Краткие сообщения по физике № 7 1982

ГАМИЛЬТОНИАН МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

В. П. Макаров

УДК 539.192

Точный (в нерелятивистском приближении) гамильтониан многоатомной молекулы представляется в виде суммы поступательной энергии и вращательной энергии молекулы как целого, кинетической энергии относительного движения ядер и электронной части, параметрически зависящей от ядерной конфигурации.

Будем исходить, как и в теории линейных молекул /1/, из гамильтониана молекулы в неподвижной, лабораторной системе координат (л-система). В нерелятивистском приближении

$$\tilde{H} = \frac{1}{2} \sum \tilde{P}_A^2/M_A + H^{el}(\tilde{r};\tilde{R}). \qquad (1)$$

Первый член в правой части - кинетическая энергия ядер, число которых обозначим через N, второй - электронный гамильтониан, включающий кинетическую энергию электронов и потенциальную энергию кулонова взаимодействия между всеми частицами молекулы. Через $\tilde{r}(\tilde{R})$ мы обозначаем совокупность координат $\tilde{r}_a(\tilde{R}_A)$ всех электронов (ядер).

Наряду с л-системой введем, как и в /1/, систему координат, движущуюся вместе с молекулой, - м-систему, начало которой сдвинуто относительно начала л-системы на радиус-вектор $\vec{R}_0$ центра инерции ядер. Координаты $\tilde{r}_{ai}$ и $\tilde{R}_{Ai}$ ($i = x,y,z$) в л-системе связаны с соответствующими координатами $r_{a\alpha}$ и $R_{A\alpha}$ ($\alpha = \xi, \eta, \zeta$ или 1,2,3) в м-системе ортогональной матрицей $D_{i\alpha}$:

$$\tilde{r}_{ai} - R_{oi} = D_{i\alpha} r_{a\alpha}, \quad \tilde{R}_{Ai} - R_{oi} = D_{i\alpha} R_{A\alpha}. \qquad (2)$$

По дважды повторяющимся индексам $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon = 1,2,3$ и $k = x,y,z$ везде подразумевается суммирование.

Положение осей ξ, η, ζ м-системы относительно осей x,y,z л-системы определяется тремя углами Эйлера φ, θ и χ, так что $D_{i\alpha}$ известная ортогональная матрица (см., например, § 3 в /2/, где углы φ, θ и χ обозначаются соответственно как α, β и γ). В дальнейшем мы используем равенства, которые прямо следуют из вида $D_{i\alpha}$:

$$\frac{\partial D_{k\alpha}}{\partial \varphi} D_{k\beta} = e_{\alpha\beta\gamma} D_{z\gamma}, \quad \frac{\partial D_{k\alpha}}{\partial \theta} D_{k\beta} = e_{1\alpha\beta} \sin\chi + e_{2\alpha\beta} \cos\chi,$$

$$\frac{\partial D_{k\alpha}}{\partial \chi} D_{k\beta} = e_{3\alpha\beta}, \qquad (3)$$

где $e_{\alpha\beta\gamma}$ – единичный антисимметричный тензор ($e_{123} = 1$).

Перейдем в $\tilde{H}$ (1) к новым переменным, в качестве которых выберем радиус-вектор $\vec{R}_t$ центра инерции молекулы, эйлеровы углы φ, θ и χ, электронные координаты $\vec{r}$ в м-системе и колебательные координаты Q, которые будем отмечать индексами λ, $\lambda' = 1,2,\ldots,3N-6$.

Углы Эйлера φ, θ и χ будем считать функциями только ядерных координат $\tilde{\vec{R}}$ (но не $\tilde{\vec{r}}$) и определять их из условий Эккарта (см., например, § 104 в /3/)

$$\Sigma M_A \vec{R}_A x \vec{R}_A^e = 0, \qquad (4)$$

где $\vec{R}^e$ – некоторая фиксированная (равновесная) ядерная конфигурация.

Колебательные координаты Q и смещения ядер из равновесной конфигурации $\vec{R} - \vec{R}^e$ связаны между собой равенствами

$$Q_\lambda = \Sigma \sqrt{M_A} \vec{l}_{A\lambda} (\vec{R}_A - \vec{R}_A^e), \quad \vec{R}_A - \vec{R}_A^e = \frac{1}{\sqrt{M_A}} \Sigma \vec{l}_{A\lambda} Q_\lambda, \qquad (5)$$

где $l_{A\alpha,\lambda}$ – коэффициенты, удовлетворяющие известным соотношениям ортогональности (см., например, /4/).

Далее нужно выразить импульсы $\tilde{\tilde{p}}_a = -i\partial/\partial\tilde{\tilde{r}}_a$ и $\tilde{\tilde{P}}_A = -i\partial/\partial\tilde{\tilde{R}}_A$ (полагаем $\hbar = 1$) через импульсы, соответствующие новым координатам: $\tilde{P}_t = -i\partial/\partial\tilde{R}_t$, $p_\varphi = -i\partial/\partial\varphi$, $p_\theta = -i\partial/\partial\theta$, $p_\chi = -i\partial/\partial\chi$, $\tilde{p}_a = -i\partial/\partial\tilde{r}_a$, $P_\lambda = -i\partial/\partial Q_\lambda$, и подставить $\tilde{\tilde{p}}_a$ и $\tilde{\tilde{P}}_A$ вместе с $\tilde{\tilde{r}}_a$ и $\tilde{\tilde{R}}_A$ в гамильтониан $\tilde{H}(1)$. При этих вычислениях надо, очевидно, знать производные $\partial\varphi/\partial\tilde{R}_{Ai} \equiv \varphi_{Ai}$, $\partial\theta/\partial\tilde{R}_{Ai} \equiv \theta_{Ai}$ и $\partial\chi/\partial\tilde{R}_{Ai} \equiv \chi_{Ai}$. Они находятся путем дифференцирования по $\tilde{R}_{Ai}$ уравнений (4):

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_{Ai} &= \frac{1}{\sin\theta}\,(\mu''_{2\alpha}\sin\chi - \mu''_{1\alpha}\cos\chi)\\
\theta_{Ai} &= (\mu''_{1\alpha}\sin\chi + \mu''_{2\alpha}\cos\chi)\\
\chi_{Ai} &= \left[\operatorname{ctg}\theta(\mu''_{1\alpha}\cos\chi - \mu''_{2\alpha}\sin\chi) + \mu''_{3\alpha}\right]
\end{aligned}\right\} D_{i\gamma}\, e_{\alpha\beta\gamma} M_A R^{e}_{A\beta}, \qquad (6)$$

где $\mu''_{\alpha\beta}$ – тензор, обратный тензору инерции

$$I''_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} K''_{\gamma\gamma} - K''_{\alpha\beta}, \quad K''_{\alpha\beta} = K''_{\beta\alpha} = \Sigma M_A R^{e}_{A\alpha} R_{A\beta}; \qquad (7)$$

предполагается, что детерминат матрицы $I''_{\alpha\beta}$ $\overset{\bullet}{D}'' \neq 0$.

Опуская промежуточные вычисления, приведем окончательные формулы:

$$\tilde{p}_{ai} = \frac{m}{M_t} P_{ti} + D_{i\alpha} p_{a\alpha}, \qquad (8)$$

$$\begin{aligned}
\tilde{P}_{Ai} = \frac{M_A}{M_t} P_{ti} + \sqrt{M_A} D_{i\alpha}\Big[&\Sigma l_{A\alpha,\lambda} P_\lambda - \frac{\sqrt{M_A}}{M_0}\,\Sigma p_{a\alpha} +\\
&+ e_{\alpha\beta\gamma}\sqrt{M_A} R^{e}_{A\gamma}\,\mu''_{\beta\epsilon}(J_\epsilon - L_\epsilon - J^{(v)}_\epsilon)\Big],
\end{aligned} \qquad (9)$$

$$\tilde{\vec J} = \Sigma \tilde{\vec r}_a x \tilde{\vec p}_a + \Sigma \tilde{\vec R}_A x \tilde{\vec P}_A = \vec R_t x \vec P_t + \vec J, \qquad (10)$$

$$\vec J^{(v)} = \Sigma \vec\xi_{\lambda\lambda'} Q_\lambda P_{\lambda'}, \quad \vec\xi_{\lambda\lambda'} = \Sigma \vec l_{A\lambda} x \vec l_{A\lambda'}, \qquad (11)$$

$$\vec P_t^+ = \vec P_t, \quad J_i^+ = J_i, \quad P_\lambda^+ - P_\lambda = -i\mu''_{\alpha\beta}\frac{\partial I''_{\beta\alpha}}{\partial Q_\lambda} = -i\frac{\partial \ln D''}{\partial Q_\lambda}, \qquad (12)$$

$$\tilde H = T^t + \tilde T^r + \tilde T^v + W + H^{el}(\vec r;\vec R), \qquad (13)$$

$$T^t = \frac{1}{2M_t}P_t^2, \quad W = \frac{1}{2M_0}(\Sigma\vec p_a)^2, \qquad (14)$$

$$\tilde T^r = \frac12 (J_\alpha - L_\alpha - J_\alpha^{(v)+})\mu'_{\alpha\beta}(J_\beta - L_\beta - J_\beta^{(v)}), \quad \tilde T^v = \frac12 \Sigma P_\lambda^+ P_\lambda, \qquad (15)$$

$$\mu'_{\alpha\beta} = \mu''_{\alpha\gamma} I^e_{\gamma\epsilon}\mu''_{\epsilon\beta}. \qquad (16)$$

Здесь m – масса электрона, M_0 – масса всех ядер, M_t – масса молекулы, $\vec L$ – момент импульса электронов в м-системе, $\vec J^{(v)}$ – колебательный момент $\zeta^\alpha_{\lambda\lambda'}$ – кориолисовы постоянные, $\vec J$ – момент импульса жесткого волчка (см., например, задачу I и § 103 в /3/), $J_\alpha = J_\alpha^+ = D_{i\alpha}J_i$, $I^e_{\alpha\beta} = I''_{\alpha\beta}\big|_{\vec R = \vec R^e}$ – тензор инерции в равновесной конфигурации.

Из (12) следует, что с точностью до несущественного постоянного множителя элемент объема конфигурационного пространства

$$d\tilde\Gamma = d^3R_t\, d\gamma_{el}\, d\tilde\gamma, \quad d\gamma_{el} = \Pi d\xi_a d\eta_a d\zeta_a, \quad d\tilde\gamma = D'' d\gamma, \qquad (17)$$

$$d\gamma = \sin\theta\, d\varphi\, d\theta\, d\chi\, \Pi dQ_\lambda. \qquad (18)$$

Если от волновых функций $\tilde{\psi}$, соответствующих гамильтониану $\tilde{H}$ (13), перейти к волновым функциям $\psi = \sqrt{D''}\tilde{\psi}$, то новый элемент объема будет

$$d\Gamma = d\tilde{\Gamma}/D'' = d^3R_t d\gamma_{el} d\gamma. \qquad (19)$$

При этом и операторы P_λ – уже эрмитовы. Новый гамильтониан после ряда преобразований приводится к виду

$$H = D''^{1/2}\tilde{H}D''^{-1/2} = T^t + T^r + T^v + W + H^{el}(\vec{r};\vec{R}), \qquad (20)$$

$$T^r = \frac{1}{2}(J_\alpha - L_\alpha - J_\alpha^{(v)})\mu''_{\alpha\beta}(J_\beta - L_\beta - J_\beta^{(v)}) + U_W, \quad T^v = \frac{1}{2}\Sigma P_\lambda^2, \qquad (21)$$

где $U_W = -(1/8)\mu''_{\alpha\alpha}$. Тензор $\mu''_{\alpha\beta}$ в $\tilde{T}^r$ и T^r можно переставлять, поскольку, как показано в /4/, коммутатор $\left[J_\alpha^{(v)}, \mu''_{\alpha\beta}\right] = 0$.

Сравним приведенные здесь результаты с результатами, полученными в других работах методами, отличными от нашего. Гамильтониан H в форме (20) был получен в /5,6/ но без соответствующего выражения для $d\Gamma$ (19). Результат /7/, согласно которому гамильтониан молекулы по своему виду совпадает с функцией Гамильтона, ошибочен, так как T^r в (21) содержит U_W. Если в (13) положить $\vec{P}_t = 0$, $\vec{L} = 0$ и заменить $W + H^{el}$ на некоторую потенциальную энергию $V(Q)$, получится колебательно-вращательный гамильтониан (КВГ) /8/, представленный, однако, в явно эрмитовой форме; поэтому утверждение /6, 9, 10/, что КВГ /7/ не эрмитов, является ошибочным; элемент объема $d\tilde{\gamma}$ (17), соответствующий КВГ /7/, указан в /11/. В этой же работе /11/, а затем в /9 – 10/, был получен КВГ, который к окончательному виду приведен в /4/; соответствующее выражение для элемента объема $d\gamma$ (10) было также дано в /11/. Этот КВГ получается из (21) с помощью процедуры, описанной выше. Гамильтониан в форме, отличающейся от (20) только членами T^t и W, получен в /12/ (см., также /13/); это отличие связано с тем, что вместо координат центра инерции $\vec{R}_t$ в /I2/ используются координаты центра инерции ядер $\vec{R}_0$, а поступательное движение ядер не отделяется от других видов движения частиц.

Поступила в редакцию
I9 января I982 г.

Литература

I. В. П. Макаров, Краткие сообщения по физике ФИАН № 9, I9 (I979).
2. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. Ш, ч. I, ГИТТЛ, М., I956 г.
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, "Наука", М., I974 г.
4. J. K. G. Watson, Mol. Phys., 15, 479 (1968).
5. B. J. Howard, R. E. Moss, Mol. Phys., 19, 433 (1970).
6. Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov, J. Mol. Spectr., 68, 1 (1977).
7. R. Wertheimer, Mol. Phys., 27, 1673 (1974).
8. E. B. Wilson, J. Howard, J. Chem. Phys., 4, 262 (1936).
9. B. T. Darling, D. M. Dennison, Phys. Rev., 57, 128 (1940).
10. B. T. Darling, J. Mol. Spectr., 11, 67 (1963).
II. М. А. Ельяшевич, Труды ГОИ, I2, № I06, I (I938).
12. A. A. Kiselev, Can. J. Phys., 56, 615 (1978).
13. H. H. Nielsen, Rev. Mod. Phys., 23, 90 (1951).