

УДК 530.145

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ
ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ: АСИММЕТРИЧНЫЙ ВОЛЧОК**Вэн Линь

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. О.Н. Уленев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 645924723@qq.com

**ANALYTICAL COMPUTATIONS FOR MULTI-ATOMIC MOLECULES BASED
ON PERTURBATION OPERATOR THEORY: ASYMMETRIC WAVELENGTH**Weng Lin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.N. Ulenikov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 645924723@qq.com

Abstract. *In the present study, we perform a theoretical analysis and calculation of the effective Hamiltonian of a polyatomic molecule based on the perturbation theory of quantum mechanics and find the relationships between Hamiltonian's constants and spectral constants, using asymmetric wavelength as an example.*

Введение. Современная теоретическая колебательно-вращательная спектроскопия молекул является важным источником информации о квантово-механических свойствах объектов микромира. Целью работы является разработка на основе операторной теории возмущений соотношений, позволяющих связать спектроскопические параметры молекулы типа асимметричного волчка с соответствующими параметрами внутримолекулярной потенциальной функции.

Мы можем быстро получить гамильтониан молекулы в декартовой системе координат с помощью приближения Борна-Оппенгеймера, в то время как для лучшего описания состояния молекулы нам необходимо перевести гамильтониан в декартовой системе координат во внутренние координаты молекулы в следующий вид:

$$x_{N\alpha} = R_{\alpha} + \sum_{\beta=x,y,z} K_{\alpha\beta}(\theta\phi\chi) [r_{N\beta}^0 + m_N^{-\frac{1}{2}} \sum_{\lambda=1} l_{N\beta\lambda} Q_{\lambda}]$$

где R_{α} , $\alpha = x, y, z$ – три трансляционные координаты, описывающие движение центра масс молекулы; θ, ϕ, χ – углы Эйлера и $K_{\alpha\beta}(\theta, \phi, \chi)$ – элементы ортогональной матрицы направляющих косинусов, определяющей ориентацию осей МСК (Местная Система Координат) относительно ЛСК (Локальная Система Координат); $r_{N\beta}^0$ – равновесные координаты ядер в МСК; $l_{N\beta\lambda}$ – элементы матрицы форм колебаний; Q – колебательные координаты.

Можно показать после ряда преобразований, что в результате гамильтониан молекулы принимает вид [1].

$$H = \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta}(Q) (J_{\alpha} - G_{\alpha})(J_{\beta} - G_{\beta}) + V(Q) - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}(Q), \quad (1)$$

где первое слагаемое в (1) описывает кинетическую энергию гармонического движения, второе слагаемое в (1) является энергией вращательного движения и третье слагаемое в (1) описывает внутримолекулярный потенциал.

Решить уравнение Шредингера с гамильтонианом молекулы в виде (1) оказывается невозможно. Поэтому, чтобы решить уравнение Шредингера, молекулярной спектроскопии вводится так называемый «эффективный» оператор с помощью унитарного преобразования [2], оператора (1).

$$H_{eff} = U^+ H U, \quad (2)$$

Для определения оператора (2) и соответствующего унитарного оператора U мы используем операторную теорию возмущений. Предположим, что оператор Гамильтона квантовой системы можно разбить на два слагаемых.

$$H = H_0 + h = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots, \quad (3)$$

где λ – малый параметр и H_0 есть оператор нулевого приближения, для которого задача на собственные значения решена:

$$H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle, \quad (4)$$

Тогда, используя преобразование (2) в виде:

$$H_{eff} = \exp(-i \sum_{n=1}^{\infty} g_n) (H_0 + h) \exp(+i \sum_{n=1}^{\infty} g_n), \quad (5)$$

можно показать, что эффективный оператор (5) можно представить в виде рекуррентной формулы:

$$H_{xy} = \langle x | \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} [-i \sum_{n=1}^{\infty} g_n, H_0 + h]^{(k)} | y \rangle, \quad (6)$$

где введено обозначение:

$$\begin{aligned} [A, B]^{(0)} &= B \\ [A, B]^{(1)} &= [A, B] = AB - BA; \\ [A, B]^{(2)} &= [A, [A, B]] = A^2 B - 2ABA + BA^2 \end{aligned} \quad (7)$$

Операторы $\langle \alpha | i g_n | x \rangle$ должны выполнять условия:

$$\langle \alpha | i g_n | x \rangle = \langle \alpha | \sum_{r=0}^{\infty} \frac{1}{r!} \left[-\sum_{l=1}^{\infty} i g_l, \sum_{k=1}^{\infty} H_k \right]^{(r)} + \sum_{p=2}^{\infty} \frac{1}{p!} \left[-\sum_{m=1}^{\infty} i g_m, H_0 \right]^{(p)} | x \rangle \quad (8)$$

В этом случае получаем:

$$H_{xy} = \sum_{n=0}^{\infty} H_{xy}^{(n)}, \quad (9)$$

где

$$H_{xy}^{(0)} = E_x \delta_{xy}$$

$$H_{xy}^{(1)} = h_x \equiv \langle x | h | y \rangle$$

$$H_{xy}^{(2)} = \langle x | [-i g_1, H_1] + \frac{1}{2} [-i g_1, [-i g_1, H_0]] | y \rangle$$

$$= \langle x | -i g_1 H_1 | y \rangle - \langle x | -H_1 i g_1 | y \rangle + \frac{1}{2} (\langle x | i g_1 [i g_1 H_0] | y \rangle - 2 \langle x | i g_1 [H_0 i g_1] | y \rangle + \langle x | H_0 i g_1 [i g_1] | y \rangle)$$

$$= \sum_{\alpha} \left(\frac{\langle x | H_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1 | y \rangle}{E_x - E_{\alpha}} + \frac{\langle x | H_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1 | y \rangle}{E_y - E_{\alpha}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{(E_x + E_y - 2E_{\alpha}) \langle x | H_1 | \alpha \rangle \langle \alpha | H_1 | y \rangle}{(E_x - E_{\alpha})(E_y - E_{\alpha})} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\alpha} [(E_x - E_{\alpha})^{-1} + (E_y - E_{\alpha})^{-1}] h_{\alpha\alpha} h_{\alpha\alpha} \quad (10)$$

Входящее в формулы (5)-(6) операторы имеют вид:

$$h = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \mu_{\alpha\beta} (Q) (J_{\alpha} - G_{\alpha}) (J_{\beta} - G_{\beta}) + V_{\text{потенциал}}, \quad (11)$$

операторы J – это компоненты оператора полного углового момента, заданные относительно осей молекулярной координатной системы; операторы G_{α} – это компоненты колебательного момента, которые определяются соотношения

$$G_{\alpha} = \sum_{ij} \xi_{ij}^{\alpha} Q_i P_j, \quad (12)$$

где $\xi_{ij}^{\alpha} = -\xi_{ji}^{\alpha}$ – это постоянные Кориолиса, определяемые следующим образом:

$$\xi_{ij}^{\alpha} = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_N l_{N\beta i} l_{N\gamma j},$$

величины $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ являются элементами матрицы обратных моментов инерции, зависящими от колебательных координат Q_i

$$\mu_{\alpha\beta}(Q) = I'_{\alpha\beta}{}^{-1}; \quad (13)$$

$$I'_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma\delta} I'_{\alpha\gamma} I'_{\gamma\delta} \quad (14)$$

$$I''_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^0 + \frac{1}{2} \sum_i a_i^{\alpha\beta} Q_i \quad (15)$$

$$I_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma\delta} m_N (\varepsilon_{\alpha\gamma\delta} (r_{N\gamma}^0{}^2 + r_{N\delta}^0{}^2)) \quad (16)$$

$$a_i^{\alpha\beta} = 2 \sum_{\gamma\delta\kappa} \varepsilon_{\alpha\gamma\kappa} \varepsilon_{\beta\delta\kappa} \sum_N m_N^{\frac{1}{2}} r_{N\gamma}^0 l_{N\delta i} \quad (17)$$

Тензор обратных моментов инерции $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ определяется соотношениями (10)-(14), он учитывает не жёсткость молекулы, ее искажение центробежными силами.

Величины $\mu_{\alpha\beta}(Q)$ можно разложить в ряд Тейлора около равновесного положения:

$$\mu_{\alpha\beta}(Q) = \mu_{\alpha\beta}^e + \sum_{\alpha\beta\gamma} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda} q_{\lambda} + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{\alpha\beta}^{\lambda\delta} q_{\lambda} q_{\delta} + \dots$$

В случае, если все три момента не равны $\mu_{xx}^{(e)} \neq \mu_{yy}^{(e)} \neq \mu_{zz}^{(e)}$, то молекула является асимметрическим волчком, и уровни энергии могут быть получены численно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bykov A.D., Makushkin Y.S., Ulenikov O.N. Vibrational-rotational spectroscopy of water vapor. – Novosibirsk: Nauka Publisher, Siberian Branch, 1989. – 285 с.
2. Jerrgensen, F., Pedersen, T. A projector formulation for the Van Vleck transformation. Molecular Physics. – 1974. – Vol. 27, No. 1. – P. 33-47.