

XX СИМПОЗИУМ ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ (HIGHRUS-2023)

УДК: 535.343

О ВЕКТОРНОЙ МОДЕЛИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОПЕРАТОРА
КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ МНОГОЧАСТИЧНЫХ СИСТЕМ
К ОПИСАНИЮ ВНУТРЕННИХ ДВИЖЕНИЙ¹

© 2024 г. Б. К. Новосадов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, Москва, Россия

e-mail: bk.novosadov@mail.ru; novosadov44@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 10.11.2023 г.

Спектроскопия высокого разрешения малых молекул и радикалов связана с интерпретацией вращательно-колебательных спектров, теория которых основана на исследовании внутренних движений свободной системы частиц и ее вращении как целого. В данной работе в дополнение к методам дифференциальной геометрии рассмотрена векторная версия преобразования оператора кинетической энергии системы многих частиц, в котором оператор энергии вращения системы как целого выражен через квадрат полного углового момента относительно центра масс системы частиц. Показано, что построение решения уравнения Шрёдингера для атомно-молекулярных систем в виде произведения мультиполярной гармоник и собственной функции энергии согласуется с выводом, полученным методами дифференциальной геометрии, о том, что внутренние движения многочастичных систем совершаются при условии нулевого углового момента и под влиянием эффективных центробежных потенциалов и дополнительных градиентных вкладов, отвечающих вращательным состояниям полного углового момента, которые имеют место в системе многих частиц также при нулевом значении полного углового момента.

Ключевые слова: метод дифференциальной геометрии, оператор энергии вращения системы, атомно-молекулярные системы, уравнение Шрёдингера

DOI: 10.31857/S0044453724050056, EDN: PKEQLC

ВВЕДЕНИЕ

Проблема разделения видов движения в молекулярных системах не потеряла актуальности до сего времени и в работах [1–5] поставлен вопрос о том, что такое колебательное движение системы частиц с точки зрения дифференциальной геометрии. В то же время векторная модель, использующая координатное представление, более привычна в конкретных физических приложениях, и векторные образы обладают наглядностью. В руководствах и публикациях по теории колебаний молекул [6–8] обсуждается, как правило, классическое выражение кинетической энергии, имеющее дело с понятием скорости движения частицы, и квантовая теория привлекается при вычислении колебательно-вращательного спектра системы. В цитированных работах [1–5] также, в основном, доказательства проводятся в классических понятиях

векторного пространства скоростей, так называемого касательного пространства по отношению к координатному пространству частиц. В теории колебаний молекул движение замкнутой системы рассматривается относительно ее центра масс, которого движение подчиняется I закону Ньютона.

Цель данной работы состоит в более наглядном представлении оператора кинетической энергии атомно-молекулярной системы в рамках векторного анализа в виде суммы энергии вращения системы как целого и оператора кинетической энергии внутренних движений относительно центра масс. В цитированных выше работах явное представление оператора в векторных обозначениях, аналогичное нашему, не содержится. Мы обращаем также внимание на вырождение состояний углового момента системы многих частиц, которое в литературе по физической химии и молекулярной спектроскопии подробно не обсуждалось.

¹ Иркутская обл., пос. Чара, 3–7 июля 2023 года.

*Связь оператора кинетической энергии
с оператором углового момента системы частиц*

По определению полного углового момента имеем векторную сумму векторных произведений радиус векторов и импульсов частиц

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i. \quad (1)$$

Кинетическая энергия системы частиц связана фундаментальным соотношением с полным угловым моментом, которое очевидно в случае одной частицы. В самом деле,

$$L^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2,$$

где $L_x = yp_z - zp_y$, и т.д. В квантовой механике следует учесть свойство некоммутативности координат и соответствующих компонент оператора импульса, при этом получается векторное соотношение

$$L^2 = r^2 p^2 - (\mathbf{r}\mathbf{p})^2 + i\hbar(\mathbf{r}\mathbf{p}), \quad (2)$$

где при вычислении квадрата скалярного произведения радиус-вектора и импульса частицы в этом выражении считаем импульс c -числом. Квадрат импульса пропорционален кинетической энергии частицы, поэтому приходим к хорошо известной в квантовой механике формуле [9]

$$T = \frac{L^2}{2mr^2} + \frac{1}{2mr^2} [(\mathbf{r}\mathbf{p})^2 - i\hbar(\mathbf{r}\mathbf{p})]. \quad (3)$$

Пренебрегая скалярным произведением векторов с постоянной Планка, получаем классическое соотношение между кинетической энергией и угловым моментом движущейся частицы. Здесь первый член в правой части равенства есть энергия вращения частицы, равная квадрату углового момента, деленному на удвоенный момент инерции частицы. Вторая часть суммы (3) представляет кинетическую энергию движения частицы вдоль радиуса относительно начала координат. Квантование углового момента оставляет вращательную энергию зависимой от радиального движения, поэтому сохранение вращательной энергии возможно лишь при условии постоянства момента инерции частицы, то есть при ее движении по сферической поверхности.

Для системы многих частиц принципиально важно проанализировать аналогичную формулу [10], связывающую кинетическую энергию и полный угловой момент системы. Вывод этой формулы не столь очевиден, как в случае одной частицы,

поэтому для ясности изложения наметим путь вывода фундаментального соотношения.

Возведем в квадрат выражение момента (1),

$$L^2 = \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^n L_i^2 + \sum_{i=1, i \neq j}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j. \quad (4)$$

Правая часть равенства содержит квадратичное и билинейное по моментам выражения.

С помощью соотношения (2) преобразуем квадраты угловых моментов частиц:

$$\sum_{i=1}^n L_i^2 = \sum_{i=1}^n \left[r_i^2 p_i^2 - (\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i)^2 + i\hbar(\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i) \right]. \quad (5)$$

В квадратных скобках в правой части равенства первый член суммы содержит квадраты импульсов, определяющие кинетическую энергию частиц. Произведем с ними тождественное алгебраическое преобразование, умножив и разделив их на массу соответствующей частицы,

$$\sum_{i=1}^n r_i^2 p_i^2 = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \frac{p_i^2}{m_i} = \sum_{i=1}^n (J - J_i) \frac{p_i^2}{m_i} \quad (6)$$

где введены моменты инерции системы частиц

$$J = \sum_{i=1}^n m_i r_i^2, \quad J_i = J - m_i r_i^2. \quad (7)$$

Учитывая, что полный момент инерции не зависит от индекса суммирования, мы можем вынести его величину за знак суммы, тогда в сумме останется удвоенная кинетическая энергия системы частиц и сумму (6) можно записать в следующем виде

$$\sum_{i=1}^n r_i^2 p_i^2 = 2JT - \sum_{i=1}^n J_i \frac{p_i^2}{m_i}, \quad (8)$$

где $T = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i}$.

Подставляя это выражение в формулы (5) и (4), получим выражение кинетической энергии T через квадрат углового момента системы частиц

$$T = \frac{L^2}{2J} + \sum_{i=1}^n \frac{J_i}{J} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2J} \sum_{i=1}^n \left[-(\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i)^2 + i\hbar(\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i) \right] - \frac{1}{2J} \sum_{i=1, i \neq j}^n \sum_{j=1}^n \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j. \quad (9)$$

Сохранение полного углового момента системы частиц позволяет заменить оператор квадрата момента собственным числом $L(L+1)$. Энергия вращения системы преобразуется в потенциал инерционного отталкивания частиц при вращении относительно центра масс. Остальные вклады в кинетическую энергию системы составляют энергию внутреннего движения частиц, отвечающую также за колебания относительно центра масс при дискретных устойчивых состояниях квантовой системы. Билинейные по импульсам вклады в последней сумме (9) относятся к градиентным силам, напоминающим силы магнитных полей, согласно выводам работ [1–5] по дифференциальной геометрии движения системы тел. В указанных работах не дано идентичного нашему векторного выражения кинетической энергии системы через полный момент импульса. При перенесении начала координат в подвижную точку молекулы, например, в центр масс ядер, наблюдатель оказывается в инерциальной системе отсчета, относительно которой выражение энергии системы будет содержать небольшие инерционные вклады сил Кориолиса, которые можно проанализировать с помощью разложения моментов инерции в формуле (12) по смещениям ядер и электронов. В [11] даны выражения оператора кинетической энергии молекулы в разных подвижных системах отсчета молекулы.

Вывод работы [2], в которой был поднят вопрос о математическом определении подпространства колебательных скоростей среди всего линейного векторного пространства скоростей частиц, гласит, что при колебательном движении полный угловой момент относительно центра масс системы тождественно равен нулю. Последнее предложение означает, что в формуле (9) три суммы операторов в правой части соотношения соответствуют кинетической энергии внутренних движений частиц при равенстве нулю углового момента этих движений. После подстановки собственного значения оператора полного углового момента в оператор (9) получающееся выражение оператора кинетической энергии системы вместе с оператором потенциальной энергии системы частиц дает гамильтониан движения системы частиц с нулевым полным угловым моментом. Данное выражение не ограничивает характер движения только малыми колебаниями в случае колебаний молекул, но также позволяет описывать колебания атомов большой амплитуды, при которых полный угловой момент равен нулю. Наши рассуждения касаются квантового описания внутренних движений. Классическая картина колебательных движений, как отмечают авторы [1–5], может иметь интересную особенность, связанную с тем наблюдением, что после полного цикла колебаний системы частиц конфигурация последней в итоге может быть представлена как чистое вращение от исходной конфигурации к конечной.

И здесь в качестве примера приводится движение кошки при падении с высоты (см. также [12]), когда она падает на четыре лапы, хотя исходная конфигурация частей ее тела относительно центра масс была иной. Еще раз упомянем, что анализ колебаний молекул в работах [1–5] проводился методами дифференциальной геометрии. Оператор (9) описывает кинематику движения системы частиц, совершающих вращение как целого с известным полным моментом системы и внутренние движения с нулевым угловым моментом. Теперь обратимся к уравнению полного углового момента системы частиц и получим алгоритм вычисления волновых функций момента импульса.

Собственные функции полного углового момента системы частиц

Угловой момент системы частиц определяется как векторная сумма угловых моментов частиц формулой (1). Уравнение на собственные значения момента задается оператором квадрата полного углового момента (4)

$$L^2\chi(\theta, \varphi) = \lambda\chi(\theta, \varphi), \quad (10)$$

где λ — параметр уравнения, собственные значения которого предстоит вычислить, χ — волновая функция полного момента, аргументы θ и φ обозначают совокупность сферических углов радиусов-векторов системы частиц. Будем также применять обозначение указанной совокупности переменных как $\omega \equiv \theta, \varphi \equiv \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2, \dots, \theta_N, \varphi_N$.

Собственными функциями операторов L_i^2 являются сферические гармоники по сферическим координатам отдельных частиц. Векторный оператор полного момента представляет собой сумму векторов моментов частиц, поэтому решение уравнения (10) можно получить в виде разложения по произведениям сферических гармоник $Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i)$:

$$\chi(\omega) = \sum_{\sigma} c_{\sigma} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N), \quad (11)$$

где c_{σ} — коэффициенты разложения, σ обозначает совокупность квантовых чисел l, m : $\sigma \equiv \{l_1 m_1, l_2 m_2, \dots, l_N m_N\}$.

Рассмотрим действие оператора L^2 на произведение сферических гармоник

$$\left(\sum_{i=1}^N L_i^2 + \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j \right) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N). \quad (12)$$

Нам понадобятся следующие соотношения для определения действия операторов углового момента частиц, которые удобнее всего представить через циклические компоненты [13]

$$L_{\pm 1} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{l(l+1) - m(m \pm 1)}{2}} Y_{l, m \pm 1}(\theta, \varphi),$$

$$L_0 Y_{lm}(\theta, \varphi) = m Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

$$L^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (13)$$

Данные соотношения можно записать также через коэффициенты Вигнера

$$L_{\mu} Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{l(l+1)} C_{lm, l\mu}^{l, m+\mu} Y_{l, m+\mu}(\theta, \varphi),$$

$$\mu = 0, \pm 1. \quad (14)$$

Первая сумма операторов (12) согласно уравнению (13) приводит к умножению сферических гармоник на сумму чисел

$$\left(\sum_{i=1}^N L_i^2 \right) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N) =$$

$$= \left(\sum_{i=1}^N [l_i(l_i + 1)] \right) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N). \quad (15)$$

Вторая сумма операторов в (12) преобразует произведение сферических гармоник в сумму произведений таковых с различными числами m ; для вывода необходимых формул удобнее всего воспользоваться представлением скалярных произведений моментов в циклических координатах по формулам (13). Имеем

$$\left(\sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j \right) Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N) =$$

$$= \left(\sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N (-L_{i,+1} L_{j,-1} + L_{i,0} L_{j,0} - L_{i,-1} L_{j,+1}) \right) \times$$

$$\times Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) \cdot \dots \cdot Y_{l_N m_N}(\theta_N, \varphi_N). \quad (16)$$

Выделим в произведении сферических функций пару с индексами i и j и запишем результат

действия произведения операторов моментов частиц:

$$(-L_{i,+1} L_{j,-1} + L_{i,0} L_{j,0} - L_{i,-1} L_{j,+1}) \times$$

$$\times Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i) Y_{l_j m_j}(\theta_j, \varphi_j) = m_i m_j Y_{l_i m_i}(\theta_i, \varphi_i) \times$$

$$\times Y_{l_j m_j}(\theta_j, \varphi_j) - \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i + 1)} \times$$

$$\times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j - 1)} Y_{l_i m_i + 1}(\theta_i, \varphi_i) \times \quad (17)$$

$$\times Y_{l_j m_j - 1}(\theta_j, \varphi_j) - \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i - 1)} \times$$

$$\times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j + 1)} Y_{l_i m_i - 1}(\theta_i, \varphi_i) \times$$

$$\times Y_{l_j m_j + 1}(\theta_j, \varphi_j).$$

Соединяя результаты (15) и (16), получим искомую формулу действия оператора квадрата полного кинетического момента системы частиц на произведение сферических гармоник, зависящих от сферических углов направлений радиус-векторов частиц относительно центра масс системы,

$$\left(\sum_{i=1}^N \mathbf{L}_i \right)^2 \prod_{j=1}^N Y_{l_j m_j}(\omega_j) =$$

$$= \left(\sum_{i=1}^N l_i(l_i + 1) + \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N m_i m_j \right) \prod_{j=1}^N Y_{l_j m_j}(\omega_j) -$$

$$- \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i + 1)} \times$$

$$\times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j - 1)} Y_{l_i m_i + 1}(\omega_i) Y_{l_j m_j - 1}(\omega_j) \times \quad (18)$$

$$\times \prod_{r=1, r \neq i, j}^N Y_{l_r m_r}(\omega_r) -$$

$$- \sum_{i \neq j=1}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i - 1)} \times$$

$$\times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j + 1)} Y_{l_i m_i - 1}(\omega_i) Y_{l_j m_j + 1}(\omega_j) \times$$

$$\times \prod_{r=1, r \neq i, j}^N Y_{l_r m_r}(\omega_r).$$

Для вычисления коэффициентов c_{σ} в разложении (11) получим систему уравнений на основании соотношения (18), для чего умножим его слева на произведение комплексно-сопряженных сферических гармоник с другим набором индексов σ' и проинтегрируем (усредним) по сферическим углам направлений всех радиусов-векторов частиц. Далее воспользуемся соотношением ортонормировки сферических гармоник

$$\int d\omega Y_{l'm'}^*(\omega) Y_{lm}(\omega) = \delta_{l'l} \delta_{m'm}, \quad (19)$$

где $\delta_{l'l}$, $\delta_{m'm}$ — символы Кронекера. Получим алгебраическую систему уравнений относительно коэффициентов c_σ и параметра задачи λ . В матричной записи уравнение имеет вид

$$A\mathbf{c} = \lambda\mathbf{c}, \quad (20)$$

где вектор $\mathbf{c}$ имеет компоненты c_σ , а элементы эрмитовой матрицы A вычисляются по формуле

$$\begin{aligned} a_{\sigma'\sigma} = & \prod_{i=1}^N \delta_{l'_i l_i} \left\{ \left(\sum_{i=1}^N l_i(l_i + 1) + \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N m_i m_j \right) \times \right. \\ & \times \prod_{r=1}^N \delta_{m'_r m_r} - \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i + 1)} \times \\ & \times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j - 1)} \delta_{m'_i m_i + 1} \delta_{m'_j m_j - 1} \times \\ & \times \prod_{r=1, r \neq i, j}^N \delta_{m'_r m_r} - \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \sqrt{l_i(l_i + 1) - m_i(m_i - 1)} \times \\ & \times \sqrt{l_j(l_j + 1) - m_j(m_j + 1)} \delta_{m'_i m_i - 1} \delta_{m'_j m_j + 1} \times \\ & \left. \times \prod_{r=1, r \neq i, j}^N \delta_{m'_r m_r} \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

Обсудим структуру матрицы A . Из формулы матричного элемента следует, что матрица A имеет бесконечный порядок, однако она имеет блочно-диагональный вид, причем порядки блоков конечны, что следует из наличия символов Кронекера. Стало быть, каждый блок дает конечную систему алгебраических уравнений, которые могут быть решены либо явно, либо с помощью численного метода диагонализации. Каждый блок отвечает определенному набору чисел l_i и определенной сумме чисел m_i . Тем самым, изучая структуру матричных блоков, можно найти классификацию состояний системы частиц относительно величин кинетического момента. Вычисление собственных векторов и собственных значений матричных блоков позволяет определить мультиплеты состояний с определенными значениями полного кинетического момента системы частиц.

Своеобразие решения уравнения на собственные значения полного углового момента системы частиц обнаруживается в появлении счетного множества вырожденных собственных функций углового момента даже при нулевом полном моменте. Именно эта «неоднозначность» при определении колебательных состояний молекул установлена в исследованиях авторов [1–5] при помощи методов дифференциальной геометрии. Иными словами, заданному целочисленному значению полного углового момента

системы принадлежит множество собственных функций, представляющих различные вращательные состояния системы частиц. Соответственно этому будут различаться дополнительные центробежные потенциалы «градиентного типа» (как называют их цитированные выше авторы) в последней сумме оператора кинетической энергии (9). Это важное заключение для теории вращательно-колебательных спектров многочастичных систем приводит к необходимости классифицировать состояния молекул также по индексу вращательного состояния, отвечающего номеру собственной функции полного углового момента. Получаются серии колебательных состояний в соответствии с номером вырожденного вращательного состояния, слегка сдвинутые вверх по энергии относительно друг друга.

Эта детализированная структура вращательно-колебательного спектра сложных систем существенна при рассмотрении малых многоатомных молекул и радикалов, что представляет существенный интерес в теории элементарных химических реакций и в идентификации молекулярных структур в космохимии.

Обратим внимание на то, что даже при нулевом значении полного углового момента в различных вращательных состояниях вклады в центробежную энергию от последней операторной суммы в кинетическом операторе (9) будут отличаться в соответствии с различием вырожденных решений. Чтобы убедиться в этом, приведем важные в приложениях первые функции вырожденных собственных функций (мультиполярные гармоники) при $L = 0$ конкретно для систем двух, трех и четырех частиц в центральном поле ($\omega \equiv \theta, \varphi$) —

две частицы:

$$\begin{aligned} \chi_1(\omega_1, \omega_2) &= Y_{00}(\omega_1) Y_{00}(\omega_2), \\ \chi_2(\omega_1, \omega_2) &= 3^{-1/2} (Y_{10}(\omega_1) Y_{10}(\omega_2) + \\ &+ Y_{11}(\omega_1) Y_{1-1}(\omega_2) + Y_{1-1}(\omega_1) Y_{11}(\omega_2)), \\ \chi_3(\omega_1, \omega_2) &= 5^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{2a}(\omega_1) Y_{2b}(\omega_2); \quad |a|, |b| \leq 2; \end{aligned}$$

три частицы:

(в дальнейшем для краткости записи опустим аргументы сферических функций, оставляя лишь номера аргументов):

$$\begin{aligned} \chi_1(1, 2, 3) &= Y_{00}(1) Y_{00}(2) Y_{00}(3), \\ \chi_2(1, 2, 3) &= 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1) Y_{1b}(2) Y_{00}(3), \\ \chi_3(1, 2, 3) &= 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1) Y_{00}(2) Y_{1b}(3), \\ \chi_4(1, 2, 3) &= 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1) Y_{1a}(2) Y_{1b}(3); \end{aligned}$$

из функций (2), (3) и (4) следует составить произвольные линейные комбинации в силу их ортогональности и получить три собственные функции для $L = 0$ согласно неприводимым представлениям группы перестановки трех частиц.

Аналогично получаем еще три вырожденные триполярные гармоники для $L = 0$ с другими моментами трех частиц

$$\chi_5(1,2,3) = 5^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{2a}(1)Y_{2b}(2)Y_{00}(3),$$

$$\chi_6(1,2,3) = 5^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{2a}(1)Y_{00}(2)Y_{2b}(3),$$

$$\chi_7(1,2,3) = 5^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1)Y_{2a}(2)Y_{2b}(3)$$

из функций (5), (6) и (7) образуются линейные комбинации вращательных состояний системы трех частиц, отвечающих неприводимым представлениям группы перестановок.

Четыре частицы:

$$\chi_1(1,2,3,4) = Y_{00}(1)Y_{00}(2)Y_{00}(3)Y_{00}(4),$$

$$\chi_2(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1)Y_{1b}(2)Y_{00}(3)Y_{00}(4),$$

$$\chi_3(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1)Y_{00}(2)Y_{1b}(3)Y_{00}(4),$$

$$\chi_4(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{1a}(1)Y_{00}(2)Y_{00}(3)Y_{1b}(4),$$

$$\chi_5(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1)Y_{1a}(2)Y_{1b}(3)Y_{00}(4),$$

$$\chi_6(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1)Y_{1a}(2)Y_{00}(3)Y_{1b}(4),$$

$$\chi_7(1,2,3,4) = 3^{-1/2} \sum_{a+b=0} Y_{00}(1)Y_{00}(2)Y_{1a}(3)Y_{1b}(4);$$

функции (2)–(7) образуют ортогональный базис для линейных комбинаций неприводимых представлений группы перестановок четырех частиц (4-полярных гармоник). Далее последовательно рассматривая блоки матричного уравнения (20), аналогично вычисляем в ходе диагонализации матриц коэффициенты линейных комбинаций произведений высших сферических гармоник по углам радиусов-векторов отдельных частиц, составляющие мультиполярные гармоники с более высокими квантовыми числами L .

Мы видим, что моменты частиц не равны нулю во вторых и следующих по номеру приведенных выше собственных функциях полного момента и соответственно вклады в центробежные потенциалы частиц будут различаться в разных

вырожденных вращательных состояниях системы. Стало быть, положения равновесия и потенциальные функции в различных вращательных состояниях молекулы будут слегка отличаться, и колебательные спектры образуют серии при заданных вращательных состояниях с небольшим (в микроволновом масштабе) сдвигом вверх по энергии серий в последовательности нумерации вращательных состояний. Задавая полный момент системы частиц, по функции вращательного состояния системы можно получить форму вращательного потенциала, связывая ее с угловыми моментами отдельных частиц относительно центра масс.

Вид решения уравнения Шрёдингера при наличии закона сохранения углового момента

Хотя методы дифференциальной геометрии дают алгоритм построения функции внутреннего движения, однако в физической литературе непосредственно используется закон сохранения углового момента для замкнутой системы частиц, к которой относятся сложный атом и молекулярная система. Поскольку операторы углового момента и гамильтониан системы коммутируют, то волновая функция системы удовлетворяет двум уравнениям на собственные значения: уравнению на собственные значения квадрата полного углового момента системы частиц и уравнению на собственные значения энергии системы (уравнению Шрёдингера).

$$H\psi = E\psi,$$

$$L^2\psi = \lambda\psi.$$

Для второго уравнения, как мы убедились выше, нам известно точное решение, это будут полисферические (мультиполярные) гармоники. Однако простого разделения переменных, как, например, в случае атома водорода, здесь не получается, поскольку внутренние движения системы частиц при сохранении полного момента зависят также и от изменения угловых переменных, при которых значение полного углового момента не изменяется. Стало быть, для удовлетворения двум задачам на собственные значения нужно найти такое представление решения уравнения Шрёдингера, которое также удовлетворяет уравнению для сохраняющегося углового момента системы частиц. Это возможно, если нагрузить собственные функции углового момента функциями, которые оператор углового момента обращает в нуль. Тогда такое произведение функций будет также удовлетворять уравнению Шрёдингера, из которого мы получим уравнение на собственные значения энергии системы для неизвестной функции в данном представлении решения. При этом мультиполярную

гармонику можно вынести за скобки и получить уравнение для неизвестной функции от переменных частиц, которая снабжается индексом собственных чисел мультиполярной гармоники и номером в списке счетного множества вращательных состояний с заданным угловым моментом. В общем случае систем частиц мы получаем волновую функцию в виде произведения собственных функций, отвечающих законам сохранения физических величин. Это представление согласуется с выводами исследований методами дифференциальной геометрии движения системы тел с гибкими связями [1–5].

Можно сказать, что волновая функция факторизуется в виде произведения волновой функции полного момента, которая зависит от сферических углов координат частиц относительно центра масс, и волновой функции внутренних движений, которую оператор полного момента (квадрата полного момента в уравнении Шрёдингера) обращает в нуль, что соответствует теореме [2] о нулевом угловом моменте внутреннего движения системы частиц, описание которого также требует введения угловых координат радиусов-векторов частиц. Стало быть, можно записать решение уравнения Шрёдингера для замкнутой системы частиц относительно центра масс в общем виде

$$\Psi_{Lk}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \Phi_{Lk}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \chi_{Lk}(\omega)$$

при условии на волновую функцию внутренних движений

$$\mathbf{L} \Phi_{Lk}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \mathbf{L}^2 \Phi_{Lk}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = 0$$

и с учетом уравнения на собственные значения полного углового момента

$$\mathbf{L}^2 \chi_{Lk}(\omega) = L(L+1) \chi_{Lk}(\omega),$$

где индекс k отмечает вращательное состояние при данном квантовом числе L (тип мультиполярной гармоники). В данном представлении многочастичной волновой функции нет разделения переменных на вращательные и внутренние координаты, поскольку система частиц не допускает аналитически ясных преобразований координат, какие возможны для простых одночастичных систем, таких как атом водорода, где возможно явное

разделение движений на вращение и радиальное внутреннее движение электрона. Причем энергия вращения любой системы с гибкими связями не является сохраняющейся величиной, поэтому не может быть проквантована, однако сохранение полного углового момента дает возможность группировки внутренних энергетических состояний системы по квантовому числу полного момента L и типу мультиполярной гармоники при данном значении момента. В связи с этим оптические переходы осуществляются между уровнями в каждой серии уровней, отвечающей числам L и k , и между уровнями серий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iwai T.* Geometry, Mechanics, and Control in Action for the Falling Cat. Lecture Notes in Mathematics V. 2289. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2021. 180 p.
<https://doi.org/10.1007/978-981-16-0688-5>.
2. *Guichardet A.* // Ann. Inst. H. Poincaré Phys. Théor. 1984. Т. 40. Р. 329.
3. *Iwai T.J.* // Math. Phys. 1987. V. 28. Р. 964.
4. *Iwai T.J.* // Ibid. 1987. V. 28. Р. 1315.
5. *Iwai T.* // Ann. Inst. H. Poincaré. 1987. Т. 47. Р. 199.
6. *Грибов Л.А.* Колебания молекул. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 544 с.
7. *Грибов Л.А., Павлючко А.И.* Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1998. 334 с.
8. *Louck J.D., Galbraith H.* // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. Р. 69.
9. *Мессия А.* Квантовая механика. М.: Наука, 1978. Т. 1.
10. *Новосадов Б.К.* Аналитическая механика атома. М.: «Книга по требованию», 2014. 322 с.
11. *Махнев А.С.* Теория колебаний и расчет молекулярных постоянных в различных координатных представлениях. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. 2010. Иваново. ИГХТУ.
12. *Зоммерфельд А.* Механика / Пер. с нем. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
13. *Варшавович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.