УДК 539.194.01

О ПРИВЕДЕНИИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ГАМИЛЬТОНИАНА МОЛЕКУЛ ТИПА АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

В. Н. Брюханов и *Ю. С. Макушкин*

Вращательный гамильтониан, записанный в N-м приближении теории возмущений и содержащий $(N+1)(N+2)/2$ различных коэффициентов, зависящих от J, унитарным преобразованием приводится к виду, в котором имеется $2N+1$ коэффициентов. Показано, что соответствующим выбором унитарного преобразования матрица оператора энергии вращения в базисе волновых функций симметричного волчка сводится к трехдиагональной матрице с $\Delta k = 0 \pm 2$.

Количественные исследования колебательно-вращательных спектров молекул в настоящее время основываются на полуэмпирических методах. Так, по центрам линий поглощения молекул, наблюдаемым в эксперименте, находят вращательные и центробежные постоянные. Так как класс операторов $\tilde{H} = e^{-iS} H_R e^{iS}$, где S — эрмитов оператор, имеет один и тот же энергетический спектр, то, как показал Уотсон [1], число параметров в операторе энергии вращения, определяемых из энергетического спектра, можно уменьшить. Выбору S-функции и предварительному анализу различных вариантов выбора посвящены работы [2, 3].

В настоящем сообщении предлагается выбор S-функции для предварительно преобразованного гамильтониана в соответствии с [4, 5]. Поскольку $[\tilde{H}, P^2] = 0$ и $[H_R, P^2] = 0$, то процедуру приведения всегда можно рассматривать, не выходя за пределы собственного $2J+1$-мерного подпространства P^2. Это позволяет выбрать некоторую S, зависящую от J, и сократить число параметров, определяемых из уровней энергии для фиксированного J. Оказывается, что гамильтониан, содержащий все степени проекций полного углового момента вплоть до P^{2n}, может быть преобразован к виду, содержащему $2n+1$ постоянную, зависящую от J. Преобразованием Уотсона [1] оператор энергии вращения приводится к оператору, который в базисе функций симметричного волчка изображается трехдиагональной матрицей в любом приближении. В заключение обсуждается вопрос об изменении волновой функции асимметричного волчка преобразованием Уотсона [1].

Обычно гамильтониан асимметричного волчка записывается в виде [6]

$$H_R = \sum_{\alpha} B_{\alpha\alpha} P_\alpha^2 + \sum_{\alpha\beta} \tau_{\alpha\alpha\beta\beta} P_\alpha^2 P_\beta^2 + \sum_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha\alpha\beta\beta\gamma\gamma} P_\alpha^2 P_\beta^2 P_\gamma^2 + \ldots, \tag{1}$$

где $B_{\alpha\alpha}$, $\tau_{\alpha\alpha\beta\beta}$, $\theta_{\alpha\alpha\beta\beta\gamma\gamma}$ — эффективные вращательные и центробежные (второго, третьего порядка, ...) постоянные соответственно.

Используя соотношение

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2, \tag{2}$$

можно привести (1) к виду [5]

$$H_R = t_0' P^2 + \sum_i t_i' (P^2) P_i^2 + \sum_{ik} t_{ik}' (P^2) P_i^2 P_k^2 + \\ + \sum_{ikl} t_{ikl}' (P^2) P_i^2 P_k^2 P_l^2 + \ldots \; (i, k, l, \ldots = x, z), \tag{3}$$

где t' связаны известными соотношениями симметрии, обусловленными требованием эрмитовости оператора $H_R(t_{ikl\ldots m} = t''_{ml\ldots ki})$. Коэффициенты t' могут быть представлены в виде разложения по степеням P^2

$$\left.\begin{aligned} t'_0 &= t'^{(0)}_0 + t'^{(1)}_0 P^2 + t'^{(2)}_0 P^4 + \ldots, \\ t'_i &= t'^{(0)}_i + t'^{(1)}_i P^2 + t'^{(2)}_i P^4 + \ldots, \\ t'_{ik} &= t'^{(0)}_{ik} + t'^{(1)}_{ik} P^2 + t'^{(2)}_{ik} P^4 + \ldots . \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Можно показать, что в приближении номера N метода возмущений разложение (3) содержит $N+1$ членов. Учтем далее, что индексы $i, k, l \ldots$ принимают только два значения (x и z) и перепишем (3) в N-м приближении в виде

$$H_R = t_0 P^2 + \sum_{i,\,k=0} t_{ik} \left(P_x^{2i} P_z^{2k} + P_z^{2k} P_x^{2i}\right) \; (N \geqslant i + k > 0). \tag{5}$$

Для этого нужно в (3) перегруппировать члены и возникающие квадраты проекций P_y заменить, как и прежде, по формуле $P_y^2 = P^2 - P_x^2 - P_z^2$. Тогда, например, в третьем приближении между t' и t существуют следующие соотношения:

$$t_0 = t'_0 - 4\,(t'_{xzx} + t'_{zxz}), \quad t_{10} = \frac{t'_x}{2} + (2 + 2P^2)\, t'_{xzx},$$

$$t_{01} = \frac{t'_z}{2} + (2 + 2P^2)\, t'_{zxz} t_{20} = \frac{t'_{xx}}{2} - 2t'_{xzx},$$

$$t_{11} = t'_{xz} - 4\,(t'_{xzx} + t'_{zxz}), \quad t_{02} = \frac{t'_{zz}}{2} - 2t'_{zxz},$$

$$t_{30} = \frac{t'_{xxx}}{2}, \quad t_{21} = t'_{xzz} + \frac{t'_{xzx}}{2},$$

$$t_{12} = t'_{xzz} + \frac{t'_{zxz}}{2}, \quad t_{03} = \frac{t'_{zzz}}{2}.$$

Отметим, что коэффициенты t_0, t_{ik} являются, вообще говоря, операторами, коммутирующими с P^2, P_α, H_R, S и $\tilde{H}$. Кроме того, если $|J\tau\rangle$ — собственные функции P^2 и H_R (мы опускаем здесь индексы, которые нас не интересуют), то

$$t_0(P^2)\,|J\tau\rangle = t_0(J(J+1))\,|J\tau\rangle,$$
$$t_{ik}(P^2)\,|J\tau\rangle = t_{ik}(J(J+1))\,|J\tau\rangle.$$

Вышесказанное позволяет при вычислении энергии еще до начала расчетов заменить в t_0 и t_{ik} P^2 на $J\,(J+1)$. Однако нужно иметь в виду операторный характер коэффициентов t_0, t_{ik} при расчете, например, матричного элемента дипольного момента и в других случаях, когда преобразуемый оператор не коммутирует с P^2. К этому вопросу мы вернемся ниже.

В операторе (5) содержится, как легко увидеть, $(N+1)\,(N+2)/2$ различных коэффициентов. В общем случае соотношение (5) без применения преобразований подобия далее не может быть упрощено, т. е. не может быть уменьшено число коэффициентов.

Подвергнем теперь оператор H_R в форме (5) преобразованию Уотсона [1]

$$\tilde{H} = e^{-iS_{2N-1}} \ldots e^{-iS_5} e^{-iS_3} H_R e^{iS_3} e^{iS_5} \ldots e^{iS_{2N-1}}, \tag{6}$$

где N — номер приближения, в котором записан H_R для $N \geqslant 2$; для $N=1$, как указал Уотсон, оператор преобразуется просто переходом к системе координат, связанной с главными осями инерции. В данном случае мы используем H_R, содержащий только полносимметричные произведения $P_x^p P_z^r$, поэтому и S_{2N-1} (преобразующая члены в H_R с суммарной степенью проекции полного углового момента, равной $2N$) также полносимметричная и содержит $(1/2)\, N\,(N-1)$ произвольных параметров [1]. В соответствии с общим правилом в гамильтониане H_R, записанном в приближении номера N, в форме (5) из уровней энергии для фиксированного J могут быть определены

$$\frac{1}{2}(N+1)(N+2)-\frac{1}{2}N(N-1)=2N+1$$

коэффициентов, зависящих от J. Здесь учтено, что из-за перепутывания различных порядков при коммутации и замене P_y^2 на $P^2-P_x^2-P_z^2$ каждое новое преобразование должно уничтожать появившиеся вновь члены в более низких приближениях. Найденные коэффициенты следует рассматривать как некоторые полуэмпирические параметры, позволяющие воспроизводить энергетический спектр. Они связаны с обычными центробежными постоянными довольно сложным образом. Такие соотношения представляют специальный интерес и будут рассмотрены отдельно, здесь нас интересует только возможность воспроизведения уровней энергии для данного J возможно меньшим числом параметров. Такая возможность представляет известную ценность в решении целого ряда прикладных задач.

Рассмотрим

$$e^{-iS_3}H_R e^{iS_3}\approx H_R+i\,[H_R,\ S_3] \tag{7}$$

и выберем S_3, как и в [1], тогда для H_R в форме (5)

$$\begin{aligned} i\,[H_R,\ S_3]=2s_{111}\,\{&-t_{10}\,(P_x^2P_y^2+P_y^2P_x^2+2P_z^2)+t_{01}\,(P_y^2P_z^2+P_z^2P_y^2)+2t_{01}P_x^2+\\ &+(t_{10}-t_{01})\,(P_z^2P_x^2+P_x^2P_z^2+2P_y^2)\}. \end{aligned} \tag{8}$$

Произведем в (8) замену $P_y^2=P^2-P_x^2-P_z^2$ и получим преобразованный $\tilde{H}_R$ в форме (5). Связь между t_0, t_{ik} и $\tilde{t}_0$, $\tilde{t}_{ik}$ выражается формулами

$$\left.\begin{aligned} \tilde{t}_0&=t_0+4\,(t_{10}-t_{01})\,s_{111},\\ t_{10}&=t_{10}+4s_{111}\,[2t_{01}-t_{10}\,(1+P^2)],\\ \tilde{t}_{01}&=t_{01}+4s_{111}\,[-2t_{10}+t_{01}\,(1+P^2)],\\ \tilde{t}_{20}&=t_{20}+4s_{111}t_{10},\\ \tilde{t}_{02}&=t_{02}-4s_{111}t_{01},\\ \tilde{t}_{11}&=t_{11}+4s_{111}\,(t_{10}-t_{01}),\\ \tilde{t}_{ik}&=t_{ik}\quad (i+k\geqslant 3). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Далее воспользуемся произволом выбора коэффициента s_{111} и подберем его так, чтобы коэффициент при P_x^4 обращался в нуль, т. е.

$$s_{111}=-\frac{t_{20}}{4t_{10}}. \tag{10}$$

Тогда в этом приближении ($N=2$) в базисе функций симметричного волчка оператор $\tilde{H}_R$ изображается трехдиагональной матрицей. В матрице оператора H_R (5) в базисе функций симметричного волчка возникновение недиагональных элементов обусловлено наличием степеней P_x^{2k}. Для приближения номера N число таких членов с $k\geqslant 2$ равно $m=(1/2)\,N\,(N-1)$, т. е. равно числу параметров в S-функции. Отсюда следует, что соответствующим выбором параметров S-функции оператор H_R в любом приближении может быть преобразован в $\tilde{H}_R$, имеющий в базисе функций симметричного волчка матрицу с ненулевыми диагоналями $\sim\Delta k=0,\ \pm 2$

$$\tilde{H}_R=t_0P^2+\sum_{i=0}^{1}\sum_{l=0}^{N-i}\tilde{t}_{il}\,(P_x^{2i}P_z^{2l}+P_z^{2l}P_x^{2i})\quad (i+k>0). \tag{11}$$

Соответствующие матричные элементы равны

$$(k,\ k) = (\tilde{t}_0 + \tilde{t}_{10}) f + \sum_{l=1}^{N} (2\tilde{t}_{0l} + f\tilde{t}_{1l} - \tilde{t}_{1,\ l-1}) k^{2l}, \quad f = J\,(J+1); \tag{12}$$

$$(k,\ k \pm 2) = \sum_{l=0}^{N-1} \tilde{t}_{1l} \, [(k \pm 2)^{2l} + k^{2l}] \, \{[f - k\,(k \pm 1)]\,[f - (k \pm 1)\,(k \pm 2)]\}^{1/2}.$$

В заключение заметим, что так как $[P^2,\ M_z] \neq 0$, где M_z — проекция дипольного момента, то при вычислении $\tilde{M}_z = e^{-iS} M_z e^{iS}$ следует иметь в виду, что коэффициенты в S не коммутируют с M_z. Для S_3 в первом приближении имеем

$$\tilde{M}_z = M_z + \frac{i}{2} \{s_{111} [M_z,\ (P_x P_y P_z + P_z P_y P_x)] + [M_z,\ (P_x P_y P_z + P_z P_y P_x)]\, s_{111} + \\ + [M_z,\ s_{111}]\,(P_x P_y P_z + P_z P_y P_x) + (P_x P_y P_z + P_z P_y P_x)\,[M_z,\ s_{111}].$$

Матричный элемент проекции дипольного момента может быть представлен в виде

$$\langle J'\tau' \,|\, \tilde{M}_z \,|\, J\tau \rangle = \langle J'\tau' \,|\, M_z \,|\, J\tau \rangle + \frac{i}{2} \{(s_{111}(J') + s_{111}(J)) \times \\ \times \langle J'\tau' \,|\, [M_z,\ (P_x P_y P_z + P_z P_y P_x)] \,|\, J\tau \rangle + \\ + [s_{111}(J) - s_{111}(J')]\, \langle J'\tau' \,|\, [M_z,\ (P_x P_y P_z + P_z P_y P_x]_+ \,|\, J\tau \rangle\}. \tag{13}$$

Здесь уже $s_{111}(J)$ и $s_{111}(J')$ — числовые функции, соответствующие состояниям J и J'. $[\ ]_+$ — антикоммутатор. Если принять $S(J) = S(J')$, то последний член в (13) исчезает и формула становится обычной.

Литература

[1] J. K. G. Watson. J. Chem. Phys., *46*, 1935, 1967.
[2] K. K. Yallabandi, P. M. Parker. J. Chem. Phys., *49*, 410, 1968.
[3] L. H. Ford, H. H. Yallabandi, P. M. Parker. J. Mol. Spectr., *30*, 241, 1969.
[4] Ю. С. Макушкин. Изв. вузов, физика, № 11, 126, 1968.
[5] Ю. С. Макушкин. Опт. и спектр., *25*, 148, 1968.
[6] K. T. Chyng, P. M. Parker. J. Chem. Phys., *43*, 3865, 1965.

Поступило в Редакцию 12 июня 1972 г.