

## ГАМИЛЬТониАН ЧАСТИЧНО НОРМАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

А. Я. Цауне

Дается вывод гамильтониана произвольной молекулы, в которой лишь часть ядер совершает малые колебания. Нормальная подсистема, образованная такими ядрами, определяет подвижную систему осей молекулы. При этом рассматривается случай нелинейной и линейной нормальных подсистем. Указываются преимущества принятого выбора подвижной системы осей и кратко обсуждаются некоторые характерные черты полученных гамильтонианов.

В последние годы вновь возрос интерес к изучению общих свойств гамильтонианов многоатомных молекул, что связано как с новыми способами получения гамильтонианов [1, 2], так и с необходимостью учета взаимодействий, которыми ранее пренебрегали [3]. При этом в указанных работах рассматривались нормальные молекулы, все тяжелые частицы которых (ядра) совершают малые колебания вокруг положений равновесия, а легкие частицы (электроны) — большие движения. Но имеются молекулы, у которых часть электронов заменена мезонами, и молекулы, часть ядер которых совершает большие движения. У них естественно выделять нормальную подсистему ядер (мы будем называть ее I подсистемой) и остальную часть (II подсистема). Для таких частично нормальных молекул и выводится в данной работе гамильтониан с учетом всех взаимодействий в кинетической энергии и монополярных электростатических — в потенциальной. При этом мы следуем методу Вильсона—Говарда, изложенному в [4].

В выводе используются три системы осей с началами в следующих точках:  $O''$  — начало неподвижной системы осей  $x''y''z''$ ;  $O'$  — центр масс всей молекулы — начало поступательно движущейся системы  $x'y'z'$ ;  $O$  — центр масс I подсистемы — начало системы  $xuz$ , связанной с молекулой.

Массы частиц I подсистемы будем обозначать  $m_\tau$  (греческие индексы), а второй —  $m_a$  (индексы — первые буквы латинского алфавита).

Вектор, направленный из  $O$  в  $O'$ , будет

$$\rho = \frac{\sum_a m_a \mathbf{r}_a}{\sum_\tau m_\tau + \sum_a m_a}, \quad \dot{\rho} = \frac{\sum_a m_a (\omega \times \mathbf{r}_a + \mathbf{v}_a)}{\sum_\tau m_\tau + \sum_a m_a}.$$

где  $\mathbf{r}_a$  — радиус-вектор  $a$ -й частицы, а  $\mathbf{v}_a$  — ее скорость в системе  $xuz$ ;  $\omega$  — угловая скорость этой системы. Точка здесь и ниже обозначает производную по времени.

Подвижная система  $xuz$  вводится при помощи условий [5]

$$\sum_\tau m_\tau \mathbf{r}_\tau = 0, \quad \sum_\tau m_\tau \mathbf{r}_\tau^{(e)} \times \mathbf{r}_\tau = 0, \quad (1)$$

где  $\mathbf{r}_\tau$  — радиус-вектор  $\tau$ -й частицы в  $xuz$ , а  $\mathbf{r}_\tau^{(e)}$  — его равновесное значение (заметим, что (1) отличаются от условий, вводящих подвижную систему в [3]). Такое определение системы  $xuz$  позволяет сохранить без изменения способ введения векторов  $\mathbf{V}_\tau^i$ , определяющих колебательные ( $q^i$ )

координаты I подсистемы и соответствующие кинематические коэффициенты  $G^{ij}$ , применяемые в гармонической колебательной задаче (см., например, [4]).

Для отделения движения центра масс всей молекулы в кинетическую энергию необходимо явно ввести скорость этого центра масс (точка  $O'$ ), которая может быть получена дифференцированием выражений

$$\mathbf{r}_{O'}'' = \mathbf{r}_O'' + \rho, \quad \mathbf{r}_O'' = \frac{\sum_{\tau} m_{\tau} \mathbf{r}_{\tau}''}{\sum_{\tau} m_{\tau}},$$

где  $\mathbf{r}_{O'}''$  и  $\mathbf{r}_O''$  — радиус-векторы точек  $O'$  и  $O$  соответственно в системе  $x''y''z''$ ;  $\mathbf{r}_{\tau}''$  — радиус-вектор  $\tau$ -й частицы в этой же системе осей.

Записывая для частиц I подсистемы (в осях  $xuz$ )

$$\mathbf{r}_{\tau} = \mathbf{r}_{\tau}^{(e)} + \Delta \mathbf{r}_{\tau}$$

и вводя для них линейные колебательные координаты

$$\Delta a_{\tau} = \sum_i L_{\tau i}^{(\alpha)} q^i, \quad L_{\tau i}^{(\alpha)} = \text{const} \quad (\alpha = x, y, z), \quad (2)$$

получаем после ряда преобразований следующее выражение кинетической энергии:

$$\begin{aligned} T = & \frac{1}{2} M \sum_{\alpha} \dot{a}_{O'}'' \dot{a}_{O'}'' + \frac{1}{2} \sum_{i,j} T_{ij} \dot{q}^i \dot{q}^j + \frac{1}{2} \sum_{bc} m_{bc} \sum_{\alpha} \dot{a}_b \dot{a}_c + \\ & + \frac{1}{2} \left[ \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \omega_{\alpha} (I_{\alpha\alpha}^{(I)} + I_{\alpha\alpha}^{(II)} - J_{\alpha\alpha}) + \sum_{\alpha \neq \beta} \omega_{\alpha} \omega_{\beta} (I_{\alpha\beta}^{(I)} + I_{\alpha\beta}^{(II)} - J_{\alpha\beta}) \right] + \\ & + \sum_{\alpha} \sum_j \Lambda_j^{(\alpha)} \omega_{\alpha} \dot{q}^j + \sum_{\alpha\gamma} \sum_b \Gamma_{\alpha\gamma}^b \omega_{\alpha} \dot{a}_b, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $a_{O'}''$  — декартовы координаты точки  $O'$  в  $x''y''z''$ ;  $a_b, \beta_b, \gamma_b$  — декартовы координаты  $b$ -й частицы в  $xuz$ ;

$$M = \sum_{\tau} m_{\tau} + \sum_a m_a, \quad T_{ij} = \sum_{\tau} m_{\tau} \sum_{\alpha} L_{\tau i}^{(\alpha)} L_{\tau j}^{(\alpha)}, \quad m_{bc} = m_b (\delta_{bc} - M^{-1} m_c);$$

$$I_{\alpha\alpha}^{(I)} = \sum_{\tau} m_{\tau} \left( \sum_{\beta} \beta_{\tau} \beta_{\tau} - a_{\tau} a_{\tau} \right), \quad I_{\alpha\alpha}^{(II)} = \sum_b m_b \left( \sum_{\beta} \beta_b \beta_b - a_b a_b \right);$$

$$J_{\alpha\alpha} = M^{-1} \sum_{bc} m_b m_c \left( \sum_{\beta} \beta_b \beta_c - a_b a_c \right), \quad I_{\alpha\beta}^{(I)} = - \sum_{\tau} m_{\tau} a_{\tau} \beta_{\tau};$$

$$I_{\alpha\beta}^{(II)} = - \sum_b m_b a_b \beta_b, \quad J_{\alpha\beta} = -M^{-1} \sum_{bc} m_b m_c a_b \beta_c \quad (\alpha \neq \beta);$$

$$\Lambda_j^{(\alpha)} = \sum_i Z_{ij}^{(\alpha)} q^i, \quad Z_{ij}^{(\alpha)} = \sum_{\tau} m_{\tau} \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} L_{\tau i}^{(\beta)} L_{\tau j}^{(\gamma)};$$

$$\Gamma_{\alpha\gamma}^b = \sum_b m_{bc} \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \beta_b;$$

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$  — абсолютно антисимметричный тензор, причем  $\varepsilon_{xyz} = 1$ .

Вводим момент импульса всей молекулы относительно точки  $O'$  (система  $x'y'z'$ )

$$\begin{aligned} \mathbf{L}' = & \mathbf{L}'^{(I)} + \mathbf{L}'^{(II)} = \sum_{\tau} m_{\tau} \mathbf{r}_{\tau}' \times \dot{\mathbf{r}}_{\tau}' + \sum_a m_a \mathbf{r}_a' \times \dot{\mathbf{r}}_a' = \\ = & \sum_{\tau} m_{\tau} (\mathbf{r}_{\tau} - \rho) \times (\dot{\mathbf{r}}_{\tau} - \dot{\rho}) + \sum_a m_a (\mathbf{r}_a - \rho) \times (\dot{\mathbf{r}}_a - \dot{\rho}). \end{aligned}$$

Переходя к проекциям на оси, получаем

$$L'_\alpha = L'_\alpha^{(I)} + L'_\alpha^{(II)} = \omega_\alpha (I_{\alpha\alpha}^{(I)} + I_{\alpha\alpha}^{(II)} - J_{\alpha\alpha}) + \\ + \sum_{\beta(\beta \neq \alpha)} \omega_\beta (I_{\alpha\beta}^{(I)} + I_{\alpha\beta}^{(II)} - J_{\alpha\beta}) + \sum_j \Lambda_j^{(\alpha)} q^j + \sum_c \sum_\gamma \Gamma_{\alpha\gamma}^c \dot{r}_c. \quad (4)$$

Необходимо отметить, что так компактно выглядит лишь полный момент импульса всей молекулы; каждый же в отдельности  $L'_\alpha^{(I)}$  и  $L'_\alpha^{(II)}$  имеют значительно более сложный вид.

Сравнивая (3) и (4), видим, что

$$L'_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \omega_\alpha}.$$

Как отмечено в начале статьи, в потенциальной энергии учитываются только монополярные электростатические взаимодействия, т. е.

$$V = \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} + \sum_{\tau < \eta} \frac{Z_\tau Z_\eta}{r_{\tau\eta}} + \sum_\tau \sum_a \frac{Z_\tau Z_a}{r_{\tau a}}, \quad (5)$$

где  $Z_\tau$ ,  $Z_a$  — заряды (с учетом знака) частиц I и II подсистем соответственно в единицах заряда электрона;  $r_{ab}$ ,  $r_{\tau\eta}$ ,  $r_{\tau a}$  — расстояния между соответствующими частицами.

Теперь можно перейти к гамильтоновой форме кинетической энергии, включающей моменты импульсов, и далее — к квантово-механическому гамильтониану, придерживаясь метода Вильсона—Говарда (см. [4]). Углы Эйлера при этом мы вводим, как в [4], и применяем соотношения Крауфорда—Флетчера [6]

$$L_{\tau j}^{(\alpha)} = m_\tau^{-1} \sum_k T_{jk} B_{\tau(\alpha)}^k, \quad (6)$$

где  $B_{\tau(\alpha)}^k$  — компоненты векторов  $\mathbf{B}_\tau^k$  в  $xuz$ , входящие в равенства

$$q^{jk} = \sum_\tau \sum_\alpha B_{\tau(\alpha)}^k \Delta \alpha_\tau.$$

В процессе вывода используются эффективные моменты инерции

$$I'_{\alpha\beta} = (I_{\alpha\alpha}^{(I)} + I_{\alpha\alpha}^{(II)} - J_{\alpha\alpha}) \delta_{\alpha\beta} + (I_{\alpha\beta}^{(I)} + I_{\alpha\beta}^{(II)} - J_{\alpha\beta}) (1 - \delta_{\alpha\beta}) - \\ - \sum_{jkc} G^{jk} \Lambda_j^{(\alpha)} \Lambda_k^{(\beta)} - \sum_{bc} m^{bc} \sum_\gamma \Gamma_{\alpha\gamma}^b \Gamma_{\beta\gamma}^c, \quad (7)$$

где  $G^{jk}$  — кинематические коэффициенты;  $m^{bc}$  — элементы матрицы обратной к матрице, составленной из  $m_{bc}$ . Полный орбитальный момент импульса молекулы относительно  $O'$  теперь запишется так:

$$L'_\alpha = \sum_\beta \bar{I}'_{\alpha\beta} \omega_\beta + L_\alpha^{(I)} + L_\alpha^{(II)},$$

где  $L_\alpha^{(I)}$  — колебательный момент импульса I подсистемы, а  $L_\alpha^{(II)}$  — момент импульса II подсистемы относительно  $xuz$ . Замечательным свойством  $I'_{\alpha\beta}$  является то, что они не зависят от координат II подсистемы, так как соответствующие слагаемые взаимно уничтожаются, что не очевидно в (7). Это позволяет значительно упростить окончательный вид гамильтониана частично нормальной молекулы, и мы получаем

$$H = \frac{1}{2} M^{-1} \sum_\alpha P_{\alpha\sigma} P_{\alpha\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{bc} m^{bc} \sum_\alpha P_{b\alpha} P_{c\alpha} + \\ + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha\beta} (L'_\alpha - L_\alpha^{(I)} - L_\alpha^{(II)}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (L'_\beta - L_\beta^{(I)} - L_\beta^{(II)}) \mu^{1/4} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{jkc} G^{jk} \mu^{1/4} p_j \mu^{-1/2} p_k \mu^{1/4} + V. \quad (8)$$

Уравнение Шредингера и условие нормировки таковы:

$$H\Psi = E\Psi, \quad \int \Psi^* \Psi dw = 1,$$

$$dw = dx'' dy'' dz'' \sin \theta d\theta d\varphi d\chi \prod_{a=1}^{N_{II}} dx_a dy_a dz_a \prod_{j=1}^{3N_I-6} dq^j.$$

В гамильтониан (8) входят величины

$$P_{a''} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_{a''}}, \quad P_{ba} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_b}, \quad p_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q^j};$$

$$M = \sum_{\tau} m_{\tau} + \sum_a m_a, \quad M_I = \sum_{\tau} m_{\tau}, \quad m^{bc} = m_b^{-1} (\delta_{bc} + M_I^{-1} m_b);$$

$$G^{jk} = \sum_{\tau} m_{\tau}^{-1} \mathbf{B}_{\tau}^j \cdot \mathbf{B}_{\tau}^k, \quad \sum_{\beta} I'_{\alpha\beta} \mu_{\beta\gamma} = \delta_{\alpha\gamma}, \quad \mu = \det (\mu_{\alpha\beta});$$

$$I'_{\alpha\beta} = \left[ \sum_{\tau} m_{\tau} \left( \sum_{\gamma} \gamma_{\tau} \gamma_{\tau} - \alpha_{\tau} \alpha_{\tau} \right) \right] \delta_{\alpha\beta} + \left[ - \sum_{\tau} m_{\tau} \alpha_{\tau} \beta_{\tau} \right] (1 - \delta_{\alpha\beta}) -$$

$$- \sum_{li} \left\{ \sum_{kn} T_{kn} \left[ \sum_{\tau} m_{\tau}^{-1} \sum_i T_{li} (\mathbf{B}_{\tau}^i \times \mathbf{B}_{\tau}^k)_{\alpha} \right] \left[ \sum_{\eta} m_{\eta}^{-1} \sum_j T_{tj} (\mathbf{B}_{\eta}^j \times \mathbf{B}_{\eta}^n)_{\beta} \right] \right\} q^i q^t;$$

$$L'_x = p_{\theta} \sin \chi - p_{\varphi} \operatorname{cosec} \theta \cos \chi + p_{\chi} \operatorname{ctg} \theta \cos \chi,$$

$$L'_y = p_{\theta} \cos \chi + p_{\varphi} \operatorname{cosec} \theta \sin \chi - p_{\chi} \operatorname{ctg} \theta \sin \chi,$$

$$L'_z = p_{\chi}, \quad p_{\theta} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta}, \quad p_{\varphi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad p_{\chi} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi},$$

$$L_{\alpha}^{(I)} = \sum_{ij} \left[ \sum_{\tau} m_{\tau}^{-1} \sum_k T_{ik} (\mathbf{B}_{\tau}^k \times \mathbf{B}_{\tau}^j)_{\alpha} \right] q^i p_j, \quad L_{\alpha}^{(II)} = \sum_b \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \beta_b p_{b\gamma}.$$

Используя  $\alpha_{\tau} = \alpha_{\tau}^{(e)} + \Delta\alpha_{\tau}$  и формулы (2), (6), приходим к следующим выражениям для расстояний между частицами, входящими в (5):

$$r_{ab} = \left\{ \sum_{\alpha} (\alpha_b - \alpha_a)^2 \right\}^{1/2},$$

$$r_{\tau\alpha} = \left\{ \sum_{\alpha} \left[ (\alpha_{\tau} - \alpha_{\tau}^{(e)}) - m_{\tau}^{-1} \sum_{jk} T_{jk} B_{\tau(\alpha)}^k q^j \right]^2 \right\}^{1/2},$$

$$r_{\tau\eta} = \left\{ \sum_{\alpha} \left[ (\alpha_{\eta}^{(e)} - \alpha_{\tau}^{(e)}) + \sum_{jk} T_{jk} (m_{\eta}^{-1} B_{\eta(\alpha)}^k - m_{\tau}^{-1} B_{\tau(\alpha)}^k) q^j \right]^2 \right\}^{1/2}.$$

До сих пор предполагалось, что I подсистема нелинейна. Рассмотрим теперь случай, когда она линейна, причем в равновесном положении ее частицы лежат на оси z.

Условия (1) (в координатном виде) выглядят теперь так:

$$\sum_{\tau} m_{\tau} x_{\tau} = 0, \quad \sum_{\tau} m_{\tau} z_{\tau}^{(e)} \Delta y_{\tau} = 0, \quad \sum_{\tau} m_{\tau} z_{\tau}^{(e)} \Delta x_{\tau} = 0,$$

что налагает 5 ограничений на положение подвижных осей  $xuz$ . Поэтому число колебательных координат в I подсистеме будет  $3N_I - 5$ , а вращательных степеней свободы — только две. Исключить одну вращательную степень свободы необходимо еще в классической кинетической энергии (3). Учитывая условия, которым надо удовлетворять при переходе к квантовомеханическому гамильтониану [4], проводим исключение, требуя

$$\omega_z = \dot{\varphi} \cos \theta + \dot{\chi} = 0.$$

Эффективный тензор инерции в этом случае имеет вид

$$(I'_{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} I'_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & I'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где

$$I'_{xx} = I'_{yy} = I' = \sum_{\tau} m_{\tau} z_{\tau}^{(e)} z_{\tau}^{(e)} + 2 \sum_{\tau} z_{\tau}^{(e)} \sum_{j,k} T_{jk} B_{\tau(z)}^k q^j.$$

Доказать справедливость (9) можно, исходя из выражения  $I'_{\alpha\beta}$  в (8) и основываясь на следующих фактах.

а. Каждый из векторов  $B_{\tau}^k$  направлен только вдоль одной из осей. Поэтому их можно разбить на группы  $B_{\tau}^{k_x}, B_{\tau}^{k_y}, B_{\tau}^{k_z}$ , причем  $B_{\tau(\alpha)}^{k_{\beta}} = 0$  при  $\alpha \neq \beta$ .

б. Из предыдущего вытекает, что  $G^{i\alpha j\beta} = 0$ ,  $T_{i\alpha j\beta} = 0$  при  $\alpha \neq \beta$ .

в. Можно доказать, что

$$\sum_{j, k_z=1}^{N_I-1} T_{jz k_z} B_{\tau(z)}^{k_z} B_{\eta(z)}^{j_z} = m_{\tau} \delta_{\tau\eta} - m_{\tau} m_{\eta} M_I^{-1},$$

$$\sum_{j_{\alpha}, k_{\alpha}=1}^{N_I-2} T_{j_{\alpha} k_{\alpha}} B_{\tau(\alpha)}^{k_{\alpha}} B_{\eta(\alpha)}^{j_{\alpha}} = m_{\tau} \delta_{\tau\eta} - 2m_{\tau} m_{\eta} M_I^{-1} \quad \text{при } \alpha = x, y,$$

г. Имеют место равенства

$$\sum_{\tau} z_{\tau}^{(e)} B_{\tau(x)}^k = \sum_{\tau} z_{\tau}^{(e)} B_{\tau(y)}^k = 0.$$

Переход к квантовомеханическому гамильтониану в этом случае производится так же, как и в случае нелинейной I подсистемы, и мы получаем

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2} M^{-1} \sum_{\alpha} P_{\alpha'} P_{\alpha''} + \frac{1}{2} \sum_{bc} m^{bc} \sum_{\alpha} p_{ba} p_{c\alpha} + \\ & + \frac{1}{2} (I')^{-1/2} \sum_{\substack{\alpha \\ (\alpha \neq z)}} (L'_{\alpha} - L_{\alpha}^{(I)} - L_{\alpha}^{(II)}) (L'_{\alpha} - L_{\alpha}^{(I)} - L_{\alpha}^{(II)}) (I')^{-1/2} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{jk} G^{jk} (I')^{-1/2} p_j I' p_k (I')^{-1/2} + V, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$L'_{x} = p_{\theta} \sin \chi + p_{\chi} \operatorname{ctg} \theta \cos \chi, \quad L'_{y} = p_{\theta} \cos \chi - p_{\chi} \operatorname{ctg} \theta \sin \chi, \quad L'_{z} - L_{z}^{(I)} - L_{z}^{(II)} = 0,$$

$I'$  — см. (9), а остальные величины см. (8).

Отметим, что если считать, что II подсистема состоит только из электронов, то (10) совпадает с гамильтонианом из [7].

В заключение отметим некоторые характерные черты полученных гамильтонианов частично нормальных молекул (как с нелинейной, так и с линейной I подсистемой).

1. Эффективные моменты инерции зависят от координат только I подсистемы независимо от относительной величины масс частиц в подсистемах.

2. Потенциальная энергия молекулы не зависит от расстояния между центрами масс всей молекулы и I подсистемы.

3. Кинетическая энергия II подсистемы в подвижных осях  $xuz$  содержит недиагональные члены, порядок величины которых зависит от состава II подсистемы. Если она состоит лишь из электронов, то влияние недиагональных членов может быть учтено в низших порядках теории возмущений, аналогично исследованиям в [3]. Если в нее входят мюоны, то может потребоваться учет более высоких порядков теории возмущений (при этом может оказаться удобной методика, изложенная в [8]). Если же в состав II подсистемы входят ядра, совершающие большие движения, то может потребоваться сугубо индивидуальный подход к решению задачи с переходом к специально подобранным обобщенным координатам для II подсистемы (как это, например, делается в [9] для трехатомных молекул).

### Литература

- [1] А. А. Киселев. *J. Phys.*, *B3*, 904, 1970.
- [2] А. Н. Петелин, А. А. Киселев. *Вест. ЛГУ*, № 16, 24, 1970.
- [3] А. Е. Болонкин, Ю. С. Макушкин. *Опт. и спектр.*, *32*, 264, 1972.
- [4] Е. Вильсон, Дж. Дешюс. П. Кросс. *Теория колебательных спектров молекул*. ИЛ, М., 1960.
- [5] С. Ескарт. *Phys. Rev.*, *47*, 552, 1935.
- [6] В. Л. С Crawford. W. H. Fletcher. *J. Chem. Phys.*, *19*, 141, 1951.
- [7] В. J. Dalton. *J. Chem. Phys.*, *44*, 4406, 1966.
- [8] А. Я. Цауне. *Изв. вузов, физика*, № 3, 74, 1971; № 3, 72, 1972.
- [9] M. de Celles, B. T. Darling. *J. Molec. Spectr.*, *29*, 66, 1969.

Поступило в Редакцию 5 июля 1972 г.

---