

ЕЩЕ РАЗ О РАЗДЕЛЕНИИ КОЛЕБАНИЙ И ВРАЩЕНИЙ В ТЕОРИИ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

Л. А. Грибов

УДК 539.194

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской АН,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия; e-mail: l_gribov@mail.ru

(Поступила 19 декабря 2018)

Предлагаются новый метод решения задачи о разделении колебательных и вращательных движений в молекуле и формула для вращательных уровней энергии. Используется оператор кинетической энергии общего вида для произвольных обобщенных координат. Показано, что для трехатомной нелинейной молекулы движения разделяются точно. Задача о многоатомной молекуле сводится к “трехатомной”.

Ключевые слова: квантовая теория молекул, разделение колебаний и вращений, вращательные уровни энергии.

A new method for solving the problem of separation of vibrational and rotational motions in a molecule is proposed and a formula for rotational energy levels is derived. The general form of kinetic energy operator for arbitrary generalized coordinates is used. It is shown that the motions are separated exactly for a triatomic nonlinear molecule. The problem of a polyatomic molecule is reduced to the triatomic one.

Keywords: quantum theory of molecules, separation of vibrations and rotations, rotational energy levels.

Вопрос о разделении колебаний и вращений как целого в теории колебательно-вращательных спектров молекул рассматривался много раз (см., например, [1—21]), при этом, как правило, подходы базировались на условии Экарта [2, 3] и угловых координатах Эйлера. Ставились задачи о получении выражений для специального оператора, при использовании которого разделение колебаний и вращений становилось наиболее полным.

Опыт решения поставленной задачи приводит к двум выводам. Во-первых, разделение никогда не получается полным и поэтому ввести какой-нибудь один “наилучший” оператор не удастся. Математические выражения для операторов оказываются сложными и неудобными для вычислений. Во-вторых, в операторе вращения обязательно присутствуют параметры (моменты инерции), зависящие от мгновенной геометрии молекулы и, следовательно, от колебательных координат. Полное отделение колебаний от вращений для системы точек, колеблющихся около положений равновесия, становится в принципе невозможным.

Автором этой статьи в последние годы постоянно обращается внимание на то, что наиболее общий подход при постановке задач о молекулах должен базироваться на использовании не декартовых, сферических и других координат, а обобщенных, непосредственно связанных со структурой молекулы [22—30]. В этом случае получаются не только те же самые физические результаты, но и более общие. При этом существенно упрощается вычислительная процедура. Принципиально важно, что эти координаты позволяют вводить самые разнообразные потенциалы, что крайне затруднительно сделать, например, в декартовых координатах. Положение здесь аналогично классической механике, которая после Лагранжа вся базируется только на обобщенных координатах.

ONCE AGAIN ABOUT THE SEPARATION OF VIBRATIONS AND ROTATIONS IN THE THEORY OF MOLECULE SPECTRA

L. A. Gribov (V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 19 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russia; e-mail: l_gribov@mail.ru)

При записи уравнений выражение потенциала при переходе от классической механики к квантовой не изменяется. Рассматривается система связанных материальных точек, совершающих малые колебания около положений равновесия. При описании вращений используются, как и обычно, малые углы поворотов тела по отношению к неподвижным лабораторным осям. Примем оператор кинетической энергии в форме, традиционно применяющейся в теории колебаний молекул [21]:

$$H_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial'}{\partial q} T \frac{\partial}{\partial q},$$

где $\partial/\partial q$ — столбец производных по обобщенным координатам q , штрих означает транспонирование. Квадратная положительно определенная симметричная матрица кинематических коэффициентов T одна и та же как в уравнении Лагранжа, так и в уравнении Шрёдингера:

$$T = \mathbf{B}M^{-1}\mathbf{B}', \quad (1)$$

где M^{-1} — диагональная матрица обратных масс атомов; \mathbf{B} — прямоугольная матрица, связывающая скорости \dot{q}_k изменения обобщенных координат и декартовы скорости атомов $\dot{\mathbf{r}}_k$: $\dot{q} = \mathbf{B}\dot{\mathbf{r}}$.

Ясно, что разделение переменных в общем случае возможно только тогда, когда для разных совокупностей координат матрица T становится блочно-диагональной.

Нелинейная трехатомная молекула. Рассмотрим частную задачу, в которой возможно точное разделение переменных. Нелинейная трехатомная молекула имеет в якобиевой системе координат шесть степеней свободы: три для деформации и три для вращения. Для построения матрицы \mathbf{B} надо ввести скорости изменения этих обобщенных координат и выразить их через декартовы скорости $\dot{\mathbf{r}}_k$.

Опишем внутренние движения координатами расстояний s_1, s_2 между атомами 0 и 1, 0 и 2 и углом θ , образованным единичными направляющими векторами \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 , проведенными от атома 0 к атомам 1 и 2. При изменении таких координат плоскость (0, 1, 2) повернуться не может. Процедура построения строк матрицы \mathbf{B} для колебательных координат хорошо известна (см. [21], гл. 2).

Интересующее нас вращение молекулы как целого естественно связать с поворотами нормали \mathbf{n} к этой плоскости вокруг осей лабораторной системы координат. Обозначим орты этих осей $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y$ и \mathbf{e}_z . Воспользуемся результатом § 3.4 [20] и введем в качестве координат вращения ϕ_i проекции скорости поворота $\dot{\mathbf{n}}$ нормали \mathbf{n} на единичные векторы $\mathbf{g}_x, \mathbf{g}_y$ и \mathbf{g}_z такие, что $\mathbf{g}_x \perp (\mathbf{e}_x \times \mathbf{n})$, $\mathbf{g}_y \perp (\mathbf{e}_y \times \mathbf{n})$ и $\mathbf{g}_z \perp (\mathbf{e}_z \times \mathbf{n})$. Учитывая $\dot{\mathbf{n}} \perp \mathbf{n}$, получаем

$$\dot{\phi}_x = \mathbf{g}_x \dot{\mathbf{n}} = n \sin^{-1} \theta [(\dot{\mathbf{r}}_1 - \dot{\mathbf{r}}_0) s_1^{-1} \sin(\mathbf{e}_2, \mathbf{g}_x) - (\dot{\mathbf{r}}_2 - \dot{\mathbf{r}}_0) s_2^{-1} \sin(\mathbf{e}_1, \mathbf{g}_x)]$$

и аналогичные выражения для $\dot{\phi}_y$ и $\dot{\phi}_z$. Тогда строки матрицы \mathbf{B} для вращательных координат при использовании обозначений $a_i \equiv s_1^{-1} \sin(\mathbf{e}_2, \mathbf{g}_i)$ и $b_i \equiv s_2^{-1} \sin(\mathbf{e}_1, \mathbf{g}_i)$ ($i = x, y, z$) выглядят как

$$n \sin^{-1} \theta [a_i \quad -b_i \quad -(a_i - b_i)]. \quad (2)$$

Элементы строк матрицы \mathbf{B} для всех координат ϕ_x, ϕ_y и ϕ_z содержат один и тот же орт \mathbf{n} , и на первый взгляд кажется, что координаты ϕ_i вращению не отвечают. Однако этот орт умножается на разные коэффициенты. При изменении обобщенной координаты смещения атомов от начального положения определяются выражением $\dot{\mathbf{r}} = M^{-1} \mathbf{B}' T^{-1} \dot{q}$ [20, 21]. Отсюда видно, что, хотя все атомы тройки смещаются параллельно направлению \mathbf{n} (или перпендикулярно начальному расположению плоскости), величины этих смещений разные; плоскость повернется.

Так как элементы матрицы \mathbf{B} являются векторами, в соответствии с (1) элементы кинематической матрицы определяются суммой скалярных произведений элементов строк (2). Для диагональных элементов матрицы T получаем

$$\tau_{ii} = \sin^{-2} \theta [m_1^{-1} a_i^2 + m_2^{-1} b_i^2 + m_0^{-1} (a_i - b_i)^2] = J_i^{-1} \sin^{-2} \theta.$$

Здесь $i = x, y, z$, учтено $m_1^{-1} a_i^2 = m_1^{-1} s_1^{-2} \sin^2(\mathbf{e}_2, \mathbf{g}_i)$, произведения $m_1^{-1} s_1^{-2}$ и $m_2^{-1} s_2^{-2}$ есть обратные моменты инерции атомов 1 и 2 относительно точки 0; J_i^{-1} — линейная комбинация обратных моментов. Для недиагональных элементов

$$\tau_{ij} = \sin^{-2} \theta [m_1^{-1} a_i a_j + m_2^{-1} b_i b_j + m_0^{-1} (a_i - b_i)(a_j - b_j)].$$

Это позволяет построить симметричную матрицу третьего порядка. После диагонализации получим три оператора $\hat{H}_i = -(\hbar^2/2) \tau_i \partial^2 / \partial \phi_i^2$, где τ_i — обобщенный обратный момент инерции.

Для вращения потенциал не вводится, поэтому в качестве уровней энергии E_i примем собственные значения операторов \hat{H}_i , равные $-(\hbar^2/2)\tau_i\omega_n^2$, где ω_n — параметр собственной функции $\Psi_i = \sin \omega_n \varphi_i$. Для определения ω_n потребуем, чтобы функции были периодическими с интервалом 2π и нормированными. Совершая замену переменных $\omega_n \varphi_i \equiv \chi$, последовательно получаем: $\int_0^{2\pi} \omega_1^{-1} \sin^2 \chi d\chi = \pi\omega_1^{-1} = 1$, $\omega_1 = \pi$; $\int_0^{4\pi} \omega_2^{-1} \sin^2 \chi d\chi = 1$, $\omega_2 = 2\pi$ и т. д. На этом основании примем $E_i = -(\hbar^2/2)\tau_i\pi l_i^2$, где $l_i = 1, 2, \dots$ — квантовые числа.

Колебания от вращений отделяются полностью, если считать длины связей s_1 и s_2 и угол θ постоянными и отвечающими равновесному состоянию молекул. Координатные орты для движений в плоскости перпендикулярны \mathbf{n} и их скалярные произведения равны нулю. Поэтому матрица T получается квазидиагональной с двумя блоками. Уровни энергии для колебательно-вращательной задачи в гармоническом приближении определяются формулой

$$E_{\text{vib, rot}} = -(\hbar^2/2)\sum_{k=1}^3 \Omega_k (v_k + 1/2) - (\hbar^2/2)\sum_i \tau_i \pi l_i^2,$$

где Ω_k — частоты нормальных колебаний. Явно видна зависимость уровней энергии от колебательных (v_k) и вращательных (l_i) квантовых чисел.

Многоатомная молекула. Задача о вращении молекулы с большим числом атомов легко сводится к предыдущему случаю, если в качестве атомов 0, 1, 2 ввести центры масс трех групп атомов, выделенных из полного их набора так, чтобы они не имели общих атомов (см. [20], § 3.9). Это, очевидно, всегда можно сделать. Обозначим радиус-векторы этих центров масс \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 . Считаем, что центры масс не лежат на одной прямой, тогда с такой тройкой можно однозначно связать плоскость. Каждый фрагмент должен иметь большое число атомов, чтобы можно было считать, что при колебаниях отдельных атомов фрагментов их центры масс остаются неподвижными. Именно в этом случае поворот плоскости, определяемой точками \mathbf{R}_0 , \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 , можно связать с вращением тела как целого.

Имеем $\dot{\mathbf{R}}_n = M_n^{-1} \sum_{k=1}^{N_n} m_k(n) \dot{\mathbf{r}}_k(n) = M_n^{-1} [m(n)]' [\dot{\mathbf{r}}(n)]$, где M_n — полная масса n -й группы атомов молекулы; $m_k(n)$ и $\mathbf{r}_k(n)$ — массы и радиус-векторы атомов этой группы; $[m(n)]'$ — строка, содержащая массы атомов n -й группы; $[\dot{\mathbf{r}}(n)]$ — столбец декартовых скоростей той же группы атомов.

Матрица T для координат \mathbf{R}_n ($n = 1, 2, 0$) имеет вид

$$T = \begin{bmatrix} M_1^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & M_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & M_0^{-1} \end{bmatrix}.$$

Это выражение легко получить в соответствии с (1), если в качестве строк матрицы \mathbf{V} в соотношении $\dot{\mathbf{R}} = \mathbf{V}\dot{\mathbf{r}}$ принять строки $M_n^{-1} [[m(n)]' \ 0 \ 0]$. Видно, что задача полностью сводится к рассмотренному трехатомному варианту с направляющими векторами \mathbf{E}_{01} , \mathbf{E}_{02} с массами частиц M_1 , M_2 , M_0 .

Вектор нормали \mathbf{n} уже не перпендикулярен ортам для всех колебательных координат. Это приводит к появлению недиагональной субматрицы взаимодействий колебаний и вращений. При приближенном решении колебательно-вращательной задачи этой субматрицей можно пренебречь, учитывая соотношение масс атомов и полных масс групп молекулы.

При точном решении надо диагонализировать общую матрицу T без разделения переменных. При решении найдем не отдельно уровни энергии для колебаний и вращений, а значения колебательно-вращательных уровней. Если сохранить квазидиагональный вид матрицы T , то получим сумму двух задач — о колебаниях и вращении. Решение будет задаваться значениями колебательных (в гармоническом приближении) и вращательных квантовых чисел.

Зависимость элементов матрицы T для вращений от колебаний связана с тем, что в качестве колебательных координат используются длины связей s_k . Исключить эту зависимость и полностью отделить колебания от вращений можно, если усреднить оператор вращения по колебательным координатам. Тогда для длин связей получим постоянные члены, разумеется, различные для разных колебательных квантовых чисел.

Таким образом, с помощью обобщенных координат и соответствующего общего вида оператора кинетической энергии в уравнении Шрёдингера получены простые выражения для описания энергии вращения молекул как целого. Точное разделение колебаний и вращений возможно только для зада-

чи о трехатомной нелинейной молекуле. Показано, как можно свести произвольный случай к простейшему. Для полного отделения в общем выражении для уровней энергии колебательных и вращательных составляющих необходимо усреднение последних по колебательным функциям.

- [1] **М. А. Ельяшевич.** Тр. ГОИ, **12**, № 106 (1938) 3—134
- [2] **C. Eckart.** Phys. Rev., **46**, N 5 (1934) 383—387
- [3] **C. Eckart.** Phys. Rev., **47**, N 7 (1935) 552—558
- [4] **J. D. Louck.** J. Mol. Spectr., **61**, N 1 (1976) 107—137
- [5] **H. G. Kjaergaard, O. S. Mortensen.** Am. J. Phys., **58**, N 4 (1990) 344—347
- [6] **R. Meyer, Hs. H. Günthard.** J. Chem. Phys., **49**, N 4 (1968) 1510—1520
- [7] **H. M. Pickett.** J. Chem. Phys., **56**, N 4 (1972) 1715—1723
- [8] **J. Tennyson, B. T. Sutcliffe.** J. Chem. Phys., **77**, N 8 (1982) 4061—4072
- [9] **J. Tennyson, B. T. Sutcliffe.** J. Mol. Spectr., **101**, N 1 (1983) 71—82
- [10] **J. Tennyson, B. T. Sutcliffe.** J. Chem. Phys., **79**, N 1 (1983) 43—51
- [11] **S. N. Yurchenko, W. Thiel, P. Jensen.** J. Mol. Spectr., **245**, N 2 (2007) 126—140
- [12] **A. I. Pavlyuchko.** J. Struct. Chem., **36**, N 2 (1995) 210—224
- [13] **R. B. Gerber, M. A. Ratner.** Chem. Phys. Lett., **68**, N 1 (1979) 195—198
- [14] **J. M. Bowman.** Acc. Chem. Res., **19**, N 7 (1986) 202—208
- [15] **R. B. Gerber, M. A. Ratner.** Adv. Chem. Phys., **70**, N 1 (1988) 97—132
- [16] **C. Fabri, T. Furtenbacher, A. G. Császár.** Mol. Phys., **112**, N 18 (2014) 2462—2467
- [17] **E. Mátyus, G. Czakó, B. T. Sutcliffe, A. G. Császár.** J. Chem. Phys., **127**, N 8 (2007) 084102
- [18] **J. K. G. Watson.** Mol. Phys., **15**, N 5 (1968) 479—490
- [19] **Л. А. Грибов, А. П. Павлючко.** Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул, Москва, Наука (1998)
- [20] **Л. А. Грибов.** Колебания молекул, Москва, Книжный дом “ЛИБРОКОМ” (2009)
- [21] **М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов.** Колебания молекул, Москва, Наука (1972)
- [22] **Л. А. Грибов.** Журн. структ. химии, **59**, № 2 (2018) 284—287 [**L. A. Gribov.** J. Struct. Chem., **59** (2018) 272—275]
- [23] **Л. А. Грибов.** Химия высоких энергий, **50** № 5 (2016) 439—442 [**L. A. Gribov.** High Energy Chem., **50** (2016) 416—418]
- [24] **Л. А. Грибов.** Докл. РАН, **467**, № 1 (2016) 26—28 [**L. A. Gribov.** Dokl. Phys., **61** (2016) 105—107]
- [25] **Л. А. Грибов, Н. И. Прокофьева.** Журн. прикл. спектр., **80**, № 5 (2013) 669—674 [**L. A. Gribov, N. I. Prokofeva.** J. Appl. Spectr., **80** (2013) 651—657]
- [26] **Л. А. Грибов.** Химия высоких энергий, **48**, № 4 (2014) 259—266 [**L. A. Gribov.** High Energy Chem., **48** (2014) 217—224]
- [27] **Л. А. Грибов.** Химия высоких энергий, **52**, № 1 (2018) 3—7 [**L. A. Gribov.** High Energy Chem., **52** (2018) 1—5]
- [28] **Л. А. Грибов.** Журн. структ. химии, **59**, № 3 (2018) 527—529 [**L. A. Gribov.** J. Struct. Chem., **59** (2018) 503—505]
- [29] **Л. А. Грибов, И. В. Михайлов.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 5 (2018) 716—722 [**L. A. Gribov, I. V. Mikhailov.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 823—828]
- [30] **Л. А. Грибов.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 6 (2018) 1006—1010 [**L. A. Gribov.** J. Appl. Spectr., **85** (2018) 1128—1132]