Радиофизика и радиоастрономия, 1998, т. 3, №3, стр. 320-324

УДК 539.194

О некоторых возможностях применения операторов углового момента обобщенного ранга в теории вращательных спектров многоатомных молекул

О. И. Баскаков

Харьковский государственный университет,
310103, г.Харьков, пл. Свободы, 4

Статья поступила в редакцию 2 ноября 1998 г., после переработки 2 марта 1999 г.

Получены рекуррентные соотношения для компонент операторов углового момента обобщенного ранга, которые значительно упрощают проведение вычислений в теории вращательных и колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул. Найдена связь между параметрами эффективных вращательных гамильтонианов Уотсона, выраженных через обычные и обобщенные операторы углового момента.

Ключевые слова: молекула, гамильтониан, оператор углового момента, спектр.

Отримано рекурентні співвідношення для компонентів операторів кутового моменту узагальненого рангу, що значно спрощують проведення обчислень в теорії обертальних та коливально-обертальних спеткрів багатоатомних молекул. Знайдено зв'язок між параметрами ефективних обертальних гамільтоніанів Уотсона, які виражені через звичайні та узагальнені оператори кутового моменту.

Ключові слова: молекула, гамільтоніан, оператор кутового моменту, спектр.

Вращательные и колебательно-вращательные молекулярные спектры высокого разрешения содержат исключительно ценную информацию о строении многоатомных молекул и внутреннем силовом поле. Однако, современные методы позволяют получить полную информацию только для двухатомных и трехатомных молекул. Для молекул с большим числом атомов для решения этой задачи используются приближенные методы, в результате чего точность получаемых молекулярных структур на много порядков меньше точности измерений частот и волновых чисел спектральных линий. Разрешить эту проблему, по нашему мнению, возможно только в результате последовательного применения строгих численных методов.

Одним из основных этапов в проведении вычислений является осуществление контактного преобразования колебательно-вращательного гамильтониана

$$e^{iS} H_{vr} e^{-iS} = H_{eff} . \qquad (1)$$

Здесь H_{vr} – колебательно-вращательный гамильтониан; H_{eff} – эффективный гамильтониан; S – некоторый эрмитов оператор и e^{iS} – унитарный оператор.

Смысл выражения (1) и отдельных его составляющих следующий. H_{vr} и H_{eff} – это два совершенно разных по форме оператора, однако с одинаковыми собственными числами, которые равны энергиям уровней молекулы. Эти два оператора связаны друг с другом унитарным преобразованием. H_{vr} явно зависит от параметров молекулы, имеющих ясный физический смысл [1,2]. Однако найти точные решения уравнения Шредингера с H_{vr} в силу возникающих математических трудностей в настоящее время не представляется возможным. В то же время собственные значения и собственные функции H_{eff} находятся без труда. H_{eff} содержит параметры, не имеющие прямого физического смысла, но с высокой точностью определяемые из эксперимента. Таким образом, выражение (1) связывает два набора параметров. Один, который содержится в H_{eff}, определяется в результате обработки экспериментальных данных. Другой, от которого зависит H_{vr}, включает структурные и силовые параметры молекулы. Если не вдаваться в подробности, то можно сказать, что задача определения структуры молекулы заключается в нахождении такого функционального вида внутримолекулярной потенциальной энергии и таких расстояний между атомами, а также оператора S, при которых удовлетворяется уравнение (1).

На практике, при проведении численных расчетов, H_{vr}, H_{eff} и S удобно представить в виде операторных матриц, каждая клетка которых представляет собой бесконечный ряд, построенный на степенях компонент оператора углового момента J_x, J_y, J_z. Кроме того, (1) также представляется в виде ряда, содержащего вложенные друг в друга коммутаторы

$$H_{eff} = H_{vr} + i\left[S, H_{vr}\right] - \frac{1}{2}\left[S,\left[S, H_{vr}\right]\right] + ... \qquad (2)$$

Выражение (2) требует расчета большого числа коммутаторов различных произведений степеней J, что весьма трудно реализовать в виде численных алгоритмов. Существенное упрощение процесса вычислений можно получить, если вместо обычных компонент оператора углового момента использовать операторы момента количества движения обобщенного ранга, введенные в работе [3]. В настоящей работе рассматриваются некоторые вопросы применения этих операторов для проведения контактного преобразования (1). В частности, для них предложена более удобная нормировка, упрощающая вид конечных выражений, получены полезные рекуррентные соотношения между операторами различного ранга. Кроме того, с использованием этих операторов получен вид эффективных вращательных гамильтонианов Уотсона.

Оператор момента количества движения обобщенного ранга. Краткий обзор

В данном разделе для более ясного понимания последующих выкладок приводятся краткие сведения об операторах момента количества движения обобщенного ранга и их связи с операторами обычного углового момента.

Стандартным определением операторов момента количества движения обобщенного ранга является выражение

$$J^k = \left[\ldots\left[\left[J^1 \times J^1\right]^2 \times J^1\right]^3 \times \ldots J^1\right]^{k-1} \times J^1\Big]^k, \qquad (3)$$

где верхние индексы указывают на ранг оператора. Оператор J^k является неприводимым тензорным оператором относительно группы вращений и имеет $2k+1$ компоненту J_q^k. Компоненты оператора первого ранга J^1 совпадают с цилиндрическими компонентами обычного оператора углового момента. Если в качестве таковых выбрать компоненты относительно молекулярной системы координат, то

$$J_{\pm1}^1 = \pm\frac{J_x \mp iJ_y}{\sqrt{2}}; \qquad J_0^1 = J_z. \qquad (4)$$

Выражение (3) символически отражает процесс связывания операторов более низкого ранга в операторы более высокого ранга. В общем случае связывать можно операторы произвольного ранга $J^L = \left[J^{l_1} \times J^{l_2}\right]^L$. Записанная в явном виде через компоненты, эта процедура задается формулой

$$A_{l_1 l_2 L} J_M^L = \sum_{m_1+m_2=M} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM} J_{m_1}^{l_1} J_{m_2}^{l_2}, \qquad (5)$$

где $C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM}$ – коэффициенты Клебша-Гордана, а $A_{l_1 l_2 L}$ – оператор, инвариантный относительно вращений и выражающийся только через оператор J^2 квадрата полного углового момента. Тензоры ранга l_1 и l_2 с помощью выражения (5) могут связываться в тензоры, имеющие ранг L, значение которого находится в пределах от $|l_1 - l_2|$ до $l_1 + l_2$. Наиболее простое выражение получается для крайних компонент тензоров, когда в сумме остается один член и соответствующий коэффициент Клебша-Гордана равен 1:

$$J_k^k = \left(J_1^1\right)^k. \qquad (6)$$

Матричные элементы J_q^k в базисе D-функций Вигнера или функций симметричного волчка имеют вид [4]:

$$\left\langle j,k'\left|J_M^L\right|j,k\right\rangle = C_{jkLM}^{jk'} \frac{\left\langle j\left\|J^L\right\|j\right\rangle}{\sqrt{2j+1}}, \qquad (7)$$

где $\left\langle j\left\|J^L\right\|j\right\rangle$ – приведенный матричный элемент:

$$\left\langle j\left\|J^L\right\|j\right\rangle = \left[\frac{(2j+L+1)!\,L!\,L!}{2^L(2j-L)!(2L)!}\right]^{\frac{1}{2}}. \qquad (8)$$

Матричный элемент $A_{l_1 l_2 L}$ имеет вид:

$$\left\langle j,k'\left|A_{l_1 l_2 L}\right|j,k\right\rangle = \\ = \delta_{k'k}\frac{(-1)^L\sqrt{2L+1}\left\langle j\left\|J^{l_1}\right\|j\right\rangle\left\langle j\left\|J^{l_2}\right\|j\right\rangle}{\left\langle j\left\|J^L\right\|j\right\rangle}\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ j & j & j\end{Bmatrix}, \qquad (9)$$

где $\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ j & j & j\end{Bmatrix}$ – 6-j символы Вигнера.

Основной формулой, которую предлагается использовать для вычисления коммутаторов в (3), является формула, обратная (5):

$$J_{m_1}^{l_1} J_{m_2}^{l_2} = \sum_{L=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2} C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{LM} A_{l_1 l_2 L} J_M^L. \qquad (10)$$

Это выражение дает возможность при вычислении любого коммутатора в (3) иметь дело с произведениями только двух множителей вместо большого количества сомножителей в случае использования обычных операторов углового момента.

Результаты

а) Рекуррентные соотношения для компонент оператора количества движения обобщенного ранга

При проведении практических расчетов необходимо уметь выражать J_M^L через J_x, J_y, J_z, и любую степень J_x, J_y, J_z через J_M^L. Удобный способ для получения таких зависимостей это использование коротких рекуррентных соотношений между неприводимыми тензорными операторами различного ранга. В данном случае их можно получить, если в выражении (10) в качестве $J_{m_1}^{l_1}$ или $J_{m_2}^{l_2}$ взять оператор J_0^1. Тогда (10) преобразуется в выражение, содержащее только 3 компоненты J_M^L разного ранга:

$$C_{LM10}^{L+1M} J_M^{L+1} + \left(A_{L1L} C_{LM10}^{LM} - J_z\right) J_M^L + A_{L1L-1} C_{LM10}^{-1M} J_M^{L-1} = 0. \qquad (11)$$

Подстановка в (11) явных выражений для $A_{l_1 l_2 L}$ и коэффициентов Клебша-Гордана показывает, что конечные результаты будут иметь наиболее простой вид, если вместо операторов J_M^L ввести другой набор операторов T_M^L, которые определяются следующим соотношением:

$$T_M^L = \sqrt{\frac{(2L-1)!!}{L!}} J_M^L. \qquad (12)$$

По сути, T_M^L это те же J_M^L, но с другой нормировкой. Выражение (11), записанное через T_M^L приобретает следующий конечный вид:

$$\left[(L+1+M)(L+1-M)\right]^{1/2} T_M^{L+1} = (2L+1) T_M^L \times$$
$$\times \left(J_z + M/2\right) - \left[(L+M)(L-M)\right]^{1/2} \left(J^2 + \frac{1-L^2}{4}\right) T_M^{L-1}. \qquad (13)$$

Алгоритм построения выражения для произвольного T_M^L через операторы J^2, J_x, J_y, J_z состоит в последовательном применении формулы (13) с возрастающими значениями L. При этом операторы T_M^L с минимально возможным L при заданном M, $L=M$, определяются формулами (4) и (6). Кроме того, принимается во внимание, что $T_0^0 = 1$. Так, для M=0 получаем:

$$T_0^0 = 1,$$
$$T_0^1 = J_z,$$
$$T_0^2 = \frac{1}{2}\left(3J_z^2 - J^2\right),$$
$$T_0^3 = \frac{J_z}{2}\left(5J_z^2 - 3J^2 + 1\right),$$
$$T_0^4 = \frac{1}{8}\left(35J_z^4 - 30J^2 J_z^2 + 3J^4 + 25J_z^2 - 6J^2\right), \qquad (14)$$
$$T_0^5 = \frac{J_z}{8}\left(63J_z^4 - 70J^2 J_z^2 + 15J^4 + 105J_z^2 - 50J^2 + 12\right),$$
$$T_0^6 = \frac{1}{8}\left(23163J_z^6 - 315J^2 J_z^4 + 105J^4 J_z^2 - 5J^6 + 735J_z^4 - \right.$$
$$\left. - 525J^2 J_z^2 + 40J^4 + 294J_z^2 - 60J^2\right),$$

……………………………………………

Проверка выражения (13) осуществлялась путем вычисления его матричных элементов с использованием формул (7), (8) и (12). В результате вычислений получилось рекуррентное соотношение для коэффициентов Клебша-Гордана:

$$\left[(L+1+M)(L+1-M)(2j+L+2)(2j-1)\right]^{1/2} C_{jkL+1M}^{jk'} =$$
$$= (2L+1)(2k+M) C_{jkLM}^{jk'} -$$
$$- \left[(L+M)(L-M)(2j+L+1)(2j-L+1)\right]^{1/2} C_{jkL-1M}^{jk'}, \qquad (15)$$

которое полностью совпадает с частным случаем соотношения, приведенного в [4] (формула (25), с. 216). Отметим также, что (13), если в нем отбросить слагаемое $(1-L^2)/4$, а J^2 и J_z заменить на 1 и z соответственно и M положить равным 0, совпадает с рекуррентным соотношением для полиномов Лежандра. Поэтому в соотношениях (14) совокупность членов, у которых суммарная степень операторов J^2 и J_z равна рангу оператора T_0^L, совпадает с этими полиномами.

б) Рекуррентные соотношения для операторов $A_{l_1 l_2 L}$

При проведении упрощения коммутаторов в выражении (3) с помощью формулы (10) необходимо знать явный вид операторов $A_{l_1 l_2 L}$ как функций от степеней J^2. С первого взгляда представляется, что легче всего эту зависимость можно было бы найти, проанализировав матричные элементы $\langle j,k'|A_{l_1 l_2 L}|j,k\rangle$. Последние ищутся без труда. Однако выражения для этих матричных элементов оказываются чрезвычайно громоздкими (и в силу этого здесь не приводятся). Они не дают возможности выразить $A_{l_1 l_2 L}$ через степени J^2 или построить для этих целей какой-либо простой алгоритм. Если же воспользоваться рекуррентными соотношениями для 6-j символов, у которых один из индексов меняется на 1 [4], то нетрудно получить рекуррентные соотношения для операторов $A_{l_1 l_2 L}$:

$$2L(2L+1)(2L+3)[l_1(l_1+1)+l_2(l_2+1)-L(L+1)]A_{l_1 l_2 L}=4(2L+3)\times$$
$$\times[L(2L+1)(L+l_1+l_2+1)(l_1+l_2-L+1)(L-l_1+l_2)(L+l_1-l_2)]^{1/2}A_{l_1 l_2 L-1}+$$
$$+\left[4J^2-L(L+2)\right]L[(L+1)(2L+3)(L+l_1+l_2+2)\times$$
$$\times(l_1+l_2-L)(L-l_1+l_2+1)(L+l_1-l_2+1)]^{1/2}A_{l_1 l_2 L+1}\,. \tag{17}$$

Последовательное вычисление операторов $A_{l_1 l_2 L}$ по этой формуле следует начинать со случая $l_1+l_2=L$, для которого известно, что $A_{l_1 l_2 l_1+l_2}=1$, а слагаемое с $A_{l_1 l_2 l_1+l_2+1}$ становится равным 0.

в) Связь параметров эффективных гамильтонианов Уотсона, выраженных через обычные операторы углового момента и операторы обобщенного ранга

В молекулярной спектроскопии наиболее употребительными эффективными вращательными гамильтонианами H_{eff}, описывающими вращательный спектр молекул типа асимметричного волчка в изолированном колебательном состоянии, являются гамильтонианы Уотсона в А- и S- редукции [5]. С точностью до членов шестой степени операторов углового момента А-редуцированный гамильтониан имеет вид:

$$H_{eff}^{(A)}=AJ_z^2+BJ_x^2+CJ_y^2-\Delta_j J^4-\Delta_{jk}J^2J_z^2-\Delta_k J_z^4-$$
$$-2\delta_j J^2\left(J_x^2-J_y^2\right)-\delta_k\left[J_z^2,\left(J_x^2-J_y^2\right)\right]_+ +$$
$$+H_j J^6+H_{jk}J^4J_z^2+H_{kj}J^2J_z^4+H_k J_z^6+$$
$$+\left[h_j J^4+h_{jk}J^2J_z^2+h_k J_z^4,\left(J_x^2-J_y^2\right)\right]_+ . \tag{18}$$

S-редуцированный гамильтониан представляется в виде:

$$H_{eff}^{(S)}=AJ_z^2+BJ_x^2+CJ_y^2-D_j J^4-D_{jk}J^2J_z^2-$$
$$-D_k J_z^4+2d_1 J^2\left(J_+^2+J_-^2\right)+4d_2\left(J_+^4+J_-^4\right)+$$
$$+H_j J^6+H_{jk}J^4J_z^2+H_{kj}J^2J_z^4+H_k J_z^6+$$
$$+2h_1 J^4\left(J_+^2+J_-^2\right)+4h_2 J^2\left(J_+^4+J_-^4\right)+8h_3\left(J_+^6+J_-^6\right). \tag{19}$$

В этих выражениях A, B, C, Δ_j, D_j, и т. д. – вращательные и центробежные параметры молекулы, $[X,Y]_+=XY+YX$ – антикоммутатор, $J_+=J_x-iJ_y$, $J_-=J_x+iJ_y$.

Предметом подавляющего большинства экспериментальных работ, посвященных изучению вращательных и колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул, является определение численных значений вращательных и центробежных параметров, то есть параметров гамильтониана (18) либо (19). Для извлечения из этих параметров информации о структуре молекулы с использованием преимуществ, которые дает применение операторов углового момента обобщенного ранга, необходимо, чтобы в (18) и (19) гамильтонианы H_{eff} были выражены через операторы углового момента обобщенного ранга. Кроме того, нужны соотношения, связывающие параметры этих гамильтонианов. Эти выражения получены нами в результате обращения формул (13) и (14). Ниже приведены все слагаемые S-редуцированного гамильтониана (19), выраженного через операторы углового момента обобщенного ранга и степени оператора квадрата углового момента. Напротив каждого оператора приведено выражение для коэффициента при этом операторе, записанное через параметры стандартного гамильтониана Уотсона (19).

J^2	$\frac{1}{3}(A+B+C)+\frac{1}{15}D_k+\frac{1}{21}H_k$,
T_0^2	$\frac{1}{3}(2A-B-C)+\frac{10}{21}D_k+\frac{2}{3}H_k$,
J^4	$-D_j-\frac{1}{3}D_{jk}-\frac{1}{5}D_k-\frac{1}{15}H_{jk}-\frac{1}{7}H_k$,
$J^2T_0^2$	$-\frac{2}{3}D_{jk}-\frac{4}{7}D_k-\frac{10}{21}H_{jk}-\frac{20}{21}H_k$,

$$T_0^4 \qquad -\frac{8}{35}D_k - \frac{8}{11}H_k,$$

$$J^6 \qquad H_j + \frac{1}{3}H_{jk} + \frac{1}{5}H_{kj} + \frac{1}{7}H_k,$$

$$J^4T_0^2 \qquad \frac{2}{3}H_{jk} + \frac{4}{7}H_{kj} + \frac{10}{21}H_k,$$

$$J^2T_0^4 \qquad \frac{8}{35}H_{kj} + \frac{24}{77}H_k,$$

$$T_0^6 \qquad \frac{16}{231}H_k,$$

$$T_2^2 + T_{-2}^2 \qquad \frac{1}{\sqrt{6}}(B-C),$$

$$T_4^4 + T_{-4}^4 \qquad 8\sqrt{\frac{2}{35}}d_2,$$

$$J^2\left(T_2^2 + T_{-2}^2\right) \qquad 2\sqrt{\frac{2}{3}}d_1,$$

$$T_6^6 + T_{-6}^6 \qquad \frac{32}{\sqrt{231}}h_3,$$

$$J^2\left(T_4^4 + T_{-4}^4\right) \qquad 8\sqrt{\frac{2}{35}}h_2,$$

$$J^4\left(T_2^2 + T_{-2}^2\right) \qquad 2\sqrt{\frac{2}{3}}h_1.$$

Связь между двумя эквивалентными формами A-редуцированного гамильтониана для членов, содержащих только степени J^2 и компоненты оператора углового момента обобщенного ранга с нулевым индексом практически не отличается от записанных выше соотношений для S-редуцированного гамильтониана. Единственное отличие состоит в том, что в выражениях, содержащих D_j, D_{jk} и D_k, эти параметры следует заменить на $-\Delta_j$, $-\Delta_{jk}$ и $-\Delta_k$. Члены же, содержащие операторы обобщенного ранга с ненулевым индексом имеют вид:

$$T_2^2 + T_{-2}^2 \qquad \sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{1}{2}(B-C) + \frac{\sqrt{2}}{7}\delta_k + \frac{50\sqrt{2}+14\sqrt{5}}{98}h_k\right),$$

$$J^2\left(T_2^2 + T_{-2}^2\right)$$

$$-\sqrt{\frac{2}{3}}\left(\frac{2}{21}\left(2\sqrt{2}+7\right)\delta_k + 2\delta_j + \frac{2}{7\sqrt{3}}h_{jk} + \frac{59\sqrt{5}+1100\sqrt{2}+196}{1470}h_k\right),$$

$$T_2^4 + T_{-2}^4 \qquad -\sqrt{\frac{2}{5}}\left(\frac{4}{7}\delta_k + \frac{1}{11}h_k\right),$$

$$J^4\left(T_2^2 + T_{-2}^2\right) \qquad \sqrt{\frac{2}{3}}\left(2h_j + \frac{2}{21}\left(2\sqrt{2}+7\right)h_{jk} + \frac{\sqrt{5}+120\sqrt{2}+294}{735}\right),$$

$$J^2\left(T_2^4 + T_{-2}^4\right) \qquad \sqrt{\frac{2}{5}}\left(\frac{4}{7}h_{jk} + \frac{36}{77}h_k\right)$$

$$T_2^6 + T_{-2}^6 \qquad \frac{32}{33\sqrt{105}}h_k.$$

Выводы

В работе получены рекуррентные соотношения между компонентами оператора момента количества обобщенного ранга T_M^L, инвариантными операторами $A_{l_1 l_2 L}$, а также связь между параметрами эффективного гамильтониана Уотсона, выраженного через обычные операторы углового момента и момента количества движения обобщенного ранга. Эти соотношения должны значительно упростить решение задачи определения прецизионной структуры многоатомных молекул по их вращательным и колебательно-вращательным спектрам, которая в настоящее время решена только для двухатомных и некоторых трехатомных молекул.

Литература

1. W. Gordy, R. L. Cook. Microwave molecular spectra. Ed by W. West. Interscience Publishers, New York, 1970, 592 pp.
2. H. H. Nielsen. Rev. Mod. Phys. 1951, **23**, pp. 90-136.
3. З. Б. Рудзикас, А. А. Бандайтис, М. И. Визбрайте, А. П. Юцис. Литовский физический сборник. 1964, вып. 4, №1, с. 5-11.
4. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Ленинград, Наука, 1975, 439 с.
5. J. K. G. Watson. In: "Vibrational spectra and structure". Elseiver, Amsterdam, 1977, **6**, Chap. 1, pp. 1-89.

On Some Possibilities of Application of Generalized Rank Angular Momentum Operators in Theory of Rotational Spectra of Many Atom Molecules

O. I. Baskakov

The recurrence relationships for the components of generalized rank angular momentum operator have been developed. Their usage considerably simplifies calculations in the theory of rotational and vibration-rotational molecular spectra. The relations between parameters of effective rotational Watson's Hamiltonians expressed in the terms of ordinary and generalized rank angular momentum operators were found.

KEY WORDS: molecule, Hamiltonian, angular momentum operator, spectrum.