

ГАМИЛЬТониАН ДЛя ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ

А.В.Матвеевко

Для двухатомной молекулы впервые получен асимптотически корректный гамильтониан, его эффективность демонстрируется на примере "молекулы" eee^+ .

Гамильтониан, используемый при расчете спектра двухатомной молекулы ¹, имеет плохие асимптотические свойства. При бесконечном удалении одного из ядер сохраняются все неадиабатические поправки к его основной, адиабатической части. Остается связь между электронным и ядерным движением, между вращением и колебанием молекулы. В частности, теория не дает точного предела диссоциации молекулы.

В работах ^{2, 3} была сделана попытка получить эффективный вибрационно-ротационный гамильтониан путем проектирования неадиабатических взаимодействий на основное электронное состояние. Для этого необходимо предварительно найти большое число электронных состояний и вычислить соответствующие матричные элементы ³.

Ниже будет построено преобразование исходного гамильтониана, которое полностью убирает неадиабатические эффекты при удалении одного из ядер на бесконечность и, частично, в области конечных межъядерных расстояний. С формальной точки зрения новый гамильтониан описывает движение квазичастиц, массы и заряды которых являются функциями относительных координат частиц.

Рассмотрим простейшую молекулу HD^+ , состоящую из протона с массой m_p , дейтона с массой m_d и электрона с массой m_e . В системе центра масс в качестве независимых переменных выберем вектор \mathbf{R} , соединяющий протон с дейтоном, и вектор \mathbf{r} , соединяющий середину вектора \mathbf{R} и электрон. Далее введем полярные координаты $\{R, \Theta, \Phi\}$ для вектора \mathbf{R} и эллиптические координаты $\{\xi, \eta, \varphi\}$ для вектора $\mathbf{r}(x, y, z)$:

$$x = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi, \quad y = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi,$$

$$z = \frac{R}{2} \xi \eta (1 \leq \xi < \infty, -1 \leq \eta \leq 1).$$

Переменные ξ, η просто выражаются через расстояния электрона до ядер $r_1 = r_{ep}$ и $r_2 = r_{ed}$; $\xi = (r_1 + r_2)/R$, $\eta = (r_1 - r_2)/R$.

Гамильтониан задачи в этих переменных имеет вид

$$H = -\frac{1}{2m} \Delta_r + V - \frac{1}{2M} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\partial R} \right)^2 + \frac{1}{MR} \left(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R} \right) \hat{q} + \frac{K^2 - 2KI}{2MR^2} - \frac{(r + \kappa R)^2}{2MR^2} \Delta_r. \quad (1)$$

В этом выражении использованы следующие обозначения:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p + m_d}, \quad \frac{1}{M} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_d}, \quad \kappa = \frac{m_d - m_p}{m_d + m_p}, \quad (2)$$

K и I являются операторами полного углового момента системы и углового момента электрона, соответственно, причем, K задается в сферических ортах $\mathbf{e}_\Theta = \mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_\Phi = \mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_R = \mathbf{e}_z$

$$K = \mathbf{e}_\Theta \left(\frac{i}{\sin \Theta} \frac{1}{\partial \Phi} - i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) + \mathbf{e}_\Phi \left(-i \frac{\partial}{\partial \Theta} \right) + \mathbf{e}_R \left(-i \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \quad (3)$$

Кроме того, оператор \hat{q} и потенциальная энергия V задачи имеют вид

$$\hat{q} = r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\kappa R}{r} \frac{\partial}{\partial z}; \quad V = -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R}. \quad (3a)$$

Все операторы, входящие в гамильтониан (1), должны быть записаны в переменных $\{R, \Theta, \Phi, \xi, \eta, \varphi\}$, так как это сделано, например, в работах ^{3, 4}.

Уравнение Шредингера с гамильтонианом (1)

$$H \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (4)$$

является стандартным в теории двухатомной молекулы ¹

$$\int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij}, \quad d\tau = \frac{R^5}{8} (\xi^2 - \eta^2) dR d(\cos\Theta) d\Phi, d\xi d\eta d\varphi.$$

Обычно его решают следующим образом. Прежде всего находится основное состояние электронной задачи

$$h \varphi(r; R) = \epsilon(R) \varphi(r; R); \quad h = -\frac{1}{2m} \Delta_r + V. \quad (5)$$

Затем определяется **вибрационный** спектр молекулы из уравнения

$$\left[-\frac{1}{2M} \left(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R} \right)^2 + \epsilon(R) \right] \psi_v(R) = E_v \psi_v(R). \quad (6)$$

В таком приближении волновая функция имеет простой вид

$$\Psi(\mathbf{R}; \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}; R) \psi_v(R). \quad (7)$$

При строгом подходе $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ ищется в виде разложения по полному набору решений задачи (5). Тогда операторы, входящие в гамильтониан (2), порождают систему уравнений Шредингера. Матричные элементы, образующие эту систему уравнений, стремятся при $R \rightarrow \infty$ к ненулевым предельным значениям (см. рисунки из обзора ³). Это означает, что разделение переменных не происходит и при $R \rightarrow \infty$. В частности, гамильтониан (5) не дает точного предела диссоциации молекулы. Приступим к построению асимптотически корректного гамильтониана.

Введем обобщенные переменные ρ и ω , а также операторы Λ ⁴ и Ω

$$\rho = 1 + \frac{m}{MR^2} \left(\mathbf{r} + \frac{\kappa \mathbf{R}}{2} \right)^2, \quad \Lambda = \ln(\sqrt{\rho}) R \left(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R} \right), \quad (8)$$

$$\omega = 2 \frac{m}{\rho MR^2} \left(z + \frac{\kappa R}{2} \right) \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \Omega = -i \frac{\omega}{2} K_1.$$

Здесь K_1 — проекция оператора полного момента \mathbf{K} на ось перпендикулярную плоскости, содержащей молекулу. Искомый оператор Гамильтона определяется преобразованием

$$H_{\Lambda\Omega} = \exp(-\Omega) \exp(-\Lambda) H \exp(\Lambda) \exp(\Omega), \quad (9)$$

которое состоит из последовательных растяжений по координате R и поворота в плоскости молекулы. Параметры преобразований зависят от координат. Вычисление $H_{\Lambda\Omega}$ проводится по формуле

$$\exp(-\hat{a}) \hat{b} \exp(\hat{a}) \hat{b} - [\hat{a}, \hat{b}] + \frac{1}{2!} [\hat{a}, [\hat{a}, \hat{b}]] + \dots, \quad (9a)$$

возникающие при этом бесконечные ряды суммируются в замкнутом виде. Гамильтони-

ан $H_{\Lambda\Omega}$ является самосопряженным оператором на функциях со скалярным произведением $\int d\tau_{\Lambda\Omega} \Psi_i \Psi_j = \delta_{ij}$, $d\tau_{\Lambda\Omega} = d\tau/\rho^2$, он не содержит оператора радиальной связи $\left(\frac{1}{R} + \frac{\partial}{\partial R}\right) \hat{q}$ и обладает замечательным асимптотическим поведением:

$$H_{\Lambda\Omega} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \rho_a \left[-\frac{1}{2m/\rho_a} \Delta_r + \frac{V}{\sqrt{\rho_a}} - \frac{1}{2M\rho_a} \left(\frac{\partial}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{3}{2M\rho_a R^2} + \frac{K^2 - 2l_z^2}{2M\rho_a R^2} \right]. \quad (10)$$

Здесь $\rho_a = \lim_{R \rightarrow \infty} \rho$ является постоянной величиной ⁴, следовательно гамильтониан (10) описывает систему с разделяющимися переменными. В области конечных R

$$H_{\Lambda\Omega} = \rho \left[-\frac{1}{2m/\rho} \Delta_r + \frac{V}{\sqrt{\rho}} - \frac{1}{2M\rho} \left(\frac{\partial}{\partial R^2} + \frac{5}{R} \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{3}{2M\rho R^2} + \frac{K^2 - 2l_z^2}{2M\rho R^2} + iK_1 \frac{(2L_1 - \omega) - \omega(L_2 + 2/\rho + 1/2)}{MR^2} \right], \quad (11)$$

где $L_1 = \sqrt{x^2 + y^2} \frac{\partial}{\partial z}$ и $L_2 = \hat{q}$. В формуле (11) допущены члены $\sim (m/M)^2$, так как в этом случае ответ выглядит компактней. Взамен оператора (5) возникает электронный гамильтониан

$$h_\rho = -\frac{\rho^2}{2m} \Delta_r + \sqrt{\rho} V, \quad (12)$$

который в пределе $R \rightarrow \infty$ воспроизводит спектр Н или Датома с точным учетом изотопического эффекта ⁴.

Хотя преобразованный гамильтониан (11) выглядит компактней исходного (1), вопрос об его эффективности остается открытым. Поэтому изложенная теория была применена для расчета энергии связи "молекулы" eee^+ . Вариационные расчеты дают значение энергии связи $E_b = 0,326$ эВ, одноуровневое приближение, основанное на уравнениях (5) – (7) приводит к величине $E_H = 0,186$ эВ (оба результата взяты из обзора ³). Одноуровневое приближение с электронным гамильтонианом (12) дает значение энергии связи $E_\Lambda = 0,305$ эВ. Таким образом, динамика задачи описывается нашим уравнением значительно лучше.

Автор признателен В.Г.Кадышевскому, А.Б.Пестову, Е.А.Соловьеву, Пламену Фициеву и И.С.Шапиро за полезные обсуждения.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика, Физматгиз, 1963, с. 328.
2. Bunker P.R., Moss R.E. Molec. Phys., 1977, 33, 417.
3. Виницкий С.И., Пономарев Л.И. ЭЧАЯ, 1982, 13, 1336
4. Matveenko A. V. Phys. Lett., 1983, 129B, 11.

Поступила в редакцию
3 августа 1984 г.
После переработки
24 октября 1984 г.