УДК 539.194.01

ОПЕРАТОР ЭНЕРГИИ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛУЖЕСТКОГО ВОЛЧКА

В. Н. Брюханов и *Ю. С. Макушкин*

Теория возмущений применяется для получения гамильтониана полужесткого волчка. Получены рекуррентные соотношения между постоянными центробежного искажения различных порядков. Анализируется сходимость гамильтониана для состояний с фиксированным значением вращательного квантового числа J.

Одним из наиболее достоверных источников сведений о свойствах молекул является колебательно-вращательный спектр (КВС). Теория КВС молекул развивается с начала 30-х годов и к настоящему времени ей посвящено несколько сотен работ. Основными с точки зрения общей теории являются работы Нильсена [1-3] и Амата и др. [4-8]. В отечественной литературе теории КВС посвящены работы Ельяшевича [9] и Алиева и Алексаняна [10-15]. Основным методом, с помощью которого ведется рассмотрение КВС, является метод контактных преобразований (КП). Суть метода состоит в последовательном преобразовании колебательно-вращательного оператора энергии к виду $\tilde{H}$, такому, что $[\tilde{H}, H_V^0]=0$ с точностью до членов более высокого порядка малости; здесь H_V^0 — оператор энергии гармонического осциллятора. Метод КП является очень мощным инструментом для исследования КВС, однако в целом ряде прикладных задач (например, задач атмосферной оптики), где на первый план выходит полуэмпирический расчет спектров молекул оказывается полезной обычная теория возмущений Рэлея—Шредингера. Впервые для исследования КВС она была применена Ельяшевичем [9].

В данной работе теория возмущений применяется для диагонализации колебательно-вращательного гамильтониана по колебательным квантовым числам. Если пользоваться готовыми формулами обычной теории возмущений, то уже в третьем приближении возникают затруднения, связанные с неопределенностью порядка матричных элементов. Однако в процессе выписывания формул теории возмущений удается однозначно определить, в каком порядке матричные элементы расположены друг за другом. В работе найден общий вид гамильтониана эффективного полужесткого волчка в произвольном приближении теории возмущений, получены рекуррентные соотношения между постоянными центробежного искажения различных порядков, проведены примерные оценки вкладов различных приближений.

Колебательно-вращательный гамильтониан молекул может быть записан в виде [4]

$$H = H_V + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}P_\alpha P_\beta - \frac{1}{2}\sum_\alpha g_\alpha P_\alpha, \tag{1}$$

где

$$H_V = \frac{1}{2}\mu^{1/4}\left(p_\alpha \mu_{\alpha\beta}\mu^{-1/2}\left(p_\beta \mu^{1/4}\right)\right) + \frac{1}{2}\sum_{s\sigma}\left\{p_{s\sigma}^2 + \mu^{1/4}\left(p_{s\sigma}\mu^{-1/2}\left(p_{s\sigma}\mu^{1/4}\right)\right)\right\}$$

гамильтониан ангармонических колебаний системы ядер, P_α — оператор проекции полного углового момента на ось α молекулярной координатной системы; $\mu_{\alpha\beta}$ — компоненты обратного тензора инерции, зависящие от нормальных координат; $\mu = \det|\mu_{\alpha\beta}|$;

$$g_\alpha = \sum_\beta (\mu_{\alpha\beta} p_\beta + p_\beta \mu_{\alpha\beta}), \quad p_\beta = \sum_{s\sigma,\, s'\sigma'} \zeta^\beta_{s\sigma,\, s'\sigma'} q_{s\sigma} p_{s'\sigma'}$$

оператор проекции колебательного углового момента на ось, $p_{s'\sigma'}$ — обобщенный импульс, сопряженный нормальной координате, $q_{s'\sigma'}$, $\zeta^\beta_{s\sigma,\, s'\sigma'}$ — постоянные Кориолиса.

Предположим, что задача

$$H_V \Psi_V = E_V \Psi_V \tag{2}$$

решена, т. е. найдены E_V и Ψ_V. Запишем матрицу оператора H в базисе функций Ψ_V и выполним диагонализацию по невырожденным колебательным числам методом возмущений. В качестве оператора нулевого приближения принимаем $H_0 = H_V$, а второй и третий члены в (1) рассматриваем, как возмущение. Полученный, таким образом, вращательный оператор $H_R^{[V]}$, параметры которого зависят от колебательных квантовых чисел, назовем оператором энергии эффективного полужесткого волчка. Во втором приближении

$$H_R^{[V]} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} (\langle V | \mu_{\alpha\beta} | V \rangle + \sigma_{\alpha\beta}) P_\alpha P_\beta - \frac{1}{2} \sum_\alpha \langle V | g_\alpha | V \rangle P_\alpha +$$

$$+ \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta - \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma} \varkappa'_{\alpha\beta\gamma} P_\alpha P_\beta P_\gamma. \tag{3}$$

Здесь приняты следующие обозначения:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum \frac{\langle V | g_\alpha | V' \rangle \langle V' | g_\beta | V \rangle}{E_V - E_{V'}}$$

поправки к вращательным постоянным;

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_{V'} \frac{\langle V | \mu_{\alpha\beta} | V' \rangle \langle V' | \mu_{\gamma\delta} | V \rangle}{E_V - E_{V'}}$$

постоянные центробежного искажения;

$$\varkappa_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{V'} \left[\frac{\langle V | \mu_{\alpha\beta} | V' \rangle \langle V' | g_\gamma | V \rangle}{E_V - E_{V'}} + \frac{\langle V | g_\alpha | V' \rangle \langle V' | \mu_{\beta\gamma} | V \rangle}{E_V - E_{V'}} \right].$$

Будем считать пока, что рассматриваемые колебательные состояния невырождены. Случай с вырожденными колебаниями, как и в методе КП, требует специального рассмотрения. Тогда вторая сумма отлична от нуля только в случае молекул, для которых g_α и P_α преобразуются по полносимметричному представлению. Далее, так как оператор g_γ является чисто мнимым (заметим, что он эрмитов), то последнее слагаемое можно переписать, образовав коммутаторы $[P_\alpha P_\beta P_\gamma,\ P_\gamma P_\beta P_\alpha]$, и затем объединить с главным членом.

Коэффициенты $\varkappa_{\alpha\beta\gamma} = \sum_{V'} \langle V | \mu_{\alpha\beta} | V' \rangle \langle V' | g_\gamma | V \rangle\, 1/(E_V - E_{V'})$, тогда дадут вклад к вращательным постоянным. Учитывая вышесказанное, перепишем $H_R^{[V]}$ в виде

$$H_R^{[V]} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta} P_\alpha P_\beta + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\alpha P_\beta P_\gamma P_\delta, \tag{4}$$

где

$$B_{\alpha\beta} = \langle V | \mu_{\alpha\beta} | V \rangle + \sigma_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \sum_\gamma (\varkappa_{\alpha\beta\gamma} e_{\delta\gamma\beta} + \varkappa_{\alpha\beta\gamma} e_{\delta\gamma\alpha}),$$

$e_{\delta\gamma\beta}$ — компоненты единичного тензора третьего ранга. Здесь и далее мы считаем P_α безразмерными операторами, постоянную Планка h вносим в коэффициенты. Для поправки третьего приближения имеем

$$H_{R}^{3[V]} = \sum_{n=3}^{6} \sum_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} \Theta^{(3)}_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} P_{\alpha_1} P_{\alpha_2} \ldots P_{\alpha n} \quad (\alpha_1 \ldots \alpha_n = x,\ y,\ z). \tag{5}$$

В формуле (5) приняты следующие обозначения

$$\Theta^{(3)}_{\alpha_1\alpha_2 \ldots \alpha_n} = \langle V \mid B_k R B_l B_m \mid V \rangle - \langle V \mid B_k R B_l \mid V \rangle \langle V \mid B_m \mid V \rangle, \tag{6}$$

где

$$k,\ l,\ m = 1,\ 2; \quad k + l + m = n; \quad B_1 = g_\alpha, \quad B_2 = \mu_{\alpha_i \alpha_j};$$

номера α_i расставляются в правой части (6) соответственно порядку номеров в левой части. Например, коэффициенты при P^0 имеют вид

$$\Theta^{(3)}_{\alpha_1\alpha_2 \ldots \alpha_6} = \langle V \mid \mu_{\alpha_1\alpha_2} R \mu_{\alpha_3\alpha_4} R \mu_{\alpha_5\alpha_6} \mid V \rangle - \langle V \mid \mu_{\alpha_1\alpha_2} R \mu_{\alpha_3\alpha_4} \mid V \rangle \langle V \mid \mu_{\alpha_5\alpha_6} \mid V \rangle. \tag{7}$$

Для рассматриваемых колебательных состояний для $m = 1$ в (6) второе слагаемое обращается в нуль, кроме того, члены с нечетным n в (5) могут быть, как и в случае второго приближения с помощью коммутационных соотношений сведены к членам с четными $n' < n$.

Поправка четвертого приближения (как и предыдущие) находится простым выписыванием формул теории возмущений и равна

$$H_{R}^{4[V]} = \sum_{n=4}^{8} \sum_{\alpha_1\alpha_2 \ldots \alpha_n} \Theta^{(4)}_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} P_{\alpha_1} P_{\alpha_2} \ldots P_{\alpha_n}, \tag{8}$$

где

$$\begin{aligned} \Theta^{(4)}_{\alpha_1 \ldots \alpha_n} = {} & \langle V \mid B_i R B_k R B_l R B_m \mid V \rangle - \langle V \mid B_i R^2 B_l R B_m \mid V \rangle \langle V \mid B_R \mid V \rangle - \\ & - \langle V \mid B_i R B_k R^2 B_m \mid V \rangle \langle V \mid B_l \mid V \rangle - \langle V \mid B_i R^2 B_m \mid V \rangle \langle V \mid B_k R B_l \mid V \rangle + \\ & + \langle V \mid B_i R^3 B_m \mid V \rangle \langle V \mid B_k \mid V \rangle \langle V \mid B_l \mid V \rangle. \end{aligned} \tag{9}$$

Снова $i,\ k,\ l,\ m = 1,\ 2$; $i + k + l + m = n$; $B_1 = g_\alpha$, $B_2 = \mu_{pq}$ и нумерация величин B в правой части (9) осуществляется в соответствии с порядком в левой части. Например, коэффициент центробежного искажения $\Theta^{(4)}_{\alpha_1 \ldots \alpha_8}$ равен

$$\begin{aligned} \Theta^{(4)}_{\alpha_1 \ldots \alpha_8} = {} & \langle V \mid \mu_{\alpha_1\alpha_2} R \mu_{\alpha_3\alpha_4} R \mu_{\alpha_5\alpha_6} R \mu_{\alpha_7\alpha_8} \mid V \rangle - \langle V \mid \mu_{\alpha_1\alpha_2} R^2 \mu_{\alpha_5\alpha_6} R \mu_{\alpha_7\alpha_8} \mid V \rangle \langle V \mid \mu_{\alpha_3\alpha_4} \mid V \rangle - \\ & - \langle V \mid \mu_{\alpha_1\alpha_2} R \mu_{\alpha_3\alpha_4} R^2 \mu_{\alpha_7\alpha_8} \mid V \rangle \langle V \mid \mu_{\alpha_5\alpha_6} \mid V \rangle - \langle V \mid \mu_{\alpha_1\alpha_2} R^2 \mu_{\alpha_7\alpha_8} \mid V \rangle \langle V \mid \mu_{\alpha_3\alpha_4} R \mu_{\alpha_5\alpha_6} \mid V \rangle + \\ & + \langle V \mid \mu_{\alpha_1\alpha_2} R^3 \mu_{\alpha_7\alpha_8} \mid V \rangle \langle V \mid \mu_{\alpha_3\alpha_4} \mid V \rangle \langle V \mid \mu_{\alpha_5\alpha_6} \mid V \rangle. \end{aligned} \tag{10}$$

Как и прежде, при расчете по формуле (9) следует учитывать, что для рассматриваемых колебательных состояний $\langle V \mid B_1 \mid V \rangle = 0$. Далее, с помощью соотношений коммутации члены с нечетным n в выражении (8) сводятся к виду, включающему только четные $n' < n$, при этом используются свойства антисимметрии коэффициентов $\Theta^{(4)}_{\alpha_1 \ldots \alpha_{2k+1}}$.

Применяя далее теорию возмущений в рекуррентной форме, получим следующее соотношение между постоянными центробежного искажения:

$$\Theta^{(l)} = \langle V \mid B t^{(l-1)} \mid V \rangle, \tag{11}$$

где

$$\langle V' \mid t^{(l)} \mid V \rangle = \langle V' \mid R \mid V \rangle \left[\langle V' \mid B t^{(l-1)} \mid V'' \rangle - \sum_{s=1}^{l-1} \Theta^{(s)} \langle V' \mid t^{(l-s)} \mid V \rangle \right],$$

$$B = g_\alpha \text{ или } \mu_{\alpha\beta}.$$

Отметим, что в $\sum\limits_{s}$ набор индексов $\alpha_1 \ldots \alpha_n$, которыми снабжаются Θ^l, должен осуществляться различными допустимыми комбинациями, так $\Theta^s_{\alpha_1 \ldots \alpha_m}$ может иметь индексы с $s \leqslant m \leqslant 2s$, остальные $n - m$ индексов приходятся на t^{l-s}, формулы (11) могут быть использованы для анализа зависимости Θ^l от свойств симметрии молекулы.

Обратимся теперь к вопросу о сходимости ряда

$$\sum_{n=1}^{\infty} H_R^{n[V]} = H_R^{[V]}. \tag{12}$$

Для этого заметим, что $[W, P^2] = 0$ и операторы $H_R^{[V]}$ и весь ряд $H_R^{[V]}$ можно рассматривать в конечномерном пространстве размерности $2J + 1$. В этом случае при исследовании сходимости ряда (12) можно заменить оператор $\langle V \mid W \mid V' \rangle$ нормой $\| W \|$, которую мы определим (в соответствии с обычными правилами) как $\mu (V+1)^{1/2} J (J+1)$, $\mu = \max\limits_{i,\,\alpha\beta} \mu^i_{\alpha\beta}$.

Размерность μ в обратных сантиметрах. Абсолютная сходимость ряда (12), согласно обычным оценкам теории возмущений, определяется соотношением

$$\frac{1}{2} \frac{\mu}{\omega_{\min}} (V+1)^{1/2} J (J+1) < 1$$

или, если ограничиться случаем колебательных состояний с $V \sim 1$,

$$\frac{\mu}{\sqrt{2} w_{\min}} J (J+1) < 1. \tag{13}$$

Оценка (13) существенно зависит от типа молекулы и от значений J. Для легких молекул, например, сходимость (12), согласно (13), резко ухудшается с ростом J. Условие (13) может быть переписано в виде $(\mu_0/\sqrt{2} w_{\min}) \times$ $\times (\mu/\mu_0) J (J+1) < 1$, $\mu_0 = \max\limits_{\alpha} \mu^0_{\alpha\alpha}$.

Отсюда следует, что кроме характерного для каждой молекулы отношения вращательной постоянной к частоте колебаний, принимаемого, согласно оценкам Борна—Оппенгеймера, равным $\varkappa^2$, где $\varkappa$ — параметр Б—О, условие сходимости зависит от μ/μ_0 — отношения последующего члена к предыдущему в разложении $\mu_{\sigma\beta}$ по нормальным координатам. Параметр $\varkappa$ для легких молекул типа H_2O (как нетрудно посчитать) оказывается $\sim 10^{-1}$. Такой же порядок [9] имеет обычно и отношение μ/μ_0. Таким образом, приближенно условие (13) можно заменить неравенством

$$\varkappa^3 J (J+1) < 1, \text{ или } J (J+1) < \frac{1}{\varkappa^3}. \tag{14}$$

Для более тяжелых молекул проблема сходимости ряда (12) не является такой острой, поэтому здесь мы ограничимся анализом (13) для легких молекул. Для такого типа молекул условие (14) выполняется для $J < 30$, но даже эта верхняя граница при конкретных расчетах оказывается сомнительной, так, например, численные оценки [16] для молекулы H_2O показывают, что условие (13) становится сомнительным уже для $J \approx 20$ и требуется более тонкое исследование сходимости ряда $H_R^{[V]}$. Для простоты ограничимся в $H_R^{[V]}$ членами с максимальным (равным $2n$) числом степеней P_α, считая, что все рассуждения могут быть легко перенесены и на другие члены. Заменим ряд (12) мажорирующим рядом (заменяем $< V|W|V' >$ на $\| < V|W|V' > \|$)

$$\frac{\mu\mu}{\omega} f^2 + \frac{\mu\mu\mu_1}{\omega^2} f^3 + \frac{\mu\mu\mu\mu}{\omega^3} f^4 + \frac{\mu\mu\mu\mu\mu_1}{\omega^4} f^5 + \ldots, \tag{15}$$

где $\mu_1 = \max\limits_{ik\alpha\beta} \mu^{ik}_{\alpha\beta}$, $f = J (J+1)$.

Слагаемые (15) дают порядки главных вкладов в члены ряда (11). В приближениях с нечетным номером появляется μ_1, отношение нечетного приближения к предыдущему четному равно μ_1/wf, а четного приближения к предыдущему нечетному $\mu^2 f/\mu_1 w$. Таким образом, можно ожидать перераспределения вкладов между соседними приближениями с ростом J. В ряде (15) можно рассматривать независимо два ряда

$$\left.\begin{aligned} &\mu\mu f^2\left(1+\frac{\mu\mu}{\omega^2}f^2+\ldots\right),\\ &\frac{\mu\mu\mu_1}{\omega^2}f^3\left(1+\frac{\mu\mu}{\omega^3}f^2+\ldots\right) \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

с одинаковым характером сходимости. Из анализа общих формул для постоянных центробежного искажения следует, что в каждом ряде (16) начиная со второго члена величины μ одинаковыми быть не могут, так как такие члены обращаются в нуль. Соответственно этому при более точных оценках нельзя брать одинаковыми все ω. Последнее обстоятельство улучшает сходимость ряда в конкретных расчетах, приближая границу сходимости по J к условию (14). Тот факт, что ряд (11) закономерный, видимо, не улучшает дела, так как можно организовать из него приближенно знакопостоянный ряд (объединив соседние члены), сходимость которого определяется прежними условиями. Улучшение оценок сходимости может быть связано с более точным определением нормы поправок различных приближений.

Из формул для постоянных центробежного искажения можно получить, например, следующее соотношение. Для приближения с четным номером N главный вклад в постоянные центробежного искажения с числом индексов $2N$ может быть вычислен по формуле (в разложении $\mu_{\alpha\beta}$ по нормальным координатам оставляем только линейный член)

$$\Theta^{(N)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{2N}}=\sum_{k_1k_2\ldots k_N}\mu^{k_1}_{\alpha_1\alpha_2}\mu^{k_2}_{\alpha_3\alpha_4}\ldots\mu^{N}_{\alpha_{2N-1}\alpha_{2N}}(w_{k_1}w_{k_2}\ldots w_{k_{N-1}})^{-1}\times$$
$$\times\sum_{\delta_1\ldots\delta_{N-1}=0}^{1}(-1)^{\Delta}\prod_{i-1}^{N-1}(V_{k_i}+\delta_i), \tag{17}$$

где $\Delta=\sum_{i=1}^{N-1}\delta_i$, $V_{k_1}=V$ и наборы $V_{(n)}$, включающие все квантовые числа должны быть все различны и не равны V — квантовым числам рассматриваемого колебательного состояния.

На основании формулы (17) можно утверждать, например, что в образовании главных членов в постоянных центробежного искажения $\Theta^{(N)}_{\alpha_1-\alpha_{2N}}$ при N четном не участвуют ангармонические и кориолисовы поправки. Для использования полученных в данной работе формул нужно уметь ориентироваться в порядках различных приближений и различных членов в поправке одного и того же приближения. Порядки могут быть, конечно, оценены только условно. Величины главных членов в различных приближениях $H_R^{[V]}$ могут быть оценены (условно) на основании разложения (15). Как уже указывалось выше, на основании численных проверок для H_2O, такие оценки в среднем довольно хорошо отражают картину распределения порядков в $H_R^{[V]}$. Более подробный анализ порядков величин различных членов в $H_R^{[V]}$ и сопоставления формул для постоянных центробежного искажения, полученных с помощью изложенной здесь схемы и по методу КП мы намерены представить в другой работе.

Литература

[1] H. H. Nielsen, W. H. Shaffer. Phys. Rev., *56*, 188, 1939.
[2] H. H. Nielsen. Phys. Rev., *60*, 794, 1941.
[3] H. H. Nielsen. Rev. Mod. Phys., *23*, 90, 1951.
[4] M. Goldsmith, G. Amat, H. H. Nielsen. J. Chem. Phys., *24*, 1178, 1956.
[5] M. Goldsmith, G. Amat, H. H. Nielsen. J. Chem. Phys., *27*, 838, 1957.
[6] G. Amat, H. H. Nielsen. J. Chem. Phys., *27*, 845, 1957.
[7] G. Amat, H. H. Nielsen. J. Chem. Phys., *29*, 665, 1958.

[8] G. Amat, H. H. Nielsen. J. Chem. Phys., *36*, 1859, 1962.
[9] М. А. Ельяшевич. Тр. ГОИ, *12*, вып. 106, 1938.
[10] М. Р. Алиев, В. Г. Алексанян. ДАН СССР, *169*, 1329, 1966.
[11] М. Р. Алиев, В. Г. Алексанян. ДАН СССР, *173*, 302, 1967.
[12] М. Р. Алиев, В. Г. Алексанян. Опт. и спектр., *24*, 388, 1968.
[13] М. Р. Алиев, В. Г. Алексанян. Опт. и спектр., *24*, 520, 702, 1968.
[14] М. Р. Алиев. Опт. и спектр., *26*, 851, 1969.
[15] М. Р. Алиев. Опт. и спектр. *31*, 568, 1971.
[16] В. Н. Брюханов, Ю. С. Макушкин. Изв. вузов, физика, 1974.

Поступило в Редакцию 21 июля 1972 г.