

Новая форма гамильтониана для расчёта электронно-колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул

© Грибов*⁺ Лев Александрович и Михайлов Игорь Васильевич

Лаборатория молекулярного моделирования и спектроскопии. Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), ул. Косыгина, 19. г. Москва, 119991. Россия.

Тел.: (499) 137-63-71. E-mail: l_gribov@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: квантовая теория молекул, молекулярные спектры, электронно-колебательно-вращательные состояния, гамильтониан.

Аннотация

Показано, что в случае малых колебаний гамильтониан для общей колебательно-вращательной задачи может быть построен в форме аналогичной гамильтониану в задаче о гармонических колебаниях многоатомных молекул. Вместо того чтобы, как это принято, решать две разные задачи о колебаниях и вращениях, предложено сформулировать единую задачу в общем координатном пространстве. Для деформаций молекулы вводятся обычные координаты, используемые в теории колебаний молекул, а для вращений – три дополнительные координаты, описывающие повороты молекулы как целого вокруг осей, в качестве которых естественно выбрать главные оси инерции для равновесной геометрии.

Получены выражения для элементов матрицы \mathbf{B} , связывающей скорости изменения введённых вращательных координат с декартовыми скоростями атомов. Это даёт возможность сформировать единую матрицу кинематических коэффициентов и после одновременного приведения к диагональному виду двух квадратичных форм, отвечающих кинетической и потенциальной частям гамильтониана, получить выражение для уровней энергии при колебательно-вращательных движениях. Вид этого выражения полностью совпадает с тем, который возникает в задаче только о колебаниях, и позволяет рассчитывать частоты единого колебательно-вращательного спектра без отделения вращений от колебаний.

Полученный результат важен не только сам по себе, но и обеспечивает возможность постановки общей задачи об уровнях энергии многоатомной молекулы без разделения на электронные, колебательные и вращательные. Приведено общее выражение для уровней энергии электронно-колебательно-вращательных состояний молекулы в адиабатическом приближении.

Вся вычислительная процедура оказывается очень простой, что обеспечивает возможность проведения расчётов для крупных молекул.