

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВНЕШНЕГО ВРАЩЕНИЯ И ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ЗАДАЧЕ ТРЕХ ТЕЛ

Ю. И. Поляков

На примере задачи трех тел показано, что вращение системы как целого определяется выбором трех функций внутренних координат системы и что этот выбор может быть сделан произвольно. В частности, определение внешнего вращения как вращения мгновенных осей инерции некорректно для молекул высокой симметрии; такое определение может привести к неправильному выводу об аномально большой колебательно-вращательной связи у таких молекул. На примере вычисления производных тензора инерции по нормальным координатам для трехатомной молекулы типа X_3 показана неточность стандартного определения колебательно-вращательного гамильтониана путем квантования классической энергии с использованием линейной связи между декартовыми компонентами колебательных смещений и нормальными координатами.

Как известно, хотя невозможно точно разделить внутренние (от которых зависит потенциальная энергия) и внешние (описывающие движение системы как целого) координаты в гамильтониане системы N тел, но приближенно такое разделение выполняют в задачах о малых колебаниях молекул [1]. Внешними координатами являются координаты центра масс системы и три угла Эйлера относительно внешних, не связанных с молекулой осей. Эти углы можно определить по-разному. Для иллюстрации неоднозначности рассмотрим систему, изображенную на рис. 1. Для ответа на вопрос, какой внешний поворот совершает система при переходе из положения 12 в положение 12 (в плоскости рисунка), необходимо с помощью угла γ определить вращающуюся ось OX ; угол γ зависит, вообще говоря, от внутренних координат r_1 , r_2 и φ . Искомый поворот равен

$$\delta\psi = \chi_1 + \gamma(r_1, r_2, \varphi) - \chi_1 - \gamma(r_1, r_2, \varphi), \quad (1)$$

где r_i ($i=1, 2$) и φ — соответственно длины Oi и угол между $O1$ и $O2$, χ_1 — угол между неподвижной осью Ox и $O1$, γ — угол между OX и $O1$. Для определения внешнего вращения в плоскости необходим один угол как функция внутренних координат. В общем случае положение вращающихся осей относительно мгновенной конфигурации определяется тремя функциями, $\gamma_a(q)$, где q — совокупность внутренних координат. Иногда при построении колебательно-вращательного гамильтониана внешнее вращение определяют как вращение мгновенных осей инерции молекулы [2, 3]. При этом, как показано в [3], связь вращений с колебаниями для четырехатомных молекул высокой симметрии оказывается столь большой, что говорить о колебании и вращении по отдельности нельзя. Заметим, что для равновесных конфигураций таких молекул положение осей инерции не определено. Поэтому функции $\gamma_a(q)$ имеют особенность в «точке» $q=q_0$, соответствующей равновесной конфигурации. Это может привести к тому, что гамильтониан молекулы также будет иметь особенность, из-за которой обычная процедура разложения в ряд по смещениям [4] будет некорректной. В настоящей работе эти соображения иллюстрируются на примере системы из трех частиц. Показано, как

обойти отмеченную трудность, когда равновесная конфигурация молекулы — правильный треугольник.

1. Прежде всего отделим движение центра масс. Для этого удобно перейти к векторам Якоби. Выбор их неоднозначен, и эту неоднозначность можно использовать. Кратко рассмотрим этот вопрос в общем виде. Пусть $\mathbf{x}'_n$ — радиус-вектор n -й частицы с массой m_n ($n=1, 2, \dots, N$, число частиц); положим $\mathbf{x}_n = \sqrt{m_n} \mathbf{x}'_n$. Введем N -мерное евклидово пространство с ортонормированным базисом f_n и будем считать декарто-

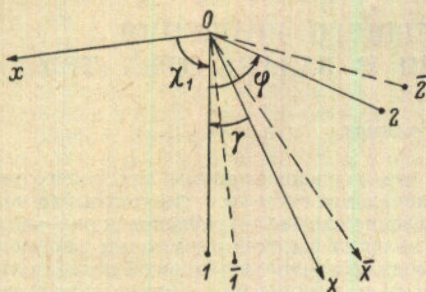


Рис. 1.

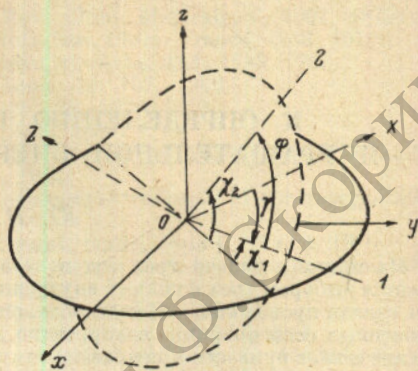


Рис. 2.

компоненты x_n^α ($\alpha=1, 2, 3$) векторов $\mathbf{x}_n$ компонентами векторов $\mathbf{x}^\alpha$ в этом базисе

$$x^\alpha = x_n^\alpha f_n$$

(суммирование по дважды повторяющимся индексам). Рассмотрим выражение

$$f'_n = A_{ni} f_i,$$

где A — ортогональная матрица. В новом базисе x^α имеет компоненты

$$r_n^\alpha = A_{ni} x_i^\alpha.$$

Положим $A_{N1} = \sqrt{\frac{m_N}{M}}$, $M = m_1 + m_2 + \dots + m_N$, тогда $\mathbf{r}_N = \sqrt{M} \mathbf{R}$, где $\mathbf{R}$ — радиус центра масс. Базисные векторы f'_i с $i=1, 2, \dots, N$ произвольны с точностью до $(N-1)$ -мерного вращения вокруг выбранного f'_N . Все векторы $\mathbf{r}_i$ относительные, т. е. не зависят от трансляции системы как целого: действительно, при такой трансляции $\delta x^\alpha = \delta t^\alpha \sqrt{M} f'_N$, т. е. что $\delta r_i^\alpha = (f'_i, f'_N) = 0$. И наоборот, каждый относительный вектор $\mathbf{y} = B'_n \mathbf{x}'_n \equiv B_n \mathbf{x}_n$ можно представить в виде

$$\mathbf{y} = B_i \mathbf{r}_i, \quad B_i = A_{in} B_n.$$

Операторы кинетической энергии и углового момента и тензор инерции выражаются через $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{R}_i$ соответственно формулами

$$T = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial R_c^2} \right),$$

$$\mathbf{M} = -i \mathbf{r}_k \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_k} - i \mathbf{R}_c \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_c},$$

$$I_{\alpha\beta} = r_i^2 \delta_{\alpha\beta} - r_i^\alpha r_i^\beta + M (R_c^2 \delta_{\alpha\beta} - R_c^\alpha R_c^\beta).$$

Пусть элементы $\bar{A}_{in}$ определяют частное положение векторов и пусть матрица a описывает $(N-1)$ -поворот. Тогда

$$r_i^\alpha = a_{ij} \bar{A}_{jn} x_n^\alpha = a_{ij} \bar{r}_j^\alpha,$$

где r — частный выбор векторов Якоби. В интересующем нас случае $N=3$ матрица a имеет вид

$$a = \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \beta \\ -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Угол β можно выбрать, например, так, чтобы в равновесной конфигурации (ниже отмечаемой индексом 0) $r_1^0 = r_2^0$ или $r_1^0 r_2^0 = 0$. Для равнос- стороннего треугольника оба эти условия выполняются при любом β .

2. После отделения координат центра масс остается система двух тел, описываемая гамильтонианом

$$H = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + V(r_1, r_2, \varphi),$$

где $r_i = |\mathbf{r}_i|$, φ — угол между $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. Следующим шагом является определение внешнего вращения, не меняющего потенциальную энергию. Обозначим $\mathbf{i}$ единичный вектор в направлении $\mathbf{r}_i$ и введем единичный вектор $\mathbf{3}$, перпендикулярный к $\mathbf{i}$ ($i=1, 2$), так, чтобы тройка векторов $\mathbf{a}$ ($\mathbf{a}=1, 2, 3$) составляла правый репер (рис. 2). Рассмотрим совокупность бесконечно малых поворотов векторов $\mathbf{1}$ и $\mathbf{2}$, задаваемых углами $\delta\theta_1$ и $\delta\theta_2$ и построим из них изменение $\delta\varphi$ угла φ (внутреннее вращение) и угол $\delta\phi$ внешнего поворота трехгранника $\{\mathbf{a}\}$ как целого. Очевидно,

$$\delta\varphi = \mathbf{3}(\delta\theta_2 - \delta\theta_1) = \varepsilon_i \mathbf{3} \delta\theta_i, \quad (4)$$

где $\varepsilon_1 = -1$, $\varepsilon_2 = +1$. Скалярное произведение векторов $\mathbf{x}$ и $\mathbf{y}$ обозначим $\mathbf{x}\mathbf{y}$, в то время как $\mathbf{x}\mathbf{y}$ — линейный оператор, действующий на $\mathbf{z}$, согласно $\mathbf{x}\mathbf{y}\mathbf{z} = (\mathbf{y}\mathbf{z})\mathbf{x}$. Вектор внешнего поворота можно записать в виде

$$\delta\phi = \hat{\mu}_i \delta\theta_i, \quad (5)$$

где $\hat{\mu}_i$ — линейные операторы, зависящие от внутренних координат. По смыслу $\delta\phi$ они должны удовлетворять условиям

$$\hat{\mu}_1 + \hat{\mu}_2 = 1, \quad \hat{\mu}_i \mathbf{i} = 0 \quad (6)$$

(здесь нет суммирования по i !). Кроме того, положим

$$\hat{\mathbf{j}}(\hat{\mu}_i \mathbf{3}) = 0. \quad (7)$$

Согласно (6) и (7),

$$\hat{\mu}_i = \hat{\Pi}_i' + \mathbf{3} \mu_i \mathbf{3}, \quad \mu_1 + \mu_2 = 1, \quad (8)$$

где $i \neq i'$, μ_i — скалярные функции внутренних координат, а векторы $\mathbf{1}'$, $\mathbf{2}'$, $\mathbf{3}' = \{\mathbf{a}'\}$ представляют трехмерный базис, дуальный [5] к базису $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$, $\mathbf{3} = \{\mathbf{a}\}$ (т. е. $\mathbf{a}'\mathbf{b} = \delta_{ab}$, $\mathbf{a}'\mathbf{a} = 1$). Таким образом, внешний поворот определен с точностью до одной произвольной функции μ_1 . Это связано с условием (7). Можно показать, что это условие фиксирует вращающийся репер так, что один из его векторов совпадает с $\mathbf{3}$. Обозначим $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$, $\mathbf{Z} = \{\mathbf{A}\}$ единичные векторы вращающихся осей, и пусть $\mathbf{Z} = \mathbf{3}$. Найдём связь между функцией $\mu \equiv \mu_1$ и ориентацией осей $\mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$ в плоскости молекулы. Выберем в пространстве неподвижные оси $Oxyz$ и пусть χ_i — углы между линией узлов (по которой пересекаются плоскости Oxy и молекулы) и направлениями $\mathbf{i}$ (рис. 2). Вводя γ -угол между $\mathbf{X}$ и $\mathbf{1}$ и рассматривая вращение $\delta\theta_i = d\chi_i \mathbf{3}$, получаем, пользуясь (1), (5) и (8),

$$\mu \equiv \mu_1 = 1 + \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}. \quad (9)$$

Матрица Λ , связывающая векторы $\mathbf{i}$ и $\mathbf{u} = \mathbf{X}$, $\mathbf{Y}$, согласно

$$\mathbf{i} = \Lambda_{iu} \mathbf{u}, \quad (10)$$

следующим образом выражается через φ и γ (рис. 1):

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma \\ \cos(\varphi + \gamma) & \sin(\varphi + \gamma) \end{pmatrix}. \quad (10')$$

3. Итак, мы установили соответствие между $\{\partial\Theta_i\}$ и $\{d\varphi, \partial\phi\}$. Сравним соответствующие формы изменения волновой функции системы Ψ . Пусть I_i — оператор углового момента частицы i , $\pi = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}$, $\mathbf{M}$ — оператор полного углового момента системы. Тогда, с одной стороны,

$$\partial\Psi = i(\vec{\partial\Theta}_j \vec{I}_j) \Psi,$$

а с другой — можно написать $\partial\Psi$ в виде

$$\partial\Psi = i(d\varphi\pi + \partial\vec{\phi}\vec{M})\Psi = i\{\partial\vec{\Theta}_j[\vec{3}\varepsilon_j\pi + (\vec{j}'\vec{j} + \vec{3}\mu_j\vec{3})\vec{M}]\}\Psi,$$

согласно (4), (5) и (8). Сравнивая эти выражения, получаем

$$I_i = 3\varepsilon_i\pi + (\vec{i}'\vec{i} + \vec{3}\mu_i\vec{3})\vec{M} \quad (11)$$

или

$$a\vec{I}_i = I_{ia} = \delta_{a3}(\varepsilon_i\pi + \mu_i M_3) + \delta_{ai} M_{\vec{i}}, \quad (11')$$

где I_{ia} и M_a — проекции операторов угловых моментов на вектор a ($a=1, 2, 3$). Суммируя (11) по i , получаем

$$\mathbf{M} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2,$$

как и должно быть. Составляя коммутационные соотношения для I_{ia} и подставляя в них (11'), получаем обычные коммутационные соотношения для M_a -проекций полного углового момента на движущиеся оси [6], а также соотношения

$$[\pi, M_3] = 0, [\pi, M_j] = i(-\mu + \delta_{1j})(\vec{j} \times \vec{3})\vec{M}.$$

Переходя с помощью матрицы Λ из (10') от M_j к M_a -проекциям на оси, совершающие внешнее вращение, и используя (9), находим

$$[\pi, M_a] = 0,$$

как и должно быть.

Заметим также, что при растяжении δr_i векторов r_i также происходит внешний поворот, он равен

$$\partial\phi = -3 \frac{\partial\gamma}{\partial r_i} \delta r_i.$$

Это приводит к тому, что при переходе от I_i к $\mathbf{M}$ и π изменяются также операторы $p_k = -i \frac{\partial}{\partial r_k}$. Рассматривая соответствующее δr_i изменение волновой функции, получаем, как и выше,

$$p_i \rightarrow p_i - \frac{\partial\gamma}{\partial r_i} M_3.$$

4. С помощью (11') и (*) можно выразить кинетическую энергию через операторы внутреннего и внешнего движений

$$T = \frac{1}{2} \left(p_i^2 + \sum_i \frac{l_i^2}{r_i^2} \right) = \frac{1}{2} p_i^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) (\pi^2 - i \operatorname{ctg} \varphi \pi) + \hat{T}, \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \hat{T} = & \frac{1}{2 \sin^2 \varphi} \sum_i \frac{M_i^2}{r_i^2} + \frac{1}{2} \left(\{\pi, F\}_+ - i F \operatorname{ctg} \varphi - \left\{ p_i, \frac{\partial\gamma}{\partial r_i} \right\}_+ \right) M_z + \\ & + \frac{1}{2} \left[\sum_i \frac{l_i^2}{r_i^2} + \left(\frac{\partial\gamma}{\partial r_i} \right)^2 \right] M_z^2, \quad F \equiv \sum_i \frac{\varepsilon_i l_i}{r_i^2}, \end{aligned} \quad (12')$$

где $\{x, y\}_+ = xy + yx$ и подразумевается, что мы перешли от Ψ к $\Psi' = \Psi/r_1 r_2$. Введем тензор инерции I , при этом достаточно ограничиться его плоскими компонентами, так как

$$I_{3a} = 0, \quad I_{33} \equiv I_z = \operatorname{Sp}(I_{ne}) \equiv \operatorname{Sp} I.$$

Эти компоненты выражаются через элементы матрицы Λ из (10), согласно

$$I_{uv} = \sum_i r_i^2 (\delta_{uv} - \Lambda_{iu} \Lambda_{iv}). \quad (13)$$

Из них можно составить два инварианта, не зависящих от угла γ ,

$$\det I = r_1^2 r_2^2 \sin^2 \varphi, \quad \text{Sp } I = r_1^2 r_2^2.$$

С помощью этих соотношений первый член в (12') можно написать в виде

$$\frac{1}{2 \sin^2 \varphi} \sum_i \frac{M_i^2}{r_i^2} = \frac{1}{2 \det I} (\text{Sp } I \cdot M_u^2 - I_{uv} M_u M_v). \quad (14)$$

Если оси u направлены вдоль главных осей инерции, то угол γ определяется условием $I_{XY} = 0$, откуда с помощью (9) находим

$$\mu = \frac{r_1^2 (r_1^2 + r_2^2 \cos 2\varphi)}{r_1^4 + 2r_1^2 r_2^2 \cos 2\varphi + r_2^4}, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial r_i} = -\frac{\varepsilon_i}{r_i} \frac{r_1^2 r_2^2 \sin 2\varphi}{r_1^4 + 2r_1^2 r_2^2 \cos 2\varphi + r_2^4}. \quad (15)$$

Эти выражения имеют существенную особенность в точке $r_1 = r_2$, $\varphi = \pi/2$, отвечающей конфигурации в виде правильного треугольника. Такую же особенность имеет выражение (12') для кинетической энергии. Природа этой особенности ясна: если внешнее вращение описывается осями инерции, то для равновесной конфигурации эти оси, а следовательно, и само внешнее вращение теряют смысл. Отсюда, в частности, следует, что разложение в ряд по отклонениям конфигурации от правильной лишено смысла при таком определении внешнего вращения. Подставляя выражения (15) в (12'), получаем

$$\begin{aligned} \tilde{T} = & \frac{1}{2} \sum_{u=X,Y} \frac{M_u^2}{I_u} + \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2) \left(\left(\pi - \frac{i}{2} \text{ctg } \varphi \right), \frac{2 \sin^2 \varphi}{r_1^4 + 2r_1^2 r_2^2 \cos 2\varphi + r_2^4} \right)_+ + \\ & + \varepsilon_i \left(p_i, \frac{1}{r_i} \frac{r_1^2 r_2^2 \sin 2\varphi}{r_1^4 + 2r_1^2 r_2^2 \cos 2\varphi + r_2^4} \right)_+ M_Z + \frac{r_1^2 + r_2^2}{2(r_1^4 + 2r_1^2 r_2^2 \cos 2\varphi + r_2^4)} M_Z^2. \end{aligned} \quad (16)$$

Это выражение не имеет смысла для правильного треугольника, для несимметричной же конфигурации коэффициент при M_Z^2 не совпадает с $1/2 I_Z$.

5. Оператор (12) можно представить в другой форме, пригодной также и для правильного треугольника. Например, пользуясь произволом в выборе γ , можно положить

$$\frac{\partial \gamma}{\partial r_i} = 0, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = -\mu_2 = -\frac{(r_2^0)^2}{(r_1^0)^2 + (r_2^0)^2} \equiv -u_2^0 = \text{const} \left(u_k \equiv \frac{r_k^2}{r_1^2 + r_2^2} \right). \quad (17)$$

Тогда, полагая $r_1^0 = r_2^0$ [за счет выбора β в (3)], имеем $F = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_2^2} - \frac{1}{r_1^2} \right)$, и оператор $\tilde{T}$, согласно (12') и (14), принимает вид

$$\begin{aligned} \tilde{T} = & \frac{1}{2 \det I} (\text{Sp } I M_u^2 - I_{uv} M_u M_v) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_2^2} - \frac{1}{r_1^2} \right) \left(\pi - \frac{i}{2} \text{ctg } \varphi \right) M_Z + \\ & + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} \right) M_Z^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Согласно (10) и (13), выбору γ в виде (17) отвечает следующая матрица компонент тензора инерции:

$$I = \begin{vmatrix} (r_1^2 + r_2^2) \sin^2 \frac{1}{2} \varphi, & \frac{1}{2} (r_1^2 - r_2^2) \sin \varphi \\ \frac{1}{2} (r_1^2 - r_2^2) \sin \varphi, & (r_1^2 + r_2^2) \cos^2 \frac{1}{2} \varphi \end{vmatrix}. \quad (19)$$

Уравнения (18) и (19) определяют колебательно-вращательную энергию в форме, пригодной для любой равновесной конфигурации. При этом для $\tilde{T}^0$, вращательной энергии равновесной конфигурации, справедливо выражение

$$\tilde{T}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{M_x^2}{I_x^0} + \frac{M_y^2}{I_y^0} + \frac{M_z^2}{I_z^0} \right). \quad (20)$$

6. Стандартная процедура построения колебательно-вращательного гамильтониана заключается в переходе во вращающуюся систему отсчета, определяемую условиями Экарта [1]. Для трехатомной молекулы получаем таким путем, используя векторы $\mathbf{r}_i$,

$$2T = \eta^{1/4} [p_a \eta^{-1/2} p_a + (I^{-1})_{uv} \eta^{-1/2} M_u M_v + (M_z - m_z)(I_z + \Delta)^{-1} \eta^{-1/2} (M_z - m_z)] \eta^{1/4}, \quad (21)$$

где

$$\eta = [(I_z + \Delta) \det I]^{-1},$$

$p_a = -i \frac{\partial}{\partial q_a}$ — импульс, сопряженный координате q_a ,

$$q_1 = r_1 - r_1^0, \quad q_2 = r_2 - r_2^0, \quad q_3 = r_1^0 r_2^0 [(r_1^0)^2 + (r_2^0)^2]^{-1/2} (\varphi - \varphi^0),$$

$$m_3 = \frac{1}{r_1^0} (p_1 q_3 - p_3 q_1) + \frac{1}{r_2^0} (p_2 q_3 - p_3 q_2),$$

$$\Delta = - \left(\frac{q_1}{r_1^0} - \frac{q_2}{r_2^0} \right)^2 - (\varphi - \varphi^0)^2.$$

Если воспользоваться упрощениями, указанными в работе [7], то (21) можно привести к виду

$$2T = p_a^2 + (I^{-1})_{uv} M_u M_v + (M_z - m_z) \frac{1}{I_z + \Delta} (M_z - m_z) - \frac{1}{8} \left(\frac{1}{I_x} + \frac{1}{I_y} + \frac{1}{I_z + \Delta} \right). \quad (22)$$

7. В заключение рассмотрим подробнее условия Экарта. Для системы осей с началом в центре масс они имеют вид

$$\mathbf{r}_i^0 \times \mathbf{r}_i = 0.$$

Запишем их через внутренние координаты. Используя (10) и (10') получаем

$$r_1^0 r_1 \sin(\gamma - \gamma^0) + r_2^0 r_2 \sin(\varphi + \gamma - \varphi^0 - \gamma^0) = 0. \quad (23)$$

Отсюда ($\delta\gamma = \gamma - \gamma^0$)

$$\text{ctg } \delta\gamma = - \frac{r_1 + r_2 \cos \delta\varphi}{r_2 \sin \delta\varphi} \quad (24)$$

[по-прежнему полагаем — за счет выбора β в (3) — $r_1^0 = r_2^0$]. Равновесное значение γ^0 может быть выбрано произвольно. Согласно (24) и (12'),

$$\begin{aligned} \tilde{T} = & \frac{1}{2 \det I} (\text{Sp } I M_u^2 - I_{uv} M_u M_v) + \\ & + \left[\left(\frac{r_1}{r_2} - \frac{r_2}{r_1} \right) \left\{ \pi - \frac{i}{2} \text{ctg } \varphi, \frac{\cos \delta\varphi}{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos \delta\varphi + r_2^2} \right\}_+ + \right. \\ & + \sum_i \varepsilon_i \sin \delta\varphi \left\{ p_i, \frac{r_1 r_2}{r_i (r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos \delta\varphi + r_2^2)} \right\}_+ \Big] M_z + \\ & + \frac{1}{r_1^2 + 2r_1 r_2 \cos \delta\varphi + r_2^2} M_z^2. \end{aligned} \quad (25)$$

Выбирая γ^0 так, чтобы для равновесной конфигурации $\mathbf{u}$ совпадал с осями инерции, находим, что справедливо соотношение (20). Компоненты

энер- ненты тензора инерции I_{uv} должны определяться, согласно (13), (10) и
 При (24) (с $r_1^0 = r_2^0$).

равед- В связи с величинами I_{uv} отметим одно обстоятельство, касающееся
 также условий Экарта. При получении классического гамильтониана
 необходимо выразить компоненты векторов $\rho_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^0$ во вращающейся
 (20) системе отсчета через изменения внутренних переменных. Условия Эк-
 карта линейны по ρ_i ; соответственно с их помощью нетрудно от ρ_i
 перейти к трем независимым переменным, являющимся линейными
 комбинациями компонент ρ_i^α . В первом порядке такими комбинациями
 являются изменения внутренних координат. Поэтому при получении
 колебательно-вращательного гамильтониана с помощью условий Экарта
 пользуются соотношениями вида

$$\rho_i = L_{ia} q_a,$$

(21) где L_{ia} — постоянные векторы (в нашем случае $L_{i1} = \delta_{i1} \mathbf{1}$, $L_{i2} = \delta_{i2} \mathbf{2}$,
 $L_{i3} = \frac{r_1^0 r_2^0}{[(r_1^0)^2 + (r_2^0)^2]^{1/2}} \frac{\mathbf{e}_i}{r_i^0}$, где $\mathbf{e}_i$ — единичный вектор, перпендикулярный
 к $\mathbf{i}$). Так как эти соотношения правильны только в первом порядке, то,
 подставляя их в выражения для компонент тензора инерции

$$I_{uv} = (r_i^0 + \rho_i)^2 \delta_{uv} - (r_{iu}^0 + \rho_i^u) (\rho_{iv}^0 + \rho_i^v), \quad (26)$$

мы получим неправильные значения уже для вторых производных вели-
 чин I_{uv} по нормальным координатам (являющимся линейными комбина-
 циями q_a). Проиллюстрируем сказанное примером. Рассмотрим молекулу
 с равновесной конфигурацией в виде правильного треугольника со сто-
 (21) роной l и массами m . Нормальные колебания такой молекулы относятся
 к типам симметрии A и E группы C_{3v} . Типу E отвечает двукратно вы-
 рожденная частота ω_E и нормальные координаты Q_1 и Q_2 , которые можно
 записать в виде

$$(22) \quad Q_1 = \sqrt{\frac{m}{3}} (\delta l_1 - \delta l_2), \quad Q_2 = \frac{\sqrt{m}}{3} (\delta l_1 + \delta l_2 - 2\delta l_3),$$

где δl_a ($a = 1, 2, 3$) — изменения длин связей. Выражая δl_a через δr_i и
 $\delta \varphi$ с помощью (2) (где в роли $\mathbf{u}$ выступают векторы длин связей), не-
 трудно получить

$$(10^0) \quad Q_1 = \frac{l \sqrt{m}}{2} \delta \varphi. \quad (27)$$

(23) С помощью условий Экарта находим ¹

$$(24) \quad \rho_i = \frac{l \sqrt{m}}{2 \sqrt{2}} \mathbf{e}_i \delta \varphi + \dots = \frac{\mathbf{e}_i}{\sqrt{2}} Q_1 + \dots$$

эское Подставляя это в (26) и выбирая $\gamma^0 = 0$, так что $e_1^X = 0$, $e_1^Y = 1$, $e_2^X =$
 $= 1$, $e_2^Y = 0$ (напомним, что $\mathbf{e}_i$ — единичные векторы, направленные на-
 ружу из треугольника векторов $\mathbf{i}$ перпендикулярно к ним), получаем

$$\frac{\partial^2 I_{XX}}{\partial Q_1^2} = \frac{\partial^2 I_{YY}}{\partial Q_1^2} = 1.$$

С другой стороны, пользуясь для вычисления I_{uv} точными соотноше-
 ниями (13), (10) и (24), находим

$$(25) \quad \left(\frac{\partial^2 I_{XX}}{\partial Q_1^2} \right)_0 = -1, \quad \left(\frac{\partial^2 I_{YY}}{\partial Q_1^2} \right)_0 = 1,$$

адали 1 Эту же связь можно получить из (10) и (24).
 омпон

что согласуется с тем, что $I_{xx} + I_{yy} = r_1^2 + r_2^2$, согласно (27), не зависит от Q_1 .

В заключение выражаю искреннюю благодарность за полезные обсуждения В. Л. Покровскому и Б. В. Петухову.

Литература

- [1] Е. Вильсон, Д. Дешюс, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [2] M. de Celles, B. T. Darling. Molec. Spectr., 29, 66, 1969.
- [3] А. С. Давыдов, Г. Ф. Филиппов. Вращательная энергия системы взаимодействующих частиц. Проблемы теоретической физики (сб., посвященный Н. Н. Боголюбову в связи с его 60-летием). Изд. «Наука», М., 1969.
- [4] M. Goldsmith, G. Amat, H. N. Nielsen. J. Chem. Phys., 24, 1178, 1956.
- [5] Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике для научных сотрудников и инженеров. Изд. «Наука», М., 1968.
- [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., 1963.
- [7] I. K. G. Watson. Molec. Phys., 15, 479, 1968.

Поступило в Редакцию 17 ноября 1970 г.