

## ОПЕРАТОР КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

А. Е. Болонкин и Ю. С. Макушкин

Получено колебательно-вращательное уравнение Шредингера  $N$ -атомной молекулы с учетом взаимодействия орбитального движения электронов с вращением молекулы как целого во втором порядке теории возмущения. При этом принимается во внимание смещение центра масс ядер из центра масс молекулы, как в кинетической энергии  $T$  так и в потенциальной  $V$ . Возникающие добавки в электронной энергии порядка  $m/M$ , а в колебательной и вращательной энергиях —  $(m/M)^2$ .  $M$  — средняя масса ядер,  $m$  — масса электронов. Обсуждаются добавки к колебательному угловому моменту за счет комбинации электронно-ядерного взаимодействия со смещением центра масс молекулы из центра масс ядер, а также добавки за счет этого взаимодействия к матричным элементам обратного тензора инерции.

Появившиеся в последнее время работы (см., например [1], в которой центры спектральных линий определяются с точностью  $0.001 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствуют о возросшей точности эксперимента в колебательно-вращательных спектрах молекул и ставят на повестку дня детальный анализ вида колебательно-вращательного уравнения Шредингера с учетом различных внутримолекулярных взаимодействий, в частности электронно-ядерного взаимодействия.

Подобная задача рассматривалась многими авторами (см., например, [5]) и наиболее детально изучена для двухатомных молекул [2]. Однако некоторые моменты требуют возвращения к этой теме. Так, в работе [5] пренебрегается различием между центром масс молекулы и центром масс ядер и отмечается, что это равносильно отбрасыванию в кинетической энергии членов порядка  $m/M$  по отношению к колебательной и вращательной энергиям ( $m$  — масса электрона,  $M$  — средняя масса ядер). Если это верно, то для легких молекул, таких как  $\text{H}_2\text{O}$ , отбрасываемые члены для вращательных уровней с  $j \geq 10$  могут достигать величины порядка  $(0.1 \div 1.0) \text{ см}^{-1}$  и должны учитываться.

В работе [2] авторы для двухатомной молекулы учитывают смещение центра масс молекулы из центра масс ядер в кинетической энергии. Однако при этом без дополнительных оценок заменяют угловой момент системы ядер полным угловым моментом молекулы.

В настоящей работе гамильтониан молекулы получен с учетом смещения центра масс молекулы из центра масс ядер, которое задается вектором  $\mathbf{A}$  (его значение будет приведено ниже). Рассматривая  $\mathbf{A}$  как малый параметр, представляем полный гамильтониан  $H$  в виде  $H^0 + H(\mathbf{A})$ , причем за счет вектора  $\mathbf{A}$  получаем вклады как в кинетическую, так и в потенциальную энергии. Считая далее, что электронные функции  $\varphi_n(R_e)$  образуют полную систему функций, диагонализируем матрицу оператора  $H$  в базе  $\varphi_n(R_e)$ , где  $R_e$  — некоторые фиксированные значения между ядерных расстояний, например, межъядерные расстояния, соответствующие положению равновесия в основном электронном состоянии. Тогда диагональные матричные элементы будут эффективными операторами колебательно-вращательной энергии молекулы.

Классическое выражение для кинетической энергии системы, состоящей из  $N$  ядер и  $n$  электронов записывается в виде [5]

$$2T = \sum_i M_i (\dot{\mathbf{A}} + \dot{\mathbf{R}}_i)^2 + m \sum_j \dot{\mathbf{r}}_j^2 + \sum_i M_i (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A} + \mathbf{R}_i)_i^2 (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A} + \mathbf{R}_i) + \\ + m \sum_j (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_j) + 2\boldsymbol{\omega} \sum_i M_i (\mathbf{A} + \mathbf{R}_i \times \dot{\mathbf{A}} + \dot{\mathbf{R}}_i) + 2\boldsymbol{\omega} \sum_j m (\mathbf{r}_j \times \dot{\mathbf{r}}_j). \quad (1)$$

В выражении (1) опущен член, соответствующий поступательному движению молекулы как целого;  $\boldsymbol{\omega}$  — вектор угловой скорости системы осей, жестко связанной с молекулой;  $\mathbf{A} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i$  — радиус-вектор центра масс ядер, отсчитываемый от центра масс молекулы;  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го ядра в системе координат, связанной с центром масс молекулы;  $\mathbf{R}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го ядра в системе, связанной с центром масс ядер;  $\mathbf{r}_j$  — радиус-вектор  $j$ -го электрона в системе координат, связанной с центром масс молекулы. Условимся в дальнейшем приписывать индекс  $i$  ядерным координатам, а индекс  $j$  — электронным. При  $A \rightarrow 0$  выражение (1) сводится к формуле (II. 5) работы [5].

Подвижную систему отсчета вводим условиями, подобными условиям Экарта [3]

$$\sum_i M_i \mathbf{r}_i + m \sum_j \mathbf{r}_j = 0, \quad (2)$$

$$\sum_i M_i [\mathbf{R}_{i0} \times d\mathbf{R}_i] = 0, \quad (3)$$

где  $\mathbf{R}_{i0}$  — равновесное значение  $\mathbf{R}_i$ . Условие (3) означает требование равенства нулю колебательного углового момента ядер относительно центра масс системы ядер. Движущуюся систему отсчета помещаем в центр масс молекулы [условие (2)] и ориентируем так, чтобы ее оси были параллельны главным осям инерции системы ядер в положении равновесия. Колебания ядер считаем малыми.

Подставляя (2) и (3) в (1) и переходя к координатному обозначению, получим

$$2T = \sum_i \sum_\alpha M_i \dot{\alpha}_i^2 + m \sum_{j,j'} \sum_\alpha (\delta_{jj'} + K) \dot{\alpha}_j \dot{\alpha}_{j'} + \sum_\alpha I_{\alpha\alpha} \omega_\alpha^2 - \\ - \sum_{\alpha,\beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2 \sum_\alpha \Omega_\alpha \omega_\alpha, \quad (4)$$

где учтено, что  $\mathbf{A}$  в соответствии с (2) равно

$$\mathbf{A} = -K \sum_j \mathbf{r}_j, \quad K = \frac{m}{MN}, \quad I_{\alpha\alpha} = \sum_i M_i (\beta_i^2 + \gamma_i^2) + m \sum_{j,j'} (\delta_{jj'} + K) (\beta_j \beta_{j'} + \gamma_j \gamma_{j'}),$$

$$I_{\alpha\beta} = \sum_i M_i \alpha_i \beta_i + m \sum_{j,j'} (\delta_{jj'} + K) (\alpha_j \beta_{j'}),$$

$$\Omega_\alpha = -\sum_i M_i (\beta_i \gamma_i - \beta_i \gamma_i) - m \sum_{j,j'} (\delta_{jj'} + K) (\beta_j \gamma_{j'} - \beta_j \gamma_{j'}),$$

$\delta_{jj'}$  — символ Кронекера,  $(\alpha, \beta, \gamma)$  перебегают значения  $(x, y, z)$ .

В выражении (4) в отличие от [5] появляются корреляционные члены в электронной и колебательно-вращательной энергиях, стремящиеся к нулю при  $K \rightarrow 0$  ( $A \rightarrow 0$ ).

Переходя от лагранжевой формы  $T$  к гамильтоновой и используя метод Подольского [4], получим оператор энергии молекулы

$$H = \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha,\beta} (P_\alpha - \Pi_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (P_\beta - \Pi_\beta) \mu^{1/4} + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_s p_{s\alpha} \mu^{-1/2} p_{s\alpha} \mu^{1/4} + \\ + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{j,j'} C_{jj'} p_{\alpha j} \mu^{-1/2} p_{\alpha j'} \mu^{1/4} + V(R, A, r), \quad (5)$$

где  $P_\alpha$  — проекция оператора полного углового момента молекулы на  $\Pi_\alpha = p_\alpha + \pi_\alpha$ ,  $p_\alpha$  и  $\pi_\alpha$  — проекции полного внутреннего колебательного и электронного моментов соответственно

$$\pi_\alpha = \sum_j (\beta_j p_{\gamma_j} - \gamma_j p_{\beta_j}), \quad p_\alpha = - \sum_s \Lambda_s^{(\alpha)} p_s, \quad p_{\beta_j} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta_j}, \quad p_s = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_s},$$

$Q_s$  — нормальная координата,

$$\mu = \|I_{\alpha\beta}\|^{-1}, \quad \mu = \det \mu,$$

$$I_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\alpha}^{(0)} + KI_{\alpha\alpha}^{\text{кор. эл.}}, \quad (6)$$

$$I_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^{(0)} + KI_{\alpha\beta}^{\text{кор. эл.}}, \quad (7)$$

$$I_{\alpha\alpha}^{(0)} = \sum_i (\beta_i^2 + \gamma_i^2) - \sum_s (\Lambda_s^{(\alpha)})^2,$$

$$I_{\alpha\beta}^{(0)} = \sum_i \alpha_i \beta_i + \sum_s \Lambda_s^{(\alpha)} \Lambda_s^{(\beta)},$$

$$I_{\alpha\alpha}^{\text{кор. эл.}} = \sum_{j, j'} (\beta_j \beta_{j'} + \gamma_j \gamma_{j'}), \quad I_{\alpha\beta}^{\text{кор. эл.}} = \sum_{j, j'} \alpha_j \beta_{j'},$$

$$\Lambda_s^{(\alpha)} = \sum_i \sum_{s'} (l_{is}^{(\beta)} l_{is'}^{(\gamma)} - l_{is}^{(\gamma)} l_{is'}^{(\beta)}) Q_{s'}.$$

Разлагая  $\mu$  в ряд по  $K$  с точностью до линейных членов, получим

$$\mu = (I^{(0)})^{-1} - K (I^{(0)})^{-1} I^{\text{кор. эл.}} (I^{(0)})^{-1},$$

следовательно,

$$\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}^{(0)} - K \sum_{\gamma, \delta} \mu_{\alpha\gamma}^{(0)} I_{\gamma\delta}^{\text{кор. эл.}} \mu_{\delta\beta}^{(0)}, \quad (8)$$

$$\mu_{\alpha\alpha}^{(0)} = |I_{\beta\beta}^{(0)} I_{\gamma\gamma}^{(0)} - (I_{\beta\gamma}^{(0)})^2| / \Delta,$$

$$\mu_{\alpha\beta}^{(0)} = \mu_{\beta\alpha}^{(0)} = (I_{\gamma\gamma}^{(0)} I_{\alpha\beta}^{(0)} - I_{\alpha\gamma}^{(0)} I_{\gamma\beta}^{(0)}) / \Delta,$$

$$\Delta = \det I^{(0)}. \quad C_{jj'} = \left( \delta_{jj'} - \frac{K}{1 + Kn} \right),$$

$V(R, A, r)$  — потенциальная функция, вид которой будет рассмотрен ниже. В выражениях (5)–(8) внутренние координаты для удобства выражены в массово взвешенных координатах.

Учитывая, что в массово взвешенных координатах

$$\frac{X_i}{X_j} \sim \left( \frac{m}{M} \right)^{1/2},$$

где  $X_i$  и  $X_j$  — средние значения координат ядер и электронов, из формул (6)–(8) сразу получаем, что поправка за счет смещения центра масс ядер в  $\mu_{\alpha\beta}$ , а значит, и во вращательную энергию порядка  $(m/M)^2$ . Наличие множителя  $\mu$  не меняет оценок. Поскольку относительный порядок поправок в колебательной энергии также определяется поправками в  $\mu_{\alpha\beta}$  и  $\mu$ , то эти поправки  $\sim (m/M)^2$ . В электронной энергии поправки пропорциональны  $K$ , следовательно, электронные уровни могут испытывать сдвиг порядка вращательной энергии. Таким образом, мы получаем вклад в кинетическую энергию по отношению к энергии колебаний и вращения порядка  $(m/M)^2$ , а не  $(m/M)$ , как утверждается в работе [5].

Чтобы представить  $H$  в виде  $H^0 + H(A)$ , разложим также и потенциальную функцию в ряд по  $A$ , ограничиваясь членами порядка  $A^2$ . Кроме того, выделим в потенциальной функции часть, соответствующую некоторому фиксированному значению  $R_i = R_{ie}$ . В этом случае уравнение Шредингера нулевого приближения разделяется и электронные волновые функции  $\varphi_n(R_e)$  образуют полную систему. Выбор  $R_{ie}$  определяется условиями задачи, например, если исследуется колебательно-вращатель-

ный гамильтониан основного электронного состояния, то в качестве  $R_{ie}$  удобно взять равновесное значение  $R_i = R_{i0}$ .

Итак,

$$V(R, A, r) = \sum_{j, j'} \frac{e^2}{|r_j - r_{j'}|} - \sum_{i, j} \frac{z_i e^2}{|R_{i0} - r_j|} + \Delta V(R, A, r), \quad (9)$$

$$\Delta V(R, A, r) = \Delta V_{vv} + \Delta V_{ev} + \Delta V_{eA} + \Delta V_{Ae} + \Delta V_{AA},$$

$$\Delta V_{vv} = \sum_{i, i'} \frac{Z_i Z_{i'} e^2}{|R_i - R_{i'}|},$$

$$\Delta V_{ev} = - \sum_{i, j} \left( \frac{1}{|R_i - r_j|} - \frac{1}{|R_{i0} - r_j|} \right) Z_i e^2,$$

$$\Delta V_{Ae} = - \sum_{i, j} \frac{A r_j}{|R_i - r_j|^3} e^2 Z_i,$$

$$\Delta V_{eA} = \sum_{i, j} \frac{A R_i}{|R_i - r_j|^3} e^2 Z_i,$$

$$\Delta V_{AA} = - \sum_{i, j} \frac{A^2}{|R_i - r_j|^3} e^2 Z_i + \frac{3}{2} \sum_{i, j} \frac{(A \cdot (R_i - r_j))^2}{|R_i - r_j|^5} e^2 Z_i.$$

Далее, диагоналируем матрицу полного оператора  $H$  в базе волновых функций  $\varphi_e(r, R_0)$  этого оператора. Диагонализацию выполняем по теории возмущений. Строго говоря, в общем случае члены  $\Delta V_{ev}$  и  $\Delta V_{vv}$  потенциальной функции могут привести к расходящимся рядам. Однако здесь мы рассмотрим такую окрестность точки  $R_0$ , где  $\left| \frac{\Delta V_{ev}}{E_e - E_{e'}} \right| < 1$  и  $\frac{\Delta V_{vv}}{|E_e - E_{e'}|} < 1$ . Это можно сделать, если  $R_0$  описывает равновесное положение ядер.

Считая, что известны собственные значения и собственные функции электронного оператора

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{j, j'} C_{jj'} p_{\alpha j} \mu^{-1/2} p_{\alpha j'} \mu^{-1/4} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \mu^{1/4} \pi_{\alpha} \mu_{\alpha \beta} \mu^{-1/2} \pi_{\beta} \mu^{1/4} + \\ & + \sum_{j, j'} \frac{e^2}{|r_j - r_{j'}|} - \sum_{i, j} \frac{e^2}{|R_{i0} - r_j|} Z_i, \end{aligned} \quad (10)$$

во втором приближении теории возмущений для эффективного ядерного гамильтониана получим формулу

$$\begin{aligned} H_{\alpha} &= \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_s p_s \mu^{-1/2} p_s \mu^{1/4} + \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha, \beta} (P_{\alpha} - p_{\alpha}) M_{\alpha \beta} \mu^{-1/2} (P_{\beta} - p_{\beta}) \mu^{1/4} - \\ & - \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha} [(P_{\alpha} - p_{\alpha}) \xi_{\alpha} \mu^{-1/2} + \mu^{-1/2} \xi_{\alpha} (P_{\alpha} - p_{\alpha})] \mu^{1/4} + \\ & + \langle e | \Delta V | e \rangle + \sum_{e'} \frac{\langle e | \Delta V | e' \rangle \langle e' | \Delta V | e \rangle}{E_e - E_{e'}} + C, \end{aligned}$$

где

$$M_{\alpha \beta} = \mu_{\alpha \beta} + 2 \sum_{\gamma, \delta} \mu_{\alpha \gamma} \mu_{\delta \beta} \sum_{e'} \frac{\langle e | \pi_{\gamma} | e' \rangle \langle e' | \pi_{\delta} | e \rangle}{E_e - E_{e'}},$$

$$\xi_{\alpha} = \sum_{\beta} \mu_{\alpha \beta} \left( \langle e | \pi_{\beta} | e \rangle + 2 \sum_{e'} \frac{\langle e | \pi_{\beta} | e' \rangle \langle e' | \Delta V | e \rangle}{E_e - E_{e'}} \right),$$

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{2} \mu^{1/4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \left[ (p_{\alpha} \mu_{\alpha \beta} (p_{\gamma} \mu_{\gamma \delta} \mu^{-1/2})) - \frac{1}{2} (p_{\alpha} \mu_{\alpha \beta} \mu^{-1/2}) \mu^{1/2} (p_{\gamma} \mu_{\gamma \delta} \mu^{-1/2}) \right] \times \\ & \times \mu^{1/4} \sum_{e'} \frac{\langle e | \pi_{\beta} | e' \rangle \langle e' | \pi_{\delta} | e \rangle}{E_e - E_{e'}}. \end{aligned}$$

В выражении для  $C$  в круглые скобки заключен результат действия оператора на последующие функции. Если использовать для оценок различных членов в (11) параметр  $x=(m/M)^{1/4}$  [6], то оказывается, что  $C$  порядка  $x^8$  по отношению к колебательной энергии и в дальнейшем мы не будем его учитывать. Кроме того, в формуле (11) опущены члены порядка  $x^9$  и выше по отношению к электронной энергии.

Оператор  $H_{\alpha}$  соответствует оператору (II. 37в) работы [5]. Отличие состоит в том, что в первом приближении в  $H_{\alpha}$  присутствуют члены, обусловленные вектором  $A$ . Кроме того, здесь учитывается второе приближение теории возмущений. О характере поправок к потенциальной энергии по сравнению с [5] можно судить на основании теоремы Фейнмана [8]. Например, поправки к  $(\partial^2 E(R)/\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta})_{R=R_0}$  имеют вид

$$\int \psi_e^*(R_0, r) \frac{\partial^2 (\Delta V_{Ae} + \Delta V_{Ae} + \Delta V_{AA})}{\partial R_{\alpha} \partial R_{\beta}} \Big|_{R=R_0} \psi_e(R_0, r) d\tau_e + \\ + \int \frac{\partial \psi_e^*(R, r)}{\partial R_{\alpha}} \Big|_{R=R_0} \frac{\partial (\Delta V_{Ae} + \Delta V_{Ae} + \Delta V_{AA})}{\partial R_{\beta}} \Big|_{R=R_0} \psi_e(R_0, r) d\tau_e$$

Эти поправки определяют изменение основных частот  $\omega_k$  молекулы за счет конечности масс ядер. Здесь  $\psi_e(R, r)$  — электронная функция, зависящая от  $R$  как от параметра.

Добавка в  $M_{\alpha\beta}$  получается исключительно за счет второго порядка теории возмущения и обычно [7] обсуждается в связи с  $\Lambda$ -удвоением в двухатомных молекулах. Эта добавка определяет изменение структуры вращательного оператора в зависимости от электронного состояния. Из факта проявления  $\Lambda$ -удвоения в спектрах двухатомных молекул можно сделать предположение о заметном вкладе этого члена в энергию. Особенно существенным может быть вклад для легких молекул таких как  $H_2O$ .

Коэффициент  $\zeta_{\alpha}$  обуславливает влияние связи электронного и ядерного движений на вид оператора колебательно-вращательного взаимодействия. В сравнении с соответствующей величиной работы [5]  $\zeta_{\alpha} = \zeta_{\alpha}^{(1)} + \zeta_{\alpha}^{(2)}$  включает поправку второго приближения теории возмущений  $\zeta_{\alpha}^{(2)}$ , в которой проявляется смещение центра масс молекулы из центра масс ядер. Для некоторых групп симметрии (например,  $C_{3v}$ )  $\zeta_{\alpha}^{(1)} = 0$ , тогда как  $\zeta_{\alpha}^{(2)} \neq 0$  за счет указанного выше смещения.

В заключение подчеркнем выводы работы.

1. Учет смещения центра масс молекулы из центра масс ядер приводит к поправкам в колебательной и вращательной энергиях порядка  $(m/M)^2$ , а в электронной —  $(m/M)$ .

2. Для молекул некоторых групп симметрии поправки первого порядка к колебательному угловому моменту за счет взаимодействия ядер и электронов равны нулю и возникают во втором приближении только за счет конечности масс ядер.

#### Литература

- [1] P. E. Fraley, K. N. Rao. J. Molec. Spectr., 29, 348, 1969.
- [2] R. M. Herman, A. Asgharian. J. Molec. Spectr., 19, 305, 1966.
- [3] C. Eckart. Phys. Rev., 47, 552, 1935.
- [4] B. Podolsky. Phys. Rev., 32, 812, 1928.
- [5] H. H. Nielsen. Rev. Mod. Phys., 23, 90, 1951.
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer. Ann. Phys., 84, 457, 1927.
- [7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. гл. XI. ГИФМЛ, М., 1963.
- [8] R. R. Feynman. Phys. Rev., 56, 340, 1939.

Поступило в Редакцию 30 ноября 1970 г.