Краткие сообщения по физике № 9 1979

К ТЕОРИИ ЛИНЕЙНЫХ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В. П. Макаров

УДК 539.I92

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

Будем исходить, как и в теории двухатомных молекул /I/, из гамильтониана $\tilde{H}$ молекулы в неподвижной системе координат (НСК). В нерелятивистском приближении

$$\tilde{H} = \Sigma \tilde{P}_A^2/2M_A + H_{el}(\tilde{r};\tilde{R}). \qquad (I)$$

Первый член в правой части – кинетическая энергия ядер, число которых обозначим через N, второй – электронный гамильтониан, включающий кинетическую энергию электронов и потенциальную энергию кулоновского 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 НСК, введем, следуя /I/, систему координат, движущуюся вместе с молекулой (ДСК), начало которой сдвинуто относительно начала НСК на радиус-вектор $\tilde{R}_o$ центра инерции ядер, ось ζ совпадает с осью молекулы и ось η лежит в плоскости, параллельной плоскости xy НСК. Координаты электронов $\tilde{r}_{ai}$ и ядер $\tilde{R}_{Ai}$ (i = x,y,z) в НСК связаны с соответствующими координатами $r_{a\alpha}$ и $R_{A\alpha}$ ($\alpha = \xi,\eta,\zeta$ или I,2,3) в ДСК следующими равенствами:

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

где элементы $c_{i\alpha}$ ортогональной матрицы c – функции углов φ и

Θ, определяющих положение осей ДСК относительно осей НСК:

$$c = \begin{pmatrix} \cos\varphi\cos\Theta, & -\sin\varphi, & \cos\varphi\sin\Theta \\ \sin\varphi\cos\Theta, & \cos\varphi, & \sin\varphi\sin\Theta \\ -\sin\Theta, & 0, & \cos\Theta \end{pmatrix}. \qquad (3)$$

По дважды повторяющимся индексам $\alpha, \beta = \xi, \eta, \zeta$ или I,2,3 подразумевается суммирование.

Перейдем в гамильтониане (I) к новым координатам, в качестве которых, следуя /I/, выберем радиус-вектор центра инерции молекулы $\vec{R}_t$, углы φ и Θ, электронные координаты $\vec{r}_a(\xi_a, \eta_a, \zeta_a)$ ДСК и колебательные координаты, число которых равно $3N - 5$:

$$q_\nu = \Sigma\sqrt{M_A}\,\vec{l}_{A,\nu}(\vec{R}_A - \vec{R}_A^e), \quad R^e_{A\alpha} = \zeta^e_A\delta_{\alpha 3}, \qquad (4)$$

где ζ^e_A отвечают линейной равновесной конфигурации ядер и коэффициенты $\vec{l}_{A,\nu}$ $(l_{A\alpha,\nu})$ удовлетворяют известным соотношениям ортогональности /2/. Углы φ и Θ, как и в /I/, – функции ядерных координат $\tilde{R}$ в НСК. В данном случае они определяются условиями Эккарта (см. например, §I04 в /3/), из которых получаем:

$$\mathrm{tg}\,\varphi = I_2/I_1, \quad \mathrm{tg}\,\Theta = \sqrt{I_1^2 + I_2^2}/I_3, \qquad (5)$$

$$I_i \equiv \Sigma M_A\zeta^e_A\tilde{R}_{Ai}. \qquad (6)$$

По аналогии с теорией двухатомных молекул /I,4/, но учитывая (5) и свойства коэффициентов $l_{A\alpha,\nu}$ /2/, находим следующие выражения для операторов импульса (постоянную Планка $\hbar$ полагаем равной I):

$$\tilde{p}_{ai} = \frac{m}{M_t}\,p_{ti} + c_{i\alpha}p_{a\alpha}; \qquad (7)$$

$$\tilde{P}_{Ai} = \frac{M_A}{M_t}\,P_{ti} + \sqrt{M_A}\,c_{i\alpha}\left[\sum_\nu l_{A\alpha,\nu}p_\nu - \frac{\sqrt{M_A}}{M_o}\sum_a p_{a\alpha} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{I}\sqrt{M_A}\,\zeta^e_A e_{\alpha\beta 3}(J_\beta - L_\beta - j^{(v)}_\beta)\right]. \qquad (8)$$

Здесь m – масса электрона, M_o – масса ядер и M_t – масса молекулы;

$$\vec{P}_t = -i\partial/\partial\vec{R}_t, \quad \vec{p}_a = -i\partial/\partial\vec{r}_a, \quad p_\nu = -i\partial/\partial q_\nu; \qquad (9)$$

момент инерции молекулы

$$I'' = \Sigma M_A \xi_A^e \xi_A; \qquad (10)$$

$e_{\alpha\beta\gamma}$ - единичный антисимметричный тензор, $e_{123} = 1$; $\vec{J}$ - полный момент импульса молекулы, центр инерции которой покоится:

$$j_\alpha = l_\alpha + (L_3 + j_3^{(v)})(\mathrm{ctg}\theta\delta_{\alpha 1} + \delta_{\alpha 3}), \qquad (11)$$

$$l_1 = \frac{i}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\varphi}, \quad l_2 = -i\frac{\partial}{\partial\theta}, \quad l_3 = 0; \qquad (12)$$

$\vec{L}$ - момент импульса электронов относительно центра инерции ядер; колебательный момент

$$\vec{J}^{(v)} = \sum_{\nu,\nu'} \vec{\xi}_{\nu\nu'} q_\nu p_{\nu'}, \quad \vec{\xi}_{\nu\nu'} = \sum_A \vec{l}_{A,\nu} \times \vec{l}_{A,\nu'}, \qquad (13)$$

где $\xi^\alpha_{\nu\nu'}$ - кориолисовы постоянные.

Выражая операторы (9) через эрмитовы операторы $\tilde{\vec{p}}_a$ и $\tilde{\vec{P}}_A$, можно убедиться в том, что $\tilde{\vec{P}}_t$ и $\tilde{\vec{p}}_a$ - эрмитовы операторы, а

$$p_\nu^+ - p_\nu = -i\frac{\partial \ln I'}{\partial q_\nu}. \qquad (14)$$

Момент инерции I' выражается через I'' (10) и равновесный момент I^e:

$$I' = I''^2/I^e, \quad I^e = \Sigma M_A \xi_A^{e2}. \qquad (15)$$

Операторы $j_\alpha^{(v)}$ получаются эрмитовыми.

Операторы l_α (12) можно выразить через эрмитовы операторы проекций момента импульса частицы l_i на оси НСК: $l_i = c_{i\alpha} l_\alpha$. Поэтому из (3) и (11) следует, что

$$j_\alpha^+ - j_\alpha = l_\alpha^+ - l_\alpha = -i\,\mathrm{ctg}\theta\delta_{\alpha 2}. \qquad (16)$$

Учитывая, что операторы $\vec{P}_t$, $\vec{p}_a$ и l_i эрмитовы, и принимая во внимание равенство (14), находим, что элемент объема конфигурационного пространства

$$d\tilde{\Gamma} = I' d\Gamma, \quad d\Gamma = dX_t dY_t dZ_t \sin\theta d\varphi d\theta \prod_a d\xi_a d\eta_a d\zeta_a \prod_\nu dq_\nu. \qquad (17)$$

Подставляя (7) и (8) в (1), получаем гамильтониан молекулы в виде

$$\tilde{H} = T_t + T_r + T_v + H_{el}(\vec{r};\vec{R}) + W, \qquad (18)$$

где кинетическая энергия поступательного движения молекулы как целого

$$T_t = \bar{P}_t^2/2M_t, \qquad (19)$$

вращательная энергия молекулы

$$T_r = \frac{1}{2I} (\bar{J}^+ - \bar{L} - \bar{J}^{(v)})(\bar{J} - \bar{L} - \bar{J}^{(v)}), \qquad (20)$$

кинетическая энергия относительного движения ядер

$$\tilde{T}_v = \sum_\nu p_\nu^+ p_\nu/2, \qquad (21)$$

$$W = (\Sigma \bar{p}_a)^2/2M_o. \qquad (22)$$

Если вместо волновых функций $\tilde{\psi}$, соответствующих гамильтониану $\tilde{H}$, ввести новые функции $\psi = \sqrt{I'}\tilde{\psi}$, то новый элемент объема будет $d\Gamma$ и при этом операторы p_ν будут уже эрмитовыми.

Новый гамильтониан $H = \sqrt{I'}\tilde{H}/\sqrt{I'}$ будет отличаться от (18) только третьим членом в правой части; вместо $\tilde{T}_v$ будет стоять

$$T_v = \sum_\nu p_\nu^2/2. \qquad (23)$$

Операторы T_r и $\tilde{T}_v$ в виде, эквивалентном (20) и (21), были получены в /5,6/, а оператор T_v (23) – в /7/. Полный гамильтониан молекулы H в форме, эквивалентной (19), (20), (22) и (23), получен другим способом в /8/, а затем в /9/. Однако, в этих работах не получены соответствующие выражения для элемента объема конфигурационного пространства. Гамильтониан молекулы вместе с выражением для элемента объема, полученный в /10/, отличается от H членами T_t и W: в /10/ вместо координат центра инерции молекулы $\bar{R}_t$ используются координаты центра инерции ядер $\bar{R}_o$ и поэтому поступательное движение молекулы как целого не отделяется от остальных видов движения.

Поступила в редакцию
21 мая 1979 г.

Литература

1. L. D. Landau, Zs. Phys., 40, 621 (1926); Л. Д. Ландау, Собрание трудов, т. I, стр. II, "Наука", М., 1968 г.
2. G. Amat, L. Henry, Cah. Phys., 12, 273 (1958).

целого

$$T_t = \bar{P}_t^2/2M_t, \tag{I9}$$

вращательная энергия молекулы

$$T_r = \frac{1}{2I'}(\bar{J}^+ - \bar{L} - \bar{J}^{(v)})(\bar{J} - \bar{L} - \bar{J}^{(v)}), \tag{20}$$

кинетическая энергия относительного движения ядер

$$\tilde{T}_v = \sum_\nu p_\nu^+ p_\nu/2, \tag{2I}$$

$$W = (\Sigma\bar{p}_a)^2/2M_o. \tag{22}$$

Если вместо волновых функций $\tilde{\psi}$, соответствующих гамильтониану $\tilde{H}$, ввести новые функции $\psi = \sqrt{I'}\tilde{\psi}$, то новый элемент объема будет $d\Gamma$ и при этом операторы p_ν будут уже эрмитовыми.

Новый гамильтониан $H = \sqrt{I'}\tilde{H}/\sqrt{I'}$ будет отличаться от (I8) только третьим членом в правой части; вместо $\tilde{T}_v$ будет стоять

$$T_v = \sum_\nu p_\nu^2/2. \tag{23}$$

Операторы T_r и $\tilde{T}_v$ в виде, эквивалентном (20) и (2I), были получены в /5,6/, а оператор T_v (23) – в /7/. Полный гамильтониан молекулы H в форме, эквивалентной (I9), (20), (22) и (23), получен другим способом в /8/, а затем в /9/. Однако, в этих работах не получены соответствующие выражения для элемента объема конфигурационного пространства. Гамильтониан молекулы вместе с выражением для элемента объема, полученный в /I0/, отличается от H членами T_t и W: в /I0/ вместо координат центра инерции молекулы $\bar{R}_t$ используются координаты центра инерции ядер $\bar{R}_o$ и поэтому поступательное движение молекулы как целого не отделяется от остальных видов движения.

Поступила в редакцию
21 мая 1979 г.

Литература

1. L. D. Landau, Zs. Phys., 40, 621 (1926); Л. Д. Ландау, Собрание трудов, т. I, стр. II, "Наука", М., I968 г.
2. G. Amat, L. Henry, Cah. Phys., 12, 273 (1958).

3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, "Наука", М., 1974 г.
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ГИТТЛ, М.-Л., 1948 г., задача к §79; ГИФМЛ, М., 1963 г., задача к § 82.
5. J. T. Hougen, J. Chem. Phys., 36, 519 (1962).
6. B. J. Dalton, J. Chem. Phys., 44, 4406 (1966).
7. J. K. G. Watson, Mol. Phys., 19, 465 (1970).
8. B. J. Howard, R. E. Moss, Mol. Phys., 20, 147 (1971).
9. Yu. S. Makushkin, O. N. Ulenikov, J. Mol. Spectr., 68,1(1977).
10. A. A. Kiselev, Can. J. Phys., 56, 615 (1978).