

А.В. Никитин

Симметрия колебательно-вращательного оператора кинетической энергии для пятиатомных молекул с тремя и более одинаковыми атомами во внутренних неортогональных координатах

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 26.05.2006 г.

Рассмотрена симметрия колебательно-вращательной кинетической энергии в неортогональных внутренних координатах для пятиатомных молекул с тремя и более одинаковыми атомами. Использование неортогональных координат может существенно упростить одновременное описание нескольких изотопических модификаций одной и той же молекулы.

Введение

В последние годы появилось много работ, посвященных задаче нахождения квантово-механического оператора кинетической энергии во внутренних координатах для многоатомных молекул [1–5]. В работах [2, 3] из классического оператора кинетической энергии с помощью замены классических импульсов и моментов импульсов на квантово-механические операторы импульсов и моментов импульсов построен квантово-механический оператор кинетической энергии для n -атомных молекул и приведены формулы для вычисления матричных элементов. В работе [4] с помощью замены переменных (от лабораторных координат к внутренним полярным координатам и переменным, отвечающим за вращение и поступательное движение молекулы как целого) построен квантово-механический оператор кинетической энергии. В [5] в общем виде рассмотрены неортогональные члены оператора кинетической энергии для произвольной молекулы.

В данной статье приведена симметричная форма оператора кинетической энергии во внутренних неортогональных координатах для трех и более атомов. Полученная форма может существенно облегчить вычисление матричных элементов, если волновые функции представлены в симметризованном виде. Кроме того, рассмотрены симметричные свойства оператора кинетической энергии и угловых моментов при перестановках атомов. Симметрия квантово-механического оператора кинетической энергии во внутренних ортогональных координатах рассмотрена в [6].

Везде ниже внутренние координаты задаются четырьмя векторами — \mathbf{R} , \mathbf{d}_1 , \mathbf{d}_2 , \mathbf{d}_3 , каждый из которых является линейной комбинацией радиусов-векторов пятиатомной молекулы в некоторой системе координат [4]. Перестановка трех векторов — \mathbf{d}_1 , \mathbf{d}_2 , \mathbf{d}_3 , сводится к перестановке эквивалентных

атомов. В качестве внутренних координат мы используем четыре расстояния — R , d_1 , d_2 , d_3 , три угла между \mathbf{R} и \mathbf{d}_1 , \mathbf{d}_2 , \mathbf{d}_3 — соответственно g_1 , g_2 , g_3 , и два торсионных угла φ_2 , φ_3 .

Массозависимые координаты

Для исключения поступательного движения n -атомной молекулы произведем замену $3n$ лабораторных координат \mathbf{r}_i на $3(n-1)$ внутренних координат $\tilde{\mathbf{r}}_a = \sum_{i=1}^{n-1} t_{ai}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{ц.м.})$ и координаты центра масс —

$\mathbf{r}_{ц.м.} = \sum_{j=1}^n \mu_j \mathbf{r}_j$ (здесь t_{ai} зависит от масс атомов). При

этом кинетическую энергию можно записать в виде [4]:

$$T = T_{ц.м.} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_1^{n-1} F_{ab} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{r}_a \partial \tilde{r}_b}, \quad (1)$$

где

$$F_{ab} = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{\mu_i} t_{ai} t_{bi} - \left(\sum_{i=1}^{n-1} t_{ai} \right) \left(\sum_{i=1}^{n-1} t_{bi} \right).$$

Внутренние координаты называются ортогональными, если $F_{ab} = \delta_{ab} / \mu'_a$. Для симметричных молекул желательно, чтобы перестановка координат $\tilde{\mathbf{r}}_a$ соответствовала перестановке координат \mathbf{r}_i . Такой выбор приводит к симметрии коэффициентов F_{ab} . Для молекул типа AB_4 все коэффициенты F_{ab} тождественны при $a \neq b$. Для молекул типа ABC_3 можно выбрать координаты $\tilde{\mathbf{r}}$, для которых выполняется $F_{12} = F_{13} = F_{14}$ и $F_{23} = F_{24} = F_{34}$. В случае рассмотрения нескольких изотопических модификаций одной и той же молекулы использование ортогональных координат приводит к необходимости ис-

пользования для каждой изотопической модификации своих координат. Использование различных координат делает практически невозможным использование одной и той же поверхности потенциальной энергии для различных изотопических модификаций.

Альтернативный подход заключается в использовании неортогональных координат или координат, ортогональных только для одной изотопической модификации. В этом случае усложняется форма кинетической энергии, так как в ней появляются недиагональные члены типа $\frac{\partial^2}{\partial \tilde{r}_a \partial \tilde{r}_b}$, где $a \neq b$.

Симметричная форма оператора кинетической энергии во внутренних неортогональных координатах

Ниже мы используем определения и обозначения из [4, 5]. Неортогональную добавку можно представить в виде [4]:

$$nT^{add} = \frac{1}{2M} \sum_{i,j=0,i \neq j}^3 F_{ij}(\mathfrak{R} + \mathfrak{Z})_i (\mathfrak{R} + \mathfrak{Z})_j, \quad (2)$$

где

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_0 + \mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_3, \quad \mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}_0 + \mathfrak{Z}_1 + \mathfrak{Z}_2 + \mathfrak{Z}_3;$$

$$\mathfrak{R}_0 = i\hbar e_z \frac{\partial}{\partial d_0};$$

$$\mathfrak{R}_i = i\hbar [\sin(\theta_i) \cos(\varphi_i), \sin(\theta_i) \sin(\varphi_i), \cos(\theta_i)] \frac{\partial}{\partial d_i}$$

для $i = 1, 2, 3$, а $\varphi_1 = 0$;

$$\mathfrak{Z}_j = (A_j, B_j, C_j) \frac{1}{d_j} = [\mathbf{n}_j \times \mathbf{l}_j];$$

n – единичный вектор в направлении d ;

$$A_\alpha = \sin(\theta_\alpha) \sin(\varphi_\alpha) l_{\alpha z} - \cos(\theta_\alpha) l_{\alpha y};$$

$$B_\alpha = \cos(\theta_\alpha) l_{\alpha x} - \sin(\theta_\alpha) \cos(\varphi_\alpha) l_{\alpha z};$$

$$C_\alpha = -i\hbar \sin(\theta_\alpha) \frac{\partial}{\partial \theta_\alpha}; \quad A_1 = -\cos(\theta_1) l_{1y};$$

$$B_1 = -\frac{J_z - l_z}{\sin(\theta_1)}; \quad C_1 = -i\hbar \sin(\theta_1) \frac{\partial}{\partial \theta_1};$$

$$A_0 = -l_{0y}, \quad B_0 = l_{0x}, \quad C_0 = 0.$$

Момент количества движения 2-го и 3-го атомов определяется стандартным образом:

$$\hat{l}_{ix} = i\hbar \left(\sin\varphi_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \cot\theta_i \cos\varphi_i \frac{\partial}{\partial \varphi_i} \right),$$

$$\hat{l}_{iy} = i\hbar \left(-\cos\varphi_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \cot\theta_i \sin\varphi_i \frac{\partial}{\partial \varphi_i} \right),$$

$$\hat{l}_{iz} = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \right).$$

Для атома 0:

$$\mathbf{l}_0 = \mathbf{J} - \mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_1,$$

а для атома 1:

$$\hat{l}_{1x} = -\cot\theta_1 (J_z - l_z), \quad \hat{l}_{1y} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta_1}, \quad \hat{l}_{1z} = J_z - l_z.$$

Очевидно, что только \mathfrak{Z}_0 и \mathfrak{Z}_1 зависят от J . \mathfrak{R}_i включает в себя только производные по радиальным координатам, а \mathfrak{Z}_j – производные по угловым координатам и J . Форма, эквивалентная форме (2), в которой \mathfrak{R}_i и \mathfrak{Z}_j заменены явными выражениями, приведена в [5].

Правила преобразования при перестановке атомов

В табл. 1 показано, как преобразуются торсионные координаты, их производные при перестановках атомов [6, 7], операторы углового момента l и операторы приведенного углового момента \mathfrak{Z}_j .

Таблица 1

Преобразование торсионных координат, их производных и операторов углового момента при перестановках атомов

Оператор или координата	(12)l	(23)l
φ_2	φ_2	$-\varphi_3$
φ_3	$\varphi_2 - \varphi_3$	$-\varphi_2$
$\frac{\partial}{\partial \varphi_2}$	$\frac{\partial}{\partial \varphi_2} + \frac{\partial}{\partial \varphi_3} - \frac{iJ_z}{\hbar}$	$-\frac{\partial}{\partial \varphi_3}$
$\frac{\partial}{\partial \varphi_3}$	$-\frac{\partial}{\partial \varphi_3}$	$-\frac{\partial}{\partial \varphi_2}$
$\begin{pmatrix} l_{1x} \\ l_{1y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\cos(\varphi_2) & -\sin(\varphi_2) \\ -\sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{2x} \\ l_{2y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -l_{1x} \\ l_{1y} \end{pmatrix}$
l_{1z}	$-l_{2z}$	$-l_{1z}$
$\begin{pmatrix} l_{2x} \\ l_{2y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\cos(\varphi_2) & -\sin(\varphi_2) \\ -\sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{1x} \\ l_{1y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -l_{3x} \\ l_{3y} \end{pmatrix}$
l_{2z}	$l_{2z} + l_{3z} - J_z$	$-l_{3z}$
$\begin{pmatrix} l_{3x} \\ l_{3y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\cos(\varphi_2) & -\sin(\varphi_2) \\ -\sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{3x} \\ l_{3y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -l_{2x} \\ l_{2y} \end{pmatrix}$
l_{3z}	$-l_{3z}$	$-l_{2z}$
$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos(\varphi_2) & \sin(\varphi_2) \\ \sin(\varphi_2) & -\cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} A_1 \\ -B_1 \end{pmatrix}$
C_1	C_2	C_1
$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos(\varphi_2) & \sin(\varphi_2) \\ \sin(\varphi_2) & -\cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} A_3 \\ -B_3 \end{pmatrix}$
C_2	C_1	C_3
$\begin{pmatrix} A_3 \\ B_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos(\varphi_2) & \sin(\varphi_2) \\ \sin(\varphi_2) & -\cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_3 \\ B_3 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} A_2 \\ -B_2 \end{pmatrix}$
C_3	C_3	C_2
$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\cos(\varphi_2) & -\sin(\varphi_2) \\ -\sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_x \\ J_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -J_x \\ J_y \end{pmatrix}$
$-J_z$	$-J_z$	$-J_z$

Инвариантность неортогональной части кинетической энергии

Используя табл. 1, можно показать инвариантность неортогональной добавки ${}^n T^{add}$, приведенной в [5]. Гораздо проще показать инвариантность формы (2). Для этого найдем правила преобразования \mathfrak{I}_0 . Из определения $I_0 = \mathbf{J} - (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2) - \mathbf{I}_3$ следует, что он преобразуется при перестановке $(12)I$ так же, как \mathbf{J} или \mathbf{I}_1 . Следовательно, \mathfrak{I}_0 преобразуется при перестановке $(12)I$ так же, как \mathfrak{I}_3 . При перестановке $(23)I$ $I_0 = \mathbf{J} - \mathbf{I}_1 - (\mathbf{I}_2 - \mathbf{I}_3)$ преобразуется так же, как \mathbf{J} или \mathbf{I}_1 , а \mathfrak{I}_0 как \mathfrak{I}_1 . Преобразование I_0 и \mathfrak{I}_0 при перестановках атомов приведено в табл. 2.

Таблица 2

Преобразование I_0 и \mathfrak{I}_0 при перестановках атомов

Оператор	$(12)I$	$(23)I$
$\begin{pmatrix} I_{0x} \\ I_{0y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -\cos(\varphi_2) & -\sin(\varphi_2) \\ -\sin(\varphi_2) & \cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{0x} \\ I_{0y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -I_{0x} \\ I_{0y} \end{pmatrix}$
I_{0z}	$-I_{0z}$	$-I_{0z}$
$\begin{pmatrix} \mathfrak{I}_{0x} \\ \mathfrak{I}_{0y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \cos(\varphi_2) & \sin(\varphi_2) \\ \sin(\varphi_2) & -\cos(\varphi_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathfrak{I}_{0x} \\ \mathfrak{I}_{0y} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \mathfrak{I}_{0x} \\ -\mathfrak{I}_{0y} \end{pmatrix}$
\mathfrak{I}_{0z}	\mathfrak{I}_{0z}	\mathfrak{I}_{0z}

Нетрудно показать, что выражение (2) инвариантно при перестановках $(12)I$ и $(23)I$. Рассмотрим, например, угловую часть выражения (2). При перестановке $(12)I$ $\mathfrak{I}_0(\mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2) + \mathfrak{I}_3$ и $(\mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2)\mathfrak{I}_3 + \mathfrak{I}_1\mathfrak{I}_2$ не меняются, а при перестановке $(23)I$ не меняются $\mathfrak{I}_0(\mathfrak{I}_1 + (\mathfrak{I}_2 + \mathfrak{I}_3))$ и $\mathfrak{I}_1(\mathfrak{I}_2 + \mathfrak{I}_3) + \mathfrak{I}_2\mathfrak{I}_3$. Следовательно, угловая часть выражения (2) инвариантна. Аналогично инвариантно $\mathfrak{R}_0(\mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2 + \mathfrak{I}_3)$ и $\mathfrak{R}_0\mathfrak{I}_0$, так как только компонента \mathfrak{R}_{0z} отлична от нуля. С учетом того, что $\mathfrak{R}_1, \mathfrak{R}_2, \mathfrak{R}_3$ преобразуются соответственно как $\mathfrak{I}_1, \mathfrak{I}_2, \mathfrak{I}_3$, очевидна инвариантность $(\mathfrak{R}_1 + \mathfrak{R}_2 + \mathfrak{R}_3)(\mathfrak{I}_1 + \mathfrak{I}_2 + \mathfrak{I}_3)$.

A.V. Nikitin. Symmetry of the kinetic energy rovibrational operator for pentatomic molecules with three and more identical atoms in internal nonorthogonal coordinates.

Symmetry of the kinetic energy rovibrational operator for pentatomic molecules with three and more identical atoms in internal nonorthogonal coordinates is considered. The use of nonorthogonal coordinates can significantly simplify a simultaneous description of several isotopic modifications of a molecule.

Заключение

Основная сложность использования неортогональных координат заключается в сложной кинетической части. Найденные выше правила преобразования могут упростить программирование матричных элементов, если используются симметризованные волновые функции. Например, используя соотношения типа $\mathfrak{I}_0\mathfrak{I}_1 = (12)^*\mathfrak{I}_0\mathfrak{I}_2$ и тот факт, что матричные элементы не меняются при одновременном повороте волновых функций и оператора, можно упростить вычисление части членов кинетической энергии.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-05-22001а и 06-05-65010а.

1. *Tennyson J., Sutcliffe B.T.* The ab initio calculations of the vibration-rotation spectrum of triatomic systems in the close-coupling approach with KCN and H₂Ne as examples // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 77. P. 4061–4072.
2. *Gatti F., Iung Ch., Menou M., Justum Y., Nauts A., Chapuisat X.* Vector parametrization of the N-atom problem in quantum mechanics. I. Jacobi vectors // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. N 23. P. 8804–8820.
3. *Gatti F., Iung Ch., Menou M., Justum Y., Nauts A., Chapuisat X.* Vector parametrization of the N-atom problem in quantum mechanics. II. Coupled-angular-momentum spectral representations for four-atom systems // *J. Chem. Phys.* 1998. V. 108. N 23. P. 8821–8829.
4. *Mladenovic M.* Rovibrational Hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. 1. Orthogonal representations // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. N 3. P. 1070–1081.
5. *Mladenovic M.* Rovibrational Hamiltonian for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. II. Nonorthogonal descriptions of internal molecular geometry // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. N 3. P. 1082–1095.
6. *Wang X.-G., Carrington T.* Contracted basis Lanczos methods for computing numerically exact rovibrational levels of methane // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. N 7. P. 2937–2954.
7. *Nikitin A.V.* Symmetrized form of kinetic energy operator of pentatomic molecules with three identical atoms in internal coordinates // *Opt. Atmos. and Ocean.* 2003. V. 16. N 11. P. 722–726.