«Оптика атмосферы и океана», **16**, № 11 (2003)

УДК 539.194

А.В. Никитин

Симметризованная форма оператора кинетической энергии пятиатомных молекул с тремя одинаковыми атомами во внутренних координатах

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

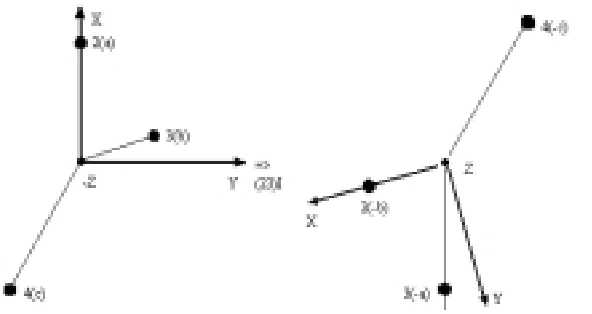
Поступила в редакцию 15.07.2003 г.

Представлена симметризованная форма колебательной кинетической энергии (КЭ) пятиатомных молекул с тремя одинаковыми атомами во внутренних координатах. Симметризованная форма КЭ позволяет применить теорему Вигнера–Эккарта, что может существенно упростить вычисление матричных элементов.

Введение

Полный оператор кинетической энергии преобразуется по полносимметричному представлению. Во многих случаях этим утверждением ограничивается исследование симметрийных свойств оператора кинетической энергии. Тем не менее в случае, когда волновые функции представлены в виде суммы большого числа слагаемых, представление оператора кинетической энергии в симметризованном виде позволяет оптимизировать вычисление матричных элементов. Следует отметить, что сложность симметризации оператора кинетической энергии сильно зависит от используемых внутренних координат [1–4]. Везде ниже внутренние координаты задаются четырьмя векторами $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$, $\mathbf{r}_4$, каждый из которых является линейной комбинацией радиусов-векторов пятиатомной молекулы в некоторой системе координат [1]. Перестановка трех векторов $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$, $\mathbf{r}_4$ сводится к перестановке эквивалентных атомов. В качестве внутренних координат мы используем четыре расстояния r_1, r_2, r_3, r_4, три угла между q_{12}, q_{13}, q_{14} и два торсионных угла t_{23}, t_{24}.

Преобразование торсионных координат при перестановках (23) и (34)



Преобразование системы отсчета при перестановке $(23)I$, где I – инверсия

Преобразование торсионных координат и их производных

Перестановка	Преобразование торсионных координат, индуцированное перестановкой		$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}} = \frac{\partial t_3}{\partial \tilde{t}}\frac{\partial}{\partial t_3} + \frac{\partial t_4}{\partial \tilde{t}}\frac{\partial}{\partial t_4}$	
$(23)I$	$\tilde{t}_3 = t_3$	$\tilde{t}_4 = t_3 - t_4$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_3} = \frac{\partial}{\partial t_3} + \frac{\partial}{\partial t_4}$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_4} = -\frac{\partial}{\partial t_4}$
$(34)I$	$\tilde{t}_3 = -t_4$	$\tilde{t}_4 = -t_3$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_3} = -\frac{\partial}{\partial t_4}$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_4} = -\frac{\partial}{\partial t_3}$
(234)=(34)(23)	$\tilde{t}_3 = -t_4$	$\tilde{t}_4 = t_3 - t_4$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_3} = -\frac{\partial}{\partial t_3} - \frac{\partial}{\partial t_4}$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_4} = \frac{\partial}{\partial t_3}$
(243)=(23)(34)	$\tilde{t}_3 = t_4 - t_3$	$\tilde{t}_4 = -t_3$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_3} = \frac{\partial}{\partial t_4}$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_4} = -\frac{\partial}{\partial t_3} - \frac{\partial}{\partial t_4}$
$(24)I$=(34)(234)	$\tilde{t}_3 = t_4 - t_3$	$\tilde{t}_4 = t_4$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_3} = -\frac{\partial}{\partial t_3}$	$\frac{\partial}{\partial \tilde{t}_4} = \frac{\partial}{\partial t_3} + \frac{\partial}{\partial t_4}$

На рисунке показано преобразование торсионных координат при перестановках $(23)I$. Инверсия I необходима для сохранения правой ориентации координатных осей. Из рисунка можно получить правила преобразования, приведенные во второй строке таблицы.

Аналогичными рассуждениями можно получить правила преобразования торсионных координат при перестановке $(34)I$, приведенные в третьей строке таблицы. Правила преобразования торсионных координат при других перестановках можно получить из $(23)I$ и $(34)I$. Преобразование торсионных координат и их производных приведено в таблице.

Построение симметризованных функций

Используя таблицу, можно показать, что для любой функции $f()$ можно построить три функции от двух торсионных углов t_3 и t_4, преобразующихся по неприводимым представлениям E и A_1. В частном случае $f(t) = t$ функция A_1 равна нулю:

$$E_a(t_3,t_4) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[f(-t_3) + f(t_4) - 2f(t_3 - t_4)\right],$$

$$E_b(t_3,t_4) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[f(t_4) - f(-t_3)\right],$$

$$A_1(t_3,t_4) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[f(t_3) + f(-t_4) + f(-t_3 + t_4)\right].$$

Можно также построить следующие симметризованные функции из первых и вторых производных по торсионным координатам:

$$E_a\left(\frac{\partial}{\partial t_i}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial}{\partial t_4} - \frac{\partial}{\partial t_3}\right),\ E_b\left(\frac{\partial}{\partial t_i}\right) = \sqrt{\frac{3}{2}}\left(\frac{\partial}{\partial t_4} + \frac{\partial}{\partial t_3}\right),$$

$$E_a\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{6}}\left(\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial t_4^2} + 4\frac{\partial}{\partial t_3}\frac{\partial}{\partial t_4}\right),$$

$$E_b\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial^2}{\partial t_4^2} - \frac{\partial^2}{\partial t_3^2}\right),$$

$$A_1\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial t_4^2} + \frac{\partial}{\partial t_3}\frac{\partial}{\partial t_4}\right).$$

В качестве симметризованных функций для углов q будем использовать стандартные симметризованные функции:

$$E_a\left[f(q_i)\right] = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[2f(q_2) - f(q_3) - f(q_4)\right],$$

$$E_b\left[f(q_i)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[-f(q_3) + f(q_4)\right];$$

$$A_1\left[f(q_i)\right] = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[f(q_2) + f(q_3) + f(q_4)\right];$$

$$E_a\left[f(q_i)f(q_j)\right] = \\ = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[f(q_2)f(q_3) + f(q_2)f(q_4) - 2f(q_3)f(q_4)\right],$$

$$E_b\left[f(q_i)f(q_j)\right] = \\ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[-f(q_2)f(q_3) + f(q_2)f(q_4)\right];$$

$$A_1\left[f(q_i)f(q_j)\right] = \\ = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[f(q_2)f(q_3) + f(q_2)f(q_4) + f(q_3)f(q_4)\right].$$

Аналогичные симметризованные функции можно использовать для координат r_i и масс m_i.

Симметризация колебательной кинетической энергии

Представим полную колебательную кинетическую энергию в виде суммы

$$H = H_1^{QQ} + H_2^{QQ} + H_3^{QQ} + H^{QT} + H_1^{TT} + H_2^{TT} + H_3^{TT},$$

где

$$H_1^{QQ} = \frac{1}{m_1 r_1^2}\sum_{i=2}^{4}\left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \cot(q_i)\frac{\partial}{\partial q_i}\right),$$

$$H_2^{QQ} = \sum_{i=2}^{4}\frac{1}{m_i r_i^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \cot(q_i)\frac{\partial}{\partial q_i}\right);$$

$$H_3^{QQ} = \frac{2}{m_1 r_1^2}\times \\ \times\left(\cos(t_3)\frac{\partial^2}{\partial q_2 \partial q_3} + \cos(t_4)\frac{\partial^2}{\partial q_2 \partial q_4} + \cos(t_3 - t_4)\frac{\partial^2}{\partial q_3 \partial q_4}\right);$$

$$H^{QT} = \frac{2}{m_1 r_1^2}\left(-\sin(t_3)\cot(q_3)\frac{\partial^2}{\partial q_2 \partial t_3} - \right. \\ \left. -\sin(t_4)\cot(q_4)\frac{\partial^2}{\partial q_2 \partial t_4} + A^{QT} + B^{QT}\right);$$

$$A^{QT} = -\sin(t_3)\cot(q_2)\frac{\partial^2}{\partial q_3 \partial t_3} + \\ +\sin(t_3 - t_4)\cot(q_4)\frac{\partial^2}{\partial q_4 \partial t_4} - \sin(t_3)\cot(q_4)\frac{\partial^2}{\partial q_4 \partial t_4};$$

$$B^{QT} = -\cot(q_3)\sin(t_3 - t_4)\frac{\partial^2}{\partial q_4 \partial t_3} - \\ -\sin(t_4)\cot(q_2)\frac{\partial^2}{\partial q_4 \partial t_3} - \sin(t_4)\cot(q_2)\frac{\partial^2}{\partial q_4 \partial t_4};$$

$$H_1^{TT} = \frac{1}{m_2 r_2^2 \sin^2(q_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial t_4^2} + 2\frac{\partial^2}{\partial t_3 \partial t_4}\right) + \\ + \frac{1}{m_3 r_3^2 \sin^2(q_3)}\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \frac{1}{m_4 r_4^2 \sin^2(q_4)}\frac{\partial^2}{\partial t_4^2};$$

$$H_2^{TT} = \frac{-2}{m_1 r_1^2}\left(\cos(t_3)\cot(q_2)\cot(q_3)\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \right.$$

$$\left. + \cos(t_4)\cot(q_2)\cot(q_4)\frac{\partial^2}{\partial t_4^2} + C^{TT}\right);$$

$$C^{TT} = [\cos(t_3)\cot(q_2)\cot(q_3) + \cos(t_3)\cot(q_2)\cot(q_3) -$$

$$- \cos(t_3 - t_4)\cot(q_3)\cot(q_4)]\frac{\partial^2}{\partial t_3 \partial t_4};$$

$$H_3^{TT} = \frac{1}{m_1 r_1^2}\left[\cot^2(q_2)\left(\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + 2\frac{\partial^2}{\partial t_3 \partial t_4}\right) + \right.$$

$$\left. + \cot^2(q_3)\frac{\partial^2}{\partial t_3^2} + \cot^2(q_4)\frac{\partial^2}{\partial t_4^2}\right].$$

Каждое из семи слагаемых (H_1^{QQ}, H_2^{QQ}, H_3^{QQ}, H^{QT}, H_1^{TT}, H_2^{TT}, H_3^{TT}) преобразуется по представлению A_1, что легко показать, используя правила преобразования координат и производных при перестановках $(23)I$ и $(34)I$. Ниже используется следующее определение для связанных операторов [5]:

$$(| G_a > | G_b >)_\sigma^G =$$

$$= \sqrt{|G|}\sum_{\sigma_a \sigma_b}\begin{pmatrix} G_a & G_b & G \\ \sigma_a & \sigma_b & \sigma \end{pmatrix} | G_a \sigma_a > | G_b \sigma_b >,$$

где

$$\begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{2}, \quad \begin{pmatrix} E & E & E \\ 1 & 2 & 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2},$$

$$\begin{pmatrix} A_2 & E & E \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \begin{pmatrix} A_1 & E & E \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

В некоторых случаях представляет интерес разложение на неприводимые Q и T части. Для H_1^{QQ} преобразования не требуется:

$$H_2^{QQ} = \left\{A_1\left(\frac{1}{m_i r_i^2}\right)A_1\left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \cot(q_i)\frac{\partial}{\partial q_i}\right) + \right.$$

$$\left. + \sqrt{2}\left[E\left(\frac{1}{m_i r_i^2}\right)E\left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \cot(q_i)\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^{A_1}\right\},$$

$$H_3^{QQ} = \frac{2}{m_1 r_1^2} \times$$

$$\times \left[A_1[\cos(t_i)]A_1\left(\frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j}\right) + \sqrt{2}\left(E[\cos(t_i)]E\left(\frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j}\right)\right)^{A_1}\right].$$

Представим QT часть колебательной кинетической энергии в виде суммы

$$H^{QT,E} = 2\left\{\left[E[\cot(q_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^E - \right.$$

$$\left. - \left[\left(E[\cot(q_i)]A_1\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right)^E\right]\right\}\left[E[\sin(t_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^{A_1} +$$

$$+ 2\left\{\left(\left[E[\cot(q_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^E + \left[A_1[\cot(q_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^E\right) \times \right.$$

$$\left. \times \left[A_1[\sin(t_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^E\right\}^{A_1},$$

$$H^{QT,A_1} = \left\{-\sqrt{2}\left[E[\cot(q_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^{A_1} - \right.$$

$$\left. - 2\left[A_1[\cot(q_i)]A_1\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^{A_1}\right\}\left[E[\sin(t_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^{A_1},$$

$$H^{QT,A_2} = \sqrt{2}\left\{\left((E[\cot(q_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right)^{A_2} \times \right.$$

$$\left. \times \left[E[\sin(t_i)]E\left(\frac{\partial}{\partial q_i}\right)\right]^{A_2}\right\}^{A_1}.$$

Представим TT часть колебательной кинетической энергии в виде сумм:

$$H_1^{TT} = \frac{2}{\sqrt{6}}\left[E\left(\frac{1}{m_i r_i^2}\right)E\left(\frac{1}{\sin^2(q_i)}\right)E\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)\right]^{A_1} +$$

$$+ \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\left[E\left(\frac{1}{m_i r_i^2}\right)E\left(\frac{1}{\sin^2(q_i)}\right)\right]^{A_1} A_1\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right) +$$

$$+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}A_1\left(\frac{1}{m_i r_i^2}\right)\left[E\left(\frac{1}{\sin^2(q_i)}\right)E\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)\right]^{A_1} +$$

$$+ \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}A_1\left(\frac{1}{\sin^2(q_i)}\right)\left[E\left(\frac{1}{m_i r_i^2}\right)E\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)\right]^{A_1} +$$

$$+ \frac{2}{\sqrt{3}}A_1\left(\frac{1}{\sin^2(q_i)}\right)A_1\left(\frac{1}{m_i r_i^2}\right)A_1\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right);$$

$$H_2^{TT} = \frac{-2\sqrt{2}}{m_1 r_1^2 \sqrt{3}} \times$$

$$\times \left\{\left[E[\cot(q_i)\cot(q_j)]E[\cos(t_i)]E\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)\right]^{A_1} + \right.$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[A_1[\cot(q_i)\cot(q_j)]A_1[\cos(t_i)]A_1\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)\right] +$$

$$+ \left\{E[\cot(q_i)\cot(q_j)]E[\cos(t_i)]\right\}^{A_1} A_1\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right) +$$

$$+ A_1\left[\cot(q_i)\cot(q_j)\right]\left\{E[\cos(t_i)]E\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)\right\}^{A_1} +$$

$$+A_1\left[\cos(t_i)\right]\left\{E[\cot(q_i)\cot(q_j)]E\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)\right\}\Bigg\},$$

$$H_3^{TT}=\frac{1}{m_1 r_1^2}\left\{2A_1[\cot^2(q_i)]A_1\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)+\right.$$

$$\left.+\sqrt{2}\left[E[\cot^2(q_i)]E\left(\frac{\partial^2}{\partial t_i^2}\right)\right]^{A_1}\right\}.$$

Данная работа была поддержана грантом для молодых ученых РАН.

1. *Mladenovic M.* Rovibrational Hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrisation. 1. Orthogonal representations // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 3. P. 1070–1081.
2. *Schwenke D.W., Partidge H.* Vibrational energy levels for CH_4 from an ab initio potential // Spectrochim. acta. A. 2001. V. 57. P. 887–895.
3. *Schwenke D.W.* Towards accurate ab initio predictions of the vibrational spectrum of methane // Spectrochim. acta. A. 2002. V. 58. P. 849–861.
4. *Никитин А.В.* Оператор колебательной кинетической энергии для молекул типа AB4 // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 9. С. 797–801.
5. *Жилинский Б.И., Перевалов В.И., Тютерев Вл.Г.* Метод неприводимых тензорных операторов в теории спектров молекул. Новосибирск: Наука, 1987. 221 с.

A.V. Nikitin. **Symmetrized form of the kinetic energy operator of pentatomic molecules with three identical atoms in internal coordinates.**

A symmetrized form of the vibrational kinetic energy (KE) for pentatomic molecules with three identical atoms in internal coordinates is presented. This form allows application of the Wigner–Eckart theorem, which can considerably facilitate calculation of the matrix elements.