

УДК 539.194.01

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ДЕКАРТОВЫХ КООРДИНАТ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКЕ

© А.С. Махнев

Вятский государственный университет, Киров
makhnirov@vgu.ru

Аннотация

На основе анализа влияния изотопозамещения на систему электронно-ядерных уравнений для произвольной молекулярной системы сформулированы условия инвариантности относительно изотопозамещения поверхности потенциальной энергии, выраженной в декартовых координатах.

Показано, что это свойство потенциальной функции является следствием соответствующего свойства этой функции, выраженной в криволинейных координатах, что позволяет при теоретическом исследовании колебательно-вращательных спектров изотопозамещенных молекул, а также при решении прямой и обратных ангармонических задач избежать использования криволинейных внутренних координат, заменив их декартовыми. Получены выражения для классического и квантово-механического гамильтонианов нормальной молекулы и изотопа в декартовых координатах.

ABOUT USE OF CARTESIAN COORDINATES IN MOLECULAR DYNAMICS

On the basis of the analysis of influence of isotope substitution on system of the electronic and nuclear equations for any molecular system conditions of invariance are formulated relatively to the isotope substitution surfaces of the potential energy expressed in the Cartesian coordinates.

It is shown, that this property of potential function is the consequence of the appropriate property of this function expressed in curvilinear internal coordinates, that allows at theoretical research of vibration - rotation spectra of isotope substituted molecules, and also at the solution of a direct and the inverse anharmonic problems to avoid the use of curvilinear internal coordinates, having replaced them by Cartesian. Expressions for classical and quantum-mechanical Hamiltonians of normal molecule and isotope in Cartesian coordinates are obtained.

Введение

В теории колебательных и колебательно-вращательных спектров молекул хорошо известно и широко используется такое свойство потенциальных поверхностей, как их инвариантность относительно изотопозамещения в криволинейных внутренних координатах R , справедливое в рамках приближения Борна-Оппенгеймера. [1-4] Данный набор координат нагляден в использовании, поскольку отражает изменения естественных геометрических параметров молекулы (межъядерных расстояний, валентных углов, углов внутреннего вращения) и тем самым уже определенным образом учитывает специфику внутримолекулярных сил. Кроме того, использование координат R значительно облегчает анализ частот и форм нормальных колебаний, проводимых в гармоническом приближении, главным образом за счет появления характеристичности некоторых частот и возможности перенесения отдельных силовых постоянных из одной молекулы в другую. Все это послужило тому, что переменные R в теории малых колебаний уже на протяжении многих лет играют ведущую роль.

Однако, как показывает проведенный нами анализ [5-7], набор координат R наряду со всеми своими достоинствами обладает одним очень существенным недостатком, который заключается в их нелинейной связи с декартовыми смещениями X . Нелинейность этого преобразования приводит к резкому возрастанию числа членов в колебательно-вращательном гамильтониане, функциональной зависимости его коэффициентов от координат R , к появлению так называемой «кинематической ангармоничности», что осложняет полное решение колебательно-вращательной и ангармонической задач.

Данное обстоятельство побуждает к поиску других наборов колебательных переменных, которые бы, с одной стороны, были лишены главного недостатка координат R , а с другой, сохранили бы их основное достоинство – инвариантность потенциальной функции относительно изотопозамещения. После тщательного анализа было решено остановить свой выбор на наборе декартовых смещений X , описывающих колебательные движения ядер в системе координат, жестко связанной с молекулой. То, что эти переменные связаны линейным преобразованием с исходными декартовыми координатами, является очевидным. Условие же инвариантности потенциальной функции относительно изотопозамещения в этих координатах также выполнимо [8], но, правда, при некоторых определенных допущениях, на которых мы и остановимся ниже.

Влияние изотопозамещения на молекулярный гамильтониан в декартовых координатах

Исходным для анализа является гамильтониан молекулярной системы $H(X_\alpha, r_i)$, записанный в некоторой фиксированной в пространстве декартовой системе координат

$$H(X_\alpha, r_i) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum \Delta_i + V_{el} + V_{en} + V_{nn}, \quad (1)$$

где X_{α} - радиус-вектор, m_{α} - масса ядра с номером α , r_i - радиус-вектор i -го электрона, V_{ee} - потенциальная энергия межэлектронного взаимодействия

$$V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{1}{|r_i - r_j|},$$

V_{en} - энергия электронно-ядерного взаимодействия

$$V_{en} = \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|X_{\alpha} - r_i|},$$

V_{nn} - энергия взаимодействия ядер друг с другом

$$V_{nn} = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|X_{\alpha} - X_{\beta}|}.$$

Поскольку гамильтониан (1) инвариантен относительно трансляции (имеет место закон сохранения полного импульса системы), то для дальнейшего решения задачи в нем необходимо отделить переменные, описывающие движение центра масс, так как в противном

случае волновая функция будет неинтегрируемой с квадратом. Эту операцию легко можно провести путем, подробно описанным в [9] с помощью координат Якоби. Если после этого перейти снова к декартовым координатам ядер и электронов, но уже в системе, жестко связанной с центром масс ядер, то получим следующее выражение для внутреннего гамильтониана

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{m_{\alpha}} - \frac{1}{M} \right) \Delta_{\alpha} + \frac{1}{2M} \sum_{\alpha \neq \beta} \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} - \frac{1}{2} \sum_i \left(1 + \frac{1}{M} \right) \Delta_i - \frac{1}{2M} \sum_{i \neq j} \nabla_i \nabla_j + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (2)$$

где $M = \sum_{\alpha} m_{\alpha}$. Легко видеть, что по сравнению (1) внешний вид гамильтониана изменился

за счет появления в нем дополнительных членов как в электронной, так и ядерной частях, а именно кинетическая энергия электронов в системе координат, начало которой помещено в центр масс ядер, содержит не только сумму лапласианов, но также и перекрестные члены $\nabla_i \nabla_j$ с множителем $\frac{1}{M}$. Такого же характера члены содержатся и в выражении для кинетической энергии ядер.

Кроме того, нетрудно заметить, что матрица ядерной части оператора (2) является вырожденной, а ее ранг равен $3n-3$, что в точности соответствует числу линейно независимых ядерных переменных.

Допустим, мы имеем некоторую совокупность изотопических модификаций некоторой молекулы, гамильтониан которой имеет вид (2). Возникает вопрос, как записать оператор Гамильтона для некоторой другой изотопической модификации H^* , которая отличается, например, от первой тем, что ядро γ с массой m_{γ} замещено на ядро с массой m_{γ}^* ? Понятно, что искомое выражение в принципе можно записать в аналогичной (2) форме

$$H^* = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_{\gamma}^*} - \frac{1}{M^*} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \gamma} \left(\frac{1}{m_{\alpha}} - \frac{1}{M^*} \right) \Delta_{\alpha} + \frac{1}{M^*} \sum_{\alpha \neq \beta} \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{M^*} \right) \sum_i \Delta_i - \frac{1}{2M^*} \sum_{i \neq j} \nabla_i \nabla_j + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}, \quad (3)$$

где M^* - полная масса изотопа.

Однако, выражение (3) нельзя сравнивать с (2) по причине, что они записаны в различных координатных системах, начало которых помещено в свой собственный центр масс. А поскольку центры масс обеих изотопических модификаций не совпадают, то и координаты электронов и ядер в указанных системах будут различаться.

Чтобы устранить эти различия, необходимо гамильтонианы всех исследуемых изотопических разновидностей данной молекулы записывать в одной и той же системе координат. Выбор последней по вполне понятным причинам является произвольным и может исходить из соображений удобства и простоты. Например, все изотопические модификации данной молекулы можно исследовать в единой системе координат, начало которой помещено в геометрический центр масс, положение которого инвариантно относительно изотопозамещения, либо в качестве единой для всех молекул использовать систему координат, начало которой помещено в центр масс основной молекулы.

Чтобы наглядно проследить, как при этом преобразуется оператор Гамильтона, рассмотрим модель молекулярной системы, состоящей из трех электронов и трех ядер с массами m_1, m_2, m_3 . В качестве изотопической модификации будем рассматривать молекулу, ядра которой имеют массы m_1, m_2, m_3^* . Для обеих этих моделей координаты Якоби, описывающие внутреннюю конфигурацию ядер, будут одинаковыми, а различными будут только координаты центров масс. С учетом этого кинетическая часть оператора Гамильтона в координатах Якоби изотопозамещенной модели будет выглядеть следующим образом:

$$T^* = -\frac{1}{2(M^* + N)} \Delta \rho^* - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}^*} \Delta Q_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_i} \Delta \eta_i - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M^*} + \frac{1}{N} \right) \Delta \xi^*, \quad (4)$$

где $\frac{1}{M_{\alpha}^*}$ - элемент матрицы
$$\begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_1 + m_2} + \frac{1}{m_3^*} \end{pmatrix}.$$

Чтобы выразить (4) в системе, связанной с центром масс ядер основной модели, необходимо сделать следующее преобразование координат:

$$X_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \theta_1 + \frac{m_3}{M} \theta_2, \quad X_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \theta_1 + \frac{m_3}{M} \theta_2, \quad X_3 = -\frac{m_1 + m_2}{M} \theta_2$$

$$r_1 = \frac{1}{2} \eta_1 + \frac{1}{3} \eta_2 + \xi^* + \left(\frac{m_3^*}{M^*} - \frac{m_3}{M} \right) \theta_2, \quad r_2 = -\frac{1}{2} \eta_1 + \frac{1}{3} \eta_2 + \xi^* + \left(\frac{m_3^*}{M^*} - \frac{m_3}{M} \right) \theta_2, \quad r_3 = -\frac{2}{3} \eta_2 + \xi^* + \left(\frac{m_3^*}{M^*} - \frac{m_3}{M} \right) \theta_2,$$

где вектор $\left(\frac{m_3^*}{M^*} - \frac{m_3}{M} \right) \theta_2$ соответствует разности между центрами масс рассматриваемых моделей. Проведя все преобразования, мы получим гамильтониан изотопа, кинетическую часть которого можно представить в виде блочной матрицы

$$T^* = \begin{pmatrix} A & B \\ B^+ & C \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где блок A соответствует кинетической энергии ядер, блок C – кинетической энергии электронов, а блок B электронно-ядерному взаимодействию. В явном виде эти блоки выглядят следующим образом:

$$A = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1} - \frac{1}{M} + \lambda a & -\frac{1}{M} + \lambda a & -\frac{1}{M}(1 + \lambda) \\ -\frac{1}{M} + \lambda a & \frac{1}{m_2} - \frac{1}{M} + \lambda a & -\frac{1}{M}(1 + \lambda) \\ -\frac{1}{M}(1 + \lambda) & -\frac{1}{M}(1 + \lambda) & \frac{1}{m_3} - \frac{1}{M} + \lambda \left(\frac{1}{m_3} - \frac{1}{M} \right) \end{pmatrix},$$

$$C = \begin{pmatrix} 1 + \frac{1}{M^*} + \lambda b & \frac{1}{M^*} + \lambda b & \frac{1}{M^*} + \lambda b \\ \frac{1}{M^*} + \lambda b & 1 + \frac{1}{M^*} + \lambda b & \frac{1}{M^*} + \lambda b \\ \frac{1}{M^*} + \lambda b & \frac{1}{M^*} + \lambda b & 1 + \frac{1}{M^*} + \lambda b \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} -\lambda a & -\lambda a & -\lambda a \\ -\lambda a & -\lambda a & -\lambda a \\ \lambda \frac{1}{M} & \lambda \frac{1}{M} & \lambda \frac{1}{M} \end{pmatrix}$$

$$a = \left(\frac{1}{m_1 + m_2} - \frac{1}{M} \right), \quad b = \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M^*} \right), \quad \lambda = \left(\frac{M^* m_3}{M m_3^*} - 1 \right)$$

Из рассмотренного примера вытекает следующее:

1) при изотопозамещении в молекулярном гамильтониане появляются члены типа $\nabla_\alpha \nabla_i$, ответственные за электронно-ядерное взаимодействие. Однако, ввиду малости стоящих перед ними коэффициентов (порядка λ) этими членами можно пренебречь;

2) в электронной части оператора (5) появляются малые добавочные члены, роль которых незначительна при исследовании изотопических сдвигов;

3) определяющую роль при изотопозамещении играют добавочные члены, появляющиеся в выражении для кинетической энергии ядер. Поэтому очень важно правильно находить как аналитические, так и численные значения этих поправок.

Изотопозамещение и потенциальная функция

Решение уравнения Шредингера для молекулярной системы с гамильтонианом (2) ввиду значительной неэквивалентности ядер и электронов можно свести к решению системы двух уравнений

$$\begin{cases} H_e \Phi + T_n \Phi - \sum_\alpha \left(\frac{1}{m_\alpha} - \frac{1}{M} \right) \frac{\nabla_\alpha \Phi \nabla_\alpha \chi}{\chi} + \frac{1}{2M} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{(\nabla_\alpha \Phi \nabla_\beta \chi + \nabla_\beta \Phi \nabla_\alpha \chi)}{\chi} = U(X) \Phi, \\ T_n \chi + U(X) \chi = E \chi, \end{cases} \quad (6)$$

где полная волновая функция представляется в виде произведения электронной $\Phi(r, X)$ и ядерной $\chi(X)$ функций.

Наибольший интерес в этой системе представляет потенциальная функция $U(X)$, которая является решением первого (электронного) уравнения и входит в качестве потенциала во второе (ядерное) уравнение. В приближении Борна - Оппенгеймера [10], когда в электронном уравнении пренебрегают всеми членами, кроме первого, $U(X)$ уже будет зависеть от масс ядер, поскольку кинетическую часть не включает малую добавку с множителем $\frac{1}{M}$. Эта поправка будет тем существеннее, чем меньше масса молекулы. В случае изотопозамещения вид гамильтониана еще более усложняется, а, следовательно, увеличивается влияние масс ядер на потенциальную функцию.

Однако, в нулевом приближении, когда в электронном уравнении опустить все члены так или иначе связанные с массами ядер, потенциальная функция $U(X)$ будет инвариантна относительно изотопозамещения. В этом случае изотопные сдвиги в ядерном уравнении будут определяться исключительно кинетической энергией движения ядер.

Вместе с тем очевидно, что при переходе к более высоким, чем нулевое, приближениям в электронном уравнении изотопозамещение будет сказываться и на потенциале $U(X)$.

Таким образом:

а) рассмотрение электронно-ядерных гамильтонианов для всей совокупности изотопозамещенных молекул необходимо проводить в единой системе координат. В качестве таковой может служить, например, декартова система координат, жестко связанная с центром масс ядер основной молекулы;

в) в гамильтониане изотопа следует пренебрегать членами, ответственными за электронно-ядерные взаимодействия ввиду малости стоящих перед ними коэффициентов;

с) в электронной части полного гамильтониана изотопа можно не учитывать малые добавочные члены, обусловленные массами ядер.

Свойство инвариантности потенциальной функции в декартовых координатах $U(X)$ относительно изотопозамещения становится очевидным. Кроме того, легко видеть, что это свойство не зависит от выбора колебательных переменных. То, что равенство $U(R)=U^*(R)$ и $U(X)=U^*(X)$ являются следствием друг друга, вытекает из следующих рассуждений. Если декартова система жестко связана с молекулой, то матрицы перехода от X к R и наоборот зависят только от геометрических параметров молекулы. А так как считается, что при изотопозамещении геометрия молекул практически не меняется, то, следовательно, и функции $U(X)$ и $U^*(X)$ при переходе к $U(R)$ и $U^*(R)$ (а также в обратную сторону) будет преобразовываться по одному и тому же закону. Это значит, что, если выполняется условие $U(R)=U^*(R)$, то и условие $U(X)=U^*(X)$ также будет иметь место, и наоборот, если $U(X)=U^*(X)$, то и $U(R)=U^*(R)$.

Классическое выражение для колебательно-вращательного гамильтониана молекулы в декартовых координатах

При традиционном отделении вращательных переменных в выражении для кинетической энергии ядер молекулы радиус-вектор скорости i -го ядра \dot{x}_i в фиксированной декартовой системе координат принято представлять в виде следующей суммы векторов

$$\dot{x}_i = |\dot{\rho}\rangle + (|\omega\rangle \times |x_i\rangle + |x_i\rangle),$$

где $|\omega\rangle$ - вектор угловой скорости вращения координатной системы, а $|x_i\rangle$ - радиус-вектор i -го ядра во вращающейся системе координат. Такое разложение вектора x_i совместно с условиями Экарта [11]

$$\sum m_i |x_i\rangle = 0, \quad \sum_i m_i (|x_{i0}\rangle \times |x_i\rangle) = 0, \quad (7)$$

где $|x_i\rangle$ - декартовы смещения ядра с номером i из положения равновесия $|x_{i0}\rangle$, позволяет представить всю кинетическую энергию ядерного движения в виде суммы трех ее составляющих: колебательной, вращательной и колебательно-вращательной

$$T = \frac{1}{2} \omega^+ I \omega + \frac{1}{2} \dot{x}^+ m \dot{x} + \frac{1}{2} \omega^+ x^+ m I^\alpha \dot{x} - \frac{1}{2} \dot{x}^+ (I^\alpha)^+ m x \omega. \quad (8)$$

Вследствие существования условий Экарта (7) среди всех $3n$ векторов $|x_i\rangle$, фигурирующих в выражении для кинетической энергии, независимыми являются только $3n-6$ (для линейных молекул $3n-5$). Поэтому, прежде чем выражение (8) преобразовать к форме Гамильтона, необходимо из него указанные зависимости исключить, чтобы число колебательных переменных в нем в точности равнялось $3n-6$ (или $3n-5$). Для этого сделаем следующее преобразование координат

$$\begin{aligned}
 |x_1\rangle &= |x_1\rangle \\
 &\dots\dots\dots \\
 |x_{n-2}\rangle &= |x_{n-2}\rangle \\
 |0_{n-1}\rangle &= \sum_i m_i |x_i\rangle \\
 |0_n\rangle &= \sum_i m_i (|x_{i0}\rangle \times |x_i\rangle),
 \end{aligned} \tag{9}$$

которое в матричной форме может быть записано следующим образом

$$\begin{pmatrix} x \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ -l_b^{-1}l_a & l_b^{-1} \end{pmatrix} \cdot (x).$$

Если преобразование (9) невырождено, то обратное к нему имеет вид

$$(x) = \begin{pmatrix} E & 0 \\ -l_b^{-1}l_a & l_b^{-1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ 0 \end{pmatrix}. \tag{10}$$

В силу условий Экарта (7) координаты $|0\rangle$ должны быть тождественно равны нулю, поэтому соответствующие им столбцы в (10) можно не учитывать. Если матрицу масс m также представить в виде суммы двух блоков m_a и m_b , то кинетическая энергия чисто колебательного движения ядер может быть записана следующим образом

$$T_V = \frac{1}{2} \dot{x}^+ \left(m_a + l_a^+ (l_b^{-1})^+ m_b l_b^{-1} l_a \right) \dot{x}.$$

Аналогичным образом можно преобразовать и колебательно-вращательную составляющую кинетической энергии:

$$T_{Vr} = \frac{1}{2} \omega^+ x^+ \left(m_a I_a^\alpha + l_a^+ (l_b^{-1})^+ m_b I_b^\alpha l_b^{-1} l_a \right) \dot{x} + \frac{1}{2} \left(I_a^\alpha m_a + l_a^+ (l_b^{-1})^+ I_b^\alpha m_b l_b^{-1} l_a \right) x \omega.$$

Окончательный вид классического выражения кинетической энергии ядерного движения в матричной форме можно представить в следующей компактной форме:

$$T = \frac{1}{2} (\dot{x}, \omega) \begin{pmatrix} Y_x & X_x^+ \\ X_x & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{x} \\ \omega \end{pmatrix}. \tag{11}$$

Размерность данной матрицы в точности соответствует числу независимых ядерных переменных, поэтому ее определитель отличен от нуля. Указанное обстоятельство позволяет легко перейти от лагранжевой формы записи кинетической энергии к гамильтоновой. Для этого достаточно обратить матрицу T , воспользовавшись формулами Фробениуса. Так как матрицы Y_x и I являются невырожденными, то возможны два варианта такого представления [12]

$$1) T^{-1} = \begin{pmatrix} Y_x^{-1} + Y_x^{-1} X_x^+ (I - X_x Y_x^{-1} X_x^+)^{-1} X_x Y_x^{-1} & -Y_x^{-1} X_x^+ (I - X_x Y_x^{-1} X_x^+)^{-1} \\ -(I - X_x Y_x^{-1} X_x^+)^{-1} X_x Y_x^{-1} & (I - X_x Y_x^{-1} X_x^+)^{-1} \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$2) T^{-1} = \begin{pmatrix} (Y_x - X_x^+ I^{-1} X_x)^{-1} & -(Y_x - X_x^+ I^{-1} X_x)^{-1} X_x^+ I^{-1} \\ -I^{-1} X_x (Y_x - X_x^+ I^{-1} X_x)^{-1} & I^{-1} + I^{-1} X_x (Y_x - X_x^+ I^{-1} X_x)^{-1} X_x^+ I^{-1} \end{pmatrix} \quad (13)$$

Квантово-механический гамильтониан

Квантово-механический гамильтониан, отвечающий классическому выражению колебательно-вращательной энергии молекулы (12, 13), удобнее выразить не в координатах x , а в некоторых других (обозначим их как ξ), в которых матрица Y_x и гармоническая часть потенциала $U(x)$ одновременно приводятся к диагональному виду. Тогда классическая функция Гамильтона в этих координатах будет иметь вид:

$$H(\rho_\xi, \Pi) = \frac{1}{2} (\rho_\xi, \Pi) \begin{pmatrix} E + X_\xi^+ \mu_\xi X_\xi & -X_\xi^+ \mu_\xi \\ -\mu_\xi X_\xi & \mu_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_\xi \\ \Pi \end{pmatrix} + U(\xi), \quad (14)$$

где $\mu_\xi = (I_\xi - H_\xi H_\xi^+)^{-1}$ - обратный тензор инерции, Π - полный угловой момент, а квантово-механический гамильтониан, соответствующий $H(\rho_\xi, \Pi)$ запишется следующим образом:

$$H = \frac{1}{2} g^{\frac{1}{4}} (\rho_\xi, \Pi) g^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} E + X_\xi^+ \mu_\xi X_\xi & -X_\xi^+ \mu_\xi \\ -\mu_\xi X_\xi & \mu_\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_\xi \\ \Pi \end{pmatrix} g^{\frac{1}{4}} + U(\xi), \quad (15)$$

где g - детерминант матрицы T^{-1} в координатах ξ , ρ_ξ - совокупность операторов

$-i \frac{\partial}{\partial \xi_1}, -i \frac{\partial}{\partial \xi_2}, \dots, -i \frac{\partial}{\partial \xi_k}$, а Π - оператор полного углового момента.

Выражение (15) может быть упрощено с помощью простых коммутационных соотношений

$$\rho_{\xi k} g^{\frac{1}{4}} = g^{\frac{1}{4}} \rho_{\xi k} - \frac{i}{4} g^{-\frac{3}{4}} - \frac{\partial}{\partial \xi_k}$$

$$\Pi f(g) = f(g) \Pi$$

$$\frac{\partial}{\partial \xi_k} = g \operatorname{tr} \left(T - \frac{\partial T^{-1}}{\partial \xi_k} \right) = -g \operatorname{tr} \left(T^{-1} \frac{\partial T}{\partial \xi_k} \right)$$

$$\operatorname{tr} \left(T \frac{\partial T^{-1}}{\partial \xi_k} \right) = \operatorname{tr} Y_\xi \frac{\partial Y_\xi^{-1}}{\partial \xi_k} - \operatorname{tr} \mu_\xi \frac{\partial \mu_\xi^{-1}}{\partial \xi_k}$$

В результате этого оператор H распадается в сумму трех операторов: колебательного H_v , вращательного H_r и колебательно-вращательного H_{vr}

$$\begin{aligned}
 H_v &= \frac{1}{2} \sum_i \rho_{\xi_i}^2 + U(\xi) + \frac{1}{32} \sum_{ij} \text{tr} \left(\mu_{\xi} \frac{\partial \mu_{\xi}^{-1}}{\partial \xi_i} \right) (E + X_{\xi}^+ \mu_{\xi} X_{\xi})_{ij} \text{tr} \left(\mu_{\xi} \frac{\partial \mu_{\xi}^{-1}}{\partial \xi_j} \right) - \\
 &- \frac{1}{8} \sum_{ij} \left(\frac{\partial (X_{\xi}^+ \mu_{\xi} X_{\xi})_{ij}}{\partial \xi_i} \cdot \text{tr} \left(\mu_{\xi} \frac{\partial \mu_{\xi}^{-1}}{\partial \xi_j} \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \rho_{\xi_i} (X_{\xi}^+ \mu_{\xi} X_{\xi})_{ij} \rho_{\xi_j} \\
 H_r &= \frac{1}{2} \Pi^+ \mu_{\xi} \Pi \\
 H_{vr} &= -\frac{1}{2} (\rho_{\xi} X_{\xi}^+ \mu_{\xi} \Pi + \Pi \mu_{\xi} X_{\xi} \rho_{\xi})
 \end{aligned} \tag{16}$$

Гамильтониан изотопозамещенной молекулы во внутренних декартовых координатах

Построим КВ-гамильтониан изотопозамещенной молекулы и рассмотрим самый общий случай, когда массы ядер основной молекулы m_1, m_2, \dots, m_n при изотопозамещении заменяются на массы $m_1^*, m_2^*, \dots, m_n^*$. Необходимость в особом рассмотрении такого гамильтониана связана с выполнимостью одного из основных условий инвариантности потенциала $U(x)$: гамильтонианы всех изотопов должны быть записаны в единой системе координат (в криволинейных внутренних координатах R , в отличие от данного случая, гамильтонианы всех изотопов имеют одинаковую структуру за исключением того, что массы ядер основной молекулы заменяются на массы изотопов).

Выражение (16) записано в следующей системе координат: начало системы помещено в центр масс ядер основной молекулы, а ее оси направлены по главным осям инерции и закреплены с равновесной конфигурацией в соответствии со вторым условием Экарта. Поэтому КВ-гамильтониан изотопа (m^*) в силу означенных требований инвариантности $U(x)$ должен быть записан в той же системе координат, что и (16). Поскольку молекулярная система координат в (16) фактически определяется условиями

$$\sum_i m_i |x_i\rangle = 0, \tag{17}$$

$$\sum_i m_i (|x_{i0}\rangle \times |x_i\rangle) = 0, \tag{18}$$

то казалось бы, что, исключив эти условия (связи) из выражения для полной КВ-энергии изотопа

$$T^* = \frac{1}{2} \omega^+ I^* \omega + \frac{1}{2} \dot{x}^+ m \dot{x} + \frac{1}{2} \omega^+ x^+ m^* I^{\alpha} \dot{x} + \frac{1}{2} \dot{x}^+ (I^{\alpha})^+ m^* x \omega \tag{19}$$

мы автоматически должны придти к той же самой системе координат. Хотя это, действительно, так (декартова система осей в обоих этих случаях будет одной и той же), однако,

правильного выражения для КВ-гамильтониана изотопозамещенной молекулы мы при этом все-таки не получим. Дело в том, что при исключении связи (17) из выражения (19) фактически происходит отделение центра масс не изотопа, а основной молекулы с массами ядер m_1, m_2, \dots, m_n . Это обстоятельство в итоге приводит к неправильному разделению энергии движущихся частиц на энергию движения центра тяжести и энергию внутреннего движения, а следовательно, и к не совсем корректному КВ-гамильтониану. Чтобы этого не происходило, преобразование КВ-энергии изотопа к системе координат основной молекулы необходимо осуществлять в несколько этапов.

1. Исключение движения центра масс изотопа. Будем исходить из выражения для кинетической энергии движения ядер изотопозамещенной молекулы в системе координат, начало которой помещено в ее центр масс

$$T^* = \frac{1}{2} \sum_{ij} m_i^* \dot{x}_i \dot{x}_j \delta_{ij}. \quad (20)$$

Чтобы отделить движение центра масс изотопа, из выражения (20) необходимо исключить связь

$$\sum_i m_i^* |x_i\rangle = 0.$$

Для этого перейдем к новым переменным Y в соответствии со следующими преобразованиями

$$\begin{pmatrix} Y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ m_1^* \dots m_{n-1}^* & m_n^* \end{pmatrix} (X), \quad (X) = \begin{pmatrix} E \\ -\frac{m_1^*}{m_n^*}, \dots, -\frac{m_{n-1}^*}{m_n^*} \end{pmatrix} (Y).$$

Тогда матрицы кинетической энергии T^* и G^* (T^* - в координатном представлении в независимых координатах, G^* - в импульсном представлении в зависимых координатах) будут иметь вид

$$T^* = \begin{pmatrix} m_1^* + \frac{m_1^{*2}}{m_n^*} & \dots & \frac{m_1^* m_{n-1}^*}{m_n^*} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{m_1^* m_{n-1}^*}{m_n^*} & \dots & m_{n-1}^* + \frac{m_{n-1}^{*2}}{m_n^*} \end{pmatrix}, \quad G^* = \begin{pmatrix} \frac{1}{m_1^*} - \frac{1}{M^*} & \dots & -\frac{1}{M^*} \\ \dots & \dots & \dots \\ -\frac{1}{M^*} & \dots & \frac{1}{m_n^*} - \frac{1}{M^*} \end{pmatrix}.$$

2. Перенос начала системы координат из центра масс изотопа в центр масс основной молекулы. Положения центров масс изотопозамещенной ρ^* и основной ρ^0 молекул, как известно, в любой системе координат определяется следующими соотношениями

$$\rho^0 = \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i m_i}, \quad \rho^* = \frac{\sum_i m_i^* x_i}{\sum_i m_i^*}, \quad \rho = \rho^0 - \rho^* = \sum_i \left(\frac{m_i}{M} - \frac{m_i^*}{M^*} \right) x_i.$$

Следовательно, чтобы осуществить перенос начала координат из центра масс изотопа в центр масс основной молекулы, необходимо от координат всех ядер отнять вектор ρ , т. е.

$x_i = x_i - \sum_i \left(\frac{m_i}{M} - \frac{m_i^*}{M^*} \right) x_i$. В матричном виде это преобразование можно записать следующим образом

$$|X\rangle = (E - \varepsilon)|X\rangle, \tag{21}$$

где ε - матрица, i - тый столбец которой состоит из элементов вида $\frac{m_i}{M} - \frac{m_i^*}{M^*}$. Поскольку преобразование (21) затрагивает координаты всех ядер без исключения, для получения нового выражения для кинетической энергии мы должны воспользоваться матрицей G^* . Тогда

$$\tilde{G}^* = (E - \varepsilon)G^*(E - \varepsilon)^+ = G + (G^* - G - \varepsilon G^* - G^* \varepsilon^+ + \varepsilon G^* \varepsilon^+) = G + g^*,$$

где G - матрица кинетической энергии (в импульсном представлении) основной молекулы с элементами: $G_{ii} = \frac{1}{m_i} - \frac{1}{M}$, $G_{ij} = -\frac{1}{M}$, а g^* - малые добавки, обусловленные изо-

топозамещением. Для перехода к координатному представлению из матрицы \tilde{G}^* следует сначала исключить зависимые координаты, что достигается путем вычеркивания из нее соответствующих строк и столбцов, а оставшуюся часть обернуть. Очевидно, что полученный при этом результат также можно представить в виде суммы двух матриц: T - матрицы кинетической энергии основной молекулы и t^* - матрицы малых добавок, обусловленных изотопозамещением. В итоге кинетическую энергию движения ядер изотопозамещенной молекулы в системе координат, начало которой находится в центре масс основной молекулы, можно записать следующим образом

$$T^* = \frac{1}{2} \dot{Y}^+ (T + t^*) \dot{Y} \tag{22}$$

(Y - набор $3n - 3$ декартовых координат).

3. Отделение вращательных переменных. Для разделения КВ-движений в (22) вектор скорости $\dot{Y}_i (i = 1, 3n - 3)$ следует разложить в сумму двух составляющих

$$\dot{Y}_i = \left(|\omega\rangle \times |\tilde{Y}_i\rangle \right) + \left| \dot{\tilde{Y}}_i \right\rangle,$$

где $|\omega\rangle$ - вектор угловой скорости вращения молекулярной системы осей. Тогда

$$T^* = \frac{1}{2}\omega^+ I^* \omega + \frac{1}{2}\dot{Y}^+(T+t^*)\dot{Y} + \frac{1}{2}\omega^+ \tilde{Y}^+(T+t^*) I^\alpha \dot{Y} + \frac{1}{2}\dot{Y}^+(I^\alpha)^+(T+t^*) \tilde{Y} \omega. \quad (23)$$

Далее, представив вектор \tilde{Y}_i в виде суммы равновесного значения координаты Y_{i0} и отклонения от него $|Y_i\rangle$ и учитывая, что в координатах $|Y\rangle$ условие Экарта (18) имеет следующий вид $Y_0 I^\alpha T Y = 0$ (в матричных обозначениях), после ряда несложных преобразований из (23) получим

$$T = \frac{1}{2}\omega^+ I^* \omega + \frac{1}{2}\dot{Y}^+(T+t^*)\dot{Y} + \frac{1}{2}\omega^+ [Y^+(T+t^*) + Y_0 t^*] I^\alpha \dot{Y} + \frac{1}{2}\dot{Y}^+(I^\alpha)^+ [t^* Y_0^+ + (T+t^*) Y] \omega. \quad (24)$$

В выражении (24) переменные $|Y\rangle$ не являются независимыми. Чтобы окончательно в (24) отделить вращение от колебаний, из него следует исключить связь (18). Выбор условия Экарта (18), а не условия

$$\sum_i m_i^* (|x_{i0}\rangle \times |x_i\rangle) = 0 \quad (25)$$

обусловлен тем, что только использование связи (18) приводит к полному совпадению систем координат основной молекулы и изотопа. В силу того, что центр масс в выражении (24) уже отделен, условие (18) следует применять в видоизмененной форме. Тогда, переходя к новым переменным

$$\begin{pmatrix} X \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ r_\alpha & r_\beta \end{pmatrix} (Y), \quad (Y) = \begin{pmatrix} E \\ -r_\beta^{-1} r_\alpha \end{pmatrix} (X) = C|x\rangle,$$

получаем следующее выражение для КВ-энергии изотопа в системе координат основной молекулы

$$T^* = \frac{1}{2}(x, \omega) \begin{pmatrix} Y_x^+ & (\chi_x^*)^+ \\ \chi_x^* & I^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{X} \\ \omega \end{pmatrix}, \quad (26)$$

$$Y_x^* = C^+(T+t^*)C, \quad \chi_x^* = [x^+ C^+(T+t^*) + x_0 t^*] I^\alpha C$$

Поскольку потенциальная функция $U(x)$ для обеих молекул одинакова, далее матрицу Y_x^* и гармоническую часть потенциала U_0 мы можем одновременно привести к диагональному виду. В новых координатах, которые обозначим буквой ξ , классический и квантово-механический гамильтонианы изотопозамещенной молекулы по своему внешнему виду будут похожи на гамильтонианы основной молекулы, только вместо χ_ξ и μ_ξ будут стоять величины χ_ξ^* и μ_ξ^* . Однако следует отметить, что КВ-гамильтониан изотопа имеет ряд существенных отличий. В частности, кориолисов член этого оператора содержит в качестве слагаемого величину $X_0 t^* I^\alpha C$, которая раньше нам нигде не встречалась. Ее появление обусловлено не совсем обычным представлением КВ-составляющей полной энергии изотопа (в

силу того, что при разделении КВ-движений в изотопозамещенной молекуле мы вынуждены были пользоваться условием Экарта (18), слагаемое (25) оказалось неравным нулю из-за различия в массах m и m^*). Указанное обстоятельство приводит к появлению в КВ-гамильтониане изотопов постоянных кориолисова взаимодействия (ζ -постоянных) двух типов в соответствии с каждым из слагаемых в χ_x^* . Кроме того, из (26) видно, что в матрице Y_x^* и в традиционном кориолисовом члене присутствуют операторы t^* , которые как раз и должны определять изотопические сдвиги в частотах гармонических колебаний и в постоянных колебательно-вращательного кориолисова взаимодействия. Величины этих сдвигов при известном силовом поле легко могут быть оценены либо точным путем решения соответствующих вековых уравнений, либо приближенно по теории возмущений.

Описанная выше схема получения КВ-гамильтониана изотопозамещенной молекулы может показаться на первый взгляд несколько сложной. Однако это не так. Во-первых, эта схема достаточно логична и последовательна, поскольку учитывает все необходимые требования, предъявляемые к гамильтониану молекулярной системы (закон сохранения полного импульса, инвариантность потенциальной функции и т.д.). Во-вторых, все преобразования в этом гамильтониане, осуществляющие переходы от одних координат к другим, линейны, матрицы их легко находятся на основании масс ядер и равновесной геометрической конфигурации молекулы. И наконец, в-третьих, процедуры получения (расчета) параметров КВ-гамильтонианов как основной молекулы, так и изотопа легко поддаются программированию. Для этого необходимо только знание декартовых координат атомов в молекуле.

Литература

1. Вильсон Е, Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул.- М.,ИЛ,1960.
2. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры молекул.- М.,1970.
3. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И., Колебания молекул,-М.,1972
4. Флайгер У., Строение и динамика молекул. Т.1,2,-М.,Мир,1982
5. Махнев А.С., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н. Кинематическая ангармоничность в теории колебательных спектров молекул. // Вестник МГУ, химия, т.18, №6, стр644-651, 1977
6. Махнев А.С., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н., Нипан М.Е., Матвеев В.К. Квантово-механические расчеты колебательного спектра молекулы воды с учетом кинематической и динамической ангармоничности. // Вестник МГУ, химия, т.19, №1, стр16- 19, 1978
7. Махнев А.С. Колебательно-вращательный гамильтониан многоатомной молекулы в криволинейных внутренних координатах. // Известия МАН ВШ,№2(36).стр.82-89, 2006
8. Makhnirov A.S. About invariance of the potential function in Cartesian coordinates according to the isotope substitution. // Proc.SPIE, Vol.6580, (Dec.12,2006)
9. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. -М.; МГУ-Мир, 2001.
10. Born M., Oppenheimer R. Zur Quantentheorie der Molekeln // Ann. Phys. Vol. 84, №20, P.457 – 484, 1927
11. Eckart C. Some studies Concerning Rotating Axes an Polyatomic Molecules. // Phys.Rev. Vol. 47, №5, P.552 – 558, 1935
12. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц, -М., Наука, 1967.