Gamma^{\circ} = d\Gamma(l^2 + t^2)^{1/2} = d^3R_t d\gamma^{\circ}_{el}d\gamma^{\circ}$. При этом операторы p_ν будут эрмитовы. Новый гамильтониан $H^{\circ} = (l^2 + t^2)^{-1/4}H(l^2 + t^2)^{1/4}$. Искомое выражение для гамильтониана получается подстановкой в H° гамильтониана (I.20), в котором для $\vec{p}_a$, P_λ, p_χ, $\vec{L}$ и $\vec{j}^{(v)}$ нужно использовать формулы (11) – (15). Опуская вычисления, приведем окончательный результат:

$$H^{\circ} = \frac{1}{2M_t}P_t^2 + H^{el}(\vec{r}^{\circ};\vec{R}^{\circ}) + \frac{1}{2M_0}(\Sigma\vec{p}^{\circ}_a)^2 + \frac{1}{2I^{\circ}}(j^+_\alpha - L^{\circ}_\alpha - j^{(v)}_\alpha)(j_\alpha - L^{\circ}_\alpha - j^{(v)}_\alpha) + \frac{1}{2}\Sigma p^2_\nu, \tag{20}$$

где проекции момента импульса j_α линейной молекулы на оси ξ°, η°, ζ° определяются по формулам:

$$j_1 = -(1/\sin\theta)p_\varphi + \operatorname{ctg}\theta(L^{\circ}_3 + j^{(v)}_3), \quad j_2 = p_\theta, \quad j_3 = L^{\circ}_3 + j^{(v)}_3, \tag{21}$$

причем $j_\alpha^+ \div j_\alpha = -\,i\,ctg\Theta\,\delta_{\alpha 2}$. $H^{\prime}$ (20) есть гамильтониан линейных молекул, в таком виде полученный в /2/.

Поступила в редакцию
18 января 1982 г.

Литература

1. В. П. Макаров, Краткие сообщения по физике ФИАН № 7, 9 (1982).

2. В. П. Макаров, Краткие сообщения по физике ФИАН № 9, 19 (1979).

3. J. K. G. Watson, Mol. Phys., 19, 465 (1970).