Известия ТСХА, выпуск 2, 1983 год

УДК 539.194.01

НОВЫЙ ВЫВОД ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОПЕРАТОРА КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ В ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. А. ГРИБОВ, Н. И. ПРОКОФЬЕВА
(Кафедра физики)

Как известно, задача о колебательных или вообще относительных, включающих и внутреннее вращение, движениях ядер многоатомной молекулы решается, по целому ряду принципиальных соображений, в системе специальных криволинейных, так называемых естественных координат [1]. В этом случае возникает необходимость в записи соответствующего оператора, причем трудности появляются лишь при исследовании кинетической части его.

Вопрос о виде кинетического оператора в криволинейных координатах многократно рассматривался в литературе начиная с работы [6] и является классическим. Традиционно он решается методами тензорного анализа с помощью преобразования лапласиана, записанного в обычной декартовой системе координат. Наряду с этим подходом в последние годы предлагается ряд других [3—5, 7—13], основанных на введении в явном виде оператора импульса в криволинейных координатах и на близкой аналогии с получением выражения для кинетической энергии в импульсном представлении в классической теоретической механике. Помимо достигаемых методических упрощений, такие подходы открывают путь к построению квантовомеханического оператора для кинетической части полного гамильтониана и в том случае, когда при преобразовании координат одновременно происходит изменение мерности пространства и методы тензорного анализа оказываются просто неприменимыми. Именно такая задача возникает при записи уравнения Шредингера для чисто колебательных (или вообще относительных) движений ядер в многоатомной молекуле.

Настоящая работа посвящена детальному рассмотрению нового подхода. Будем отправляться от классического выражения для кинетической энергии ядер в обобщенной системе координат, которая имеет вид квадратичной формы:

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i \tau_{ij}(q) p_j = \frac{1}{2} \tilde{p}\, T(q)\, p, \qquad (1)$$

где p_i — сопряженные выбранным криволинейным координатам обобщенные импульсы; $\tau_{ij}(q)$ — элементы симметричной матрицы $T(q) = BM^{-1}\tilde{B}$. Здесь B — матрица, выражающая связь между скоростями изменения обобщенных координат $\dot{q}_i$ и декартовыми скоростями ядер r_m (или материальных точек) молекулы во внешней лабораторной декартовой системе координат. Важно отметить, что матрица B может быть как квадратной, так и прямоугольной, т. е. выражение для кинетической энергии формально может быть записано совершенно одинаковым способом, и когда при переходе к криволинейным координатам мерность пространства сохраняется, и когда она понижается. Именно это имеет место, если необходимо записать выражение для энергии чисто относительных (например, колебательных) движений ядер молекулы, используя систему естественных колебательных координат. Данный вопрос был подробно рассмотрен в работе [14].

Совершим далее новое нелинейное преобразование координат, введя нормальные так, чтобы кинетическая энергия приняла вид

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} \sum_{k} P_k^2, \qquad (2)$$

что равносильно замене обобщенных импульсов уже без изменения мерности пространства, при которой матрица $T(q)$ приводится к единичному виду. Это, очевидно, всегда можно сделать, так как матрица $T(q)$ является симметричной и вещественной при всех значениях координат $\dot{q}_i$.

Для того чтобы найти необходимое преобразование, заметим, что, согласно общим правилам [14], переход от декартовых обобщенных координат к исходным криволинейным может быть сделан, если известна матрица $L(q)$, входящая в соотношение $q = L(q)Q$. Тогда соответствующее преобразование импульсов будет иметь вид $P = \tilde{L}(q)\, p$. Производя замену импульсов в выражении для кинетической энергии в декартовых обобщенных координатах и возвращаясь, следовательно, к исходным криволинейным координатам, найдем, очевидно, что матрица $T(q) = L(q)\, \tilde{L}(q)$. Тем самым указан способ вычисления при необходимости матрицы $\tau(q)$, которая должна быть связана с матрицей $L'(q)$, приводящей матрицу $T(q)$ к единичному виду, соотношением $L'(q) = [\tilde{L}(q)]^{-1}$.

Поскольку функции q_i и $\dot{Q}_k$ представляют собой полные производные, из соотношения $\dot{q} = L(q)\dot{Q}$ следует и соотношение $dq = L(q)dQ$ для полных дифференциалов координат q_i и Q_k. На основании же последнего можно заключить, что матрица $L(q)$ есть ни что иное, как матрица частных производных $L(q) = [\partial q / \partial Q]$.

В системе нормальных координат Q_k переменные в кинетической части функции Гамильтона разделяются, а координаты Q_k образуют обобщенную декартову ортонормированную систему. Если далее перейти к квантовому рассмотрению, то каким бы способом мы ни вводили бы оператор импульса (с помощью квантовых скобок Пуассона, требования инвариантности относительно трасляций, требования самосопряженности), получаем для этого оператора в декартовых координатах выражение в простейшей форме $\hat{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$, что следует, в частности, и из математической эквивалентности всех декартовых координат.

Поэтому в дальнейшем будем опираться на утверждение: в любой N-мерной системе декартовых координат операторы импульса имеют вид $\hat{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$, а интерграл нормировки равен:

$$\int \psi^*(Q)\,\psi(Q) \prod_k dQ_k = 1.$$

Отсюда можно, следуя [2], получить важное соотношение для собственных функций $\psi(q)$ и $\psi(Q)$ в системах координат q_i и $Q_к$, где обобщенные криволинейные координаты q_i уже не ортогональны, и найти связь между якобианом преобразования I и матрицей $T(q)$, входящей в выражение для кинетической энергии в выбранной за исходную неортонормированной криволинейной системе координат q_i (в частности, естественных колебательных координат). Важно, что при этом мерность пространства при переходе от координат q_i к $Q_к$ не меняется.

Прежде всего заметим, что в неортонормированной системе координат интеграл нормировки согласно правилу замены переменных в многомерных интегралах должен преобразоваться к виду:

$$\int \psi^*(Q)\,\psi(Q) \prod_k dQ_k = \int \psi^*(q)\,\psi(q)\, I \prod_i dq_i = 1, \tag{3}$$

где I — якобиан $I = D\left(\frac{\partial Q_k}{\partial q_i}\right)$ соответствующего преобразования.

Величина I является некоторой «весовой функцией», которую нужно учитывать как при вычислении матричных элементов, так и при формулировании условий эрмитовости операторов, выраженных через координаты q_i и импульсы p_i.

Для определения якобиана I учтем, что $I = D\left(\frac{\partial Q_k}{\partial q_i}\right) = \left[D\left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k}\right)\right]^{-1}$, так как якобианы обратных преобразованийобратны по величине. Выше было показано, что матрица $\left[\frac{\partial q}{\partial Q}\right] = L(q)$ и, стало быть,

$$D\left(\frac{\partial q_i}{\partial Q_k}\right) = D\,[L(q)]. \tag{4}$$

Кроме того, $L(q)\,\tilde{L}(q) = T(q)$, поэтому можно записать, что $D(T) = \{D\,[L(q)]\}^2$, и, следовательно, якобиан $I = \{D(T)\}^{-\frac{1}{2}} = t^{-\frac{1}{2}}$, где t — определитель матрицы T.

Таким образом, мы выразили якобиан I через известные параметры квадратичной формы, представляющей кинетическую энергию относительного движения ядер молекулы в канонической (импульсной) форме.

Приступим теперь к выводу оператора кинетической энергии в криволинейных координатах, воспользовавшись некоторыми идеями работ [4, 5]. Поскольку мы рассматриваем только преобразование кинетической части гамильтониана, можно опустить потенциальную часть и ограничиться случаем невзаимодействующих частиц. Это вполне допустимо, так как кинетическая часть гамильтониана не связана с тем, является ли молекула устойчивой системой или неустойчивой. Потенциальная часть в квантовой и классической механиках имеет совершенно одинаковый вид, поэтому уравнение для собственных значений оператора импульса в многомерной декартовой системе координат записывается следующим образом:

$$\nabla \psi = -i\hbar \sum_k e_k \frac{\partial}{\partial Q_k} \psi = E_p \psi. \qquad (5)$$

Это уравнение в разделяющихся переменных и удовлетворяется, если удовлетворяется совокупность уравнений

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k} \psi_k = P_k \psi_k \qquad (6)$$

для всех $к$, причем $\psi = \prod_k \psi_k$ и $E_p = \sum_k P_k$, где $\psi_к$ и $p_к$ — собственные функции и числа уравнений для декартовых компонент полного импульса.

Систему уравнений (6) можно записать в виде одного уравнения, воспользовавшись матричной символикой. Тогда получим

$$\left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q} - P\right] \psi(Q) = 0. \qquad (7)$$

Здесь $\frac{\partial}{\partial Q}$ и P — матрицы-столбцы соответственно для операторов $\frac{\partial}{\partial Q_k}$ компонент импульса и их собственных значений $P_к$. Строго говоря, для разделяющихся переменных собственная функция ψ должна представляться в виде произведения $\psi = \prod_k \psi_k$, что следует учитывать при записи матричного уравнения. Это означает, что каждое уравнение, которому отвечает элемент матрицы-столбца $\left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial Q} - P\right]$, должно содержать свою функцию $\psi_к$. Однако ясно, что, если одна из функций $\psi_к$ есть собственная функция оператора $\hat{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$, то и произведение ψ функций вида $\psi = \prod_k \psi_k$ также будет собственной функцией для каждой компоненты оператора, так как этот оператор действует только на одну из функций произведения.

Совершим теперь замену переменных в матричном уравнении (7), имея в виду, что собственные числа $P_к$ согласно принципу соответствия должны вести себя как компоненты классического импульса и, поэтому, преобразовываться по соотношению $P = \tilde{L}(q)\, p$, где $L(q)$ — матрица связи компонент скоростей в криволинейных и декартовых координатах.

Воспользовавшись далее формулой дифференцирования сложной функции, согласно которой $\frac{\partial \Phi}{\partial Q_k} = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial Q_k}$, найдем соотношение операторов $\frac{\partial}{\partial Q_k}$ и $\frac{\partial}{\partial q_i}$. Оно в матричной символике также имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial Q} = \tilde{L}(q) \frac{\partial}{\partial q} \text{ или } \frac{\tilde{\partial}}{\partial Q} = \frac{\tilde{\partial}}{\partial q} L(q). \qquad (8)$$

Подставляя эти матричные соотношения в (7) и учитывая, кроме того, что одновременно должна быть произведена замена переменных в собственной функции, получим следующее уравнение:

$$\tilde{L}(q) \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial q} - p\right] \psi(q) = 0.$$

Так как матрица $L(q)\neq 0$, то оно удовлетворяется, если удовлетворяется матричное уравнение

$$\left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial q}-p\right]\psi(q)=0. \tag{9}$$

Как уже указывалось выше, при вычислении матричных элементов с функциями $\psi(q)$ необходимо учитывать «весовой множитель». Удобнее, однако, ввести собственные функции, нормированные иначе, а именно так, чтобы интеграл нормировки не содержал «весового множителя» подобно тому, как это имеет место в случае декартовых координат. Для этого надо заменить функции $\psi(q)$ функциями $\psi'(q)=I^{\frac{1}{2}}\psi(q)$.

Последние будут удовлетворять некоторому новому уравнению с оператором $\hat{p}'$, который, однако, должен иметь прежние собственные значения. Оператор $\hat{p}'$ можно получить тогда из исходного оператора $\hat{p}$ с помощью следующей подстановки:

$$\hat{p}I^{-\frac{1}{2}}I^{\frac{1}{2}}\psi(q)=pI^{\frac{1}{2}}I^{-\frac{1}{2}}\psi(q).$$

Отсюда, умножая полученное равенство слева на $I^{\frac{1}{2}}$, найдем

$$I^{\frac{1}{2}}\hat{p}I^{-\frac{1}{2}}\psi'(q)=p\psi'(q) \tag{10}$$

или

$$\hat{p}'\psi'(q)=p\psi'(q), \tag{10a}$$

где

$$\hat{p}'=I^{-\frac{1}{2}}\hat{p}I^{-\frac{1}{2}}. \tag{11}$$

Учитывая это, перепишем уравнение (9) в форме

$$\left[-i\hbar I^{\frac{1}{2}}\frac{\partial}{\partial q}I^{-\frac{1}{2}}-p\right]\psi'(q)=0. \tag{12}$$

Поскольку столбец p должен представлять собой столбец собственных значений для компонент импульса в криволинейных координатах и получен просто путем формальной замены переменных, как и столбец $\frac{\partial}{\partial q}$, естественно принять операторы $\hat{p}_i=-i\hbar I^{\frac{1}{2}}\frac{\partial}{\partial q_i}I^{-\frac{1}{2}}$ в качестве компонент вектора (матрицы-столбца) оператора импульса в криволинейных координатах. Тогда можно записать уравнение для таких компонент в полной аналогии по отношению к уравнению в пространстве декартовых координат

$$[\hat{p}-p]\psi'(q)=0, \tag{13}$$

где $\hat{p}=-i\hbar I^{\frac{1}{2}}\frac{\partial}{\partial q_i}I^{-\frac{1}{2}}$.

Легко видеть, что полученные операторы в криволинейных координатах отвечают основным правилам коммутации для операторов координат и импульсов.

В самом деле, имеем для действия коммутатора $\{q_i,\hat{p}_i\}$ на некоторую функцию $\Phi(q)$ следующее:

$$\left(-i\hbar I^{\frac{1}{2}}\frac{\partial}{\partial q}I^{-\frac{1}{2}}q+i\hbar qI^{\frac{1}{2}}\frac{\partial}{\partial q}I^{-\frac{1}{2}}\right)\Phi(q)=-i\hbar\Phi(q)$$

или $\{q_i, \hat{p}\} = -i\hbar$.

Далее, нетрудно проверить, что $\{\hat{p}_i, \hat{p}_j\} = 0$.

Стало быть, вектор-оператор с компонентами

$$\hat{p}_i = -i\hbar I^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_i} I^{-\frac{1}{2}}$$

действительно представляет собой вектор-оператор импульса в криволинейных координатах.

Перейдем теперь к исследованию оператора кинетической энергии.

Мы уже отметили, что для любого оператора кинетической энергии в декартовой системе координат компоненты импульсов будут иметь вид $\hat{p}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$, а соответствующие операторы кинетической энергии форму

$$\hat{T}_{\text{кин}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \hat{P}_k^2.$$

Здесь подразумевается, что все массы единичны. Это выражение может быть получено с помощью формального матричного произведения матрицы-строки с компонентами $\hat{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$ на соответствующую матрицу- столбец. Эта операция отвечает вычислению квадрата нормы оператора. В криволинейных координатах такая операция уже не может быть совершена, так как по определению для вычисления квадрата нормы (а именно такой математический смысл имеет оператор кинетической энергии) надо воспользоваться матрицей-строкой, содержащей операторы, сопряженные выбранным.

Найдем поэтому оператор $\hat{p}^+$, сопряженный к оператору $\hat{p} = -i\hbar I^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q} \cdot I^{-\frac{1}{2}}$. По определению, оператором, сопряженным к данному, называется оператор $\hat{p}^+ = (\hat{p}^T)^*$, где $\hat{p}^T$ — транспонированный, отвечающий соотношению

$$\int f_2 \hat{p}^T f_1 dq = \int f_1 \hat{p} f_2 dq. \tag{14}$$

Рассмотрим интеграл (постоянная $-i\hbar$ роли не играет):

$$\int f_1 \hat{p} f_2 dq = \int f_1 I^{\frac{1}{2}} \frac{d}{dq} I^{-\frac{1}{2}} f_2 dq =$$

$$= \int f_1 \frac{d}{dq} f_2 dq - \frac{1}{2} \int f_1 f_2 I^{-1} \frac{dI}{dq} dq =$$

$$= f_1 f_2 - \int f_2 \frac{df_1}{dq} dq - \frac{1}{2} \int f_1 f_2 \frac{d \ln I}{dq} dq.$$

Так как интегрирование ведется по одной переменной, то частная производная заменяется полной. Если, как это обычно принимается, функции f_1 и t_2 убывают до нуля на границах области их задания, то получим, что

$$\int f_1 \frac{df_2}{dq} dq = -\int f_2 \frac{df_1}{dq} dq,$$

т. е. интеграл меняет свой знак при изменении порядка следования функций f_1 и t_2. Интеграл же $\int f_1 f_2 \frac{d \ln I}{dq} dq$ от порядка следования функций f_1 и f_2 не зависит. Кроме того, можно записать

$$\int f_1 \hat{p} f_2 dq = \int f_1 \left(\frac{d}{dq} - \frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln I}{dq} \right) f_2 dq. \tag{15}$$

Отсюда сразу видно, что для выполнения соотношения

$$\int f_1 \hat{p} f_2 dq = \int f_2 \hat{p}^T f_1 dq$$

надо принять оператор $\hat{p}^T$ равным

$$\hat{p}^T = -\left(\frac{d}{dq} + \frac{1}{2} \cdot \frac{d \ln I}{dq} \right) = -I^{-\frac{1}{2}} \frac{d}{dq} I^{\frac{1}{2}},$$

что приводит к оператору $\hat{p}_i^+$ в форме

$$\hat{p}_i^+ = -i\hbar I^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_i} I^{\frac{1}{2}}. \tag{16}$$

Таким образом, элементы матрицы-строки компонент операторов, сопряженных компонентам оператора импульса в криволинейных координатах, должны иметь вид (16). Это дает следующие матричные соотношения для строк и столбцов из компонент операторов в декартовых и криволинейных координатах:

$$P = \frac{\partial}{\partial Q} = L(\tilde{q}) I^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q} I^{-\frac{1}{2}};$$

$$\frac{\tilde{\partial}}{\partial Q} = I^{-\frac{1}{2}} \frac{\tilde{\partial}}{\partial q} I^{\frac{1}{2}} L(q). \tag{17}$$

Замена переменных в операторе кинетической энергии в декартовых координатах на операторы в криволинейных координатах может быть теперь проведена полностью аналогично замене переменных в классическом выражении с помощью матричных подставок и перемножений.

Имеем

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^c} = -\frac{\hbar^2}{2} \tilde{P} P =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2} I^{-\frac{1}{2}} \frac{\tilde{\partial}}{\partial q} J^{\frac{1}{2}} L(q) \tilde{L}(q) I^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q} I^{-\frac{1}{2}} =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2} I^{-\frac{1}{2}} \frac{\tilde{\partial}}{\partial q} I T(q) \frac{\partial}{\partial q} I^{-\frac{1}{2}}. \tag{18}$$

Непосредственной проверкой получаем, что этот оператор самосопряженный. При его построении имеется полная аналогия с соответствующим построением в классической механике, причем, поскольку основой является получение матрицы $T(q)$ (кинематических коэффициентов), то можно менять мерность пространства. В самом деле, при переходе к естественным координатам от лабораторной декартовой системы мы пользуемся для построения матрицы $T(q)$ преобразованием $T(q) = BM^{-1}\tilde{B}$, где B — прямоугольная матрица размера $3N(3N—6)$ связи скоростей изменения декартовых координат и естественных, M^{-1} — диагональная матрица обратных масс атомов. Это является особенностью сделанного здесь преобразования, отличающегося от традиционного.

Для получения окончательного выражения надо учитывать, что $I = t^{-\frac{1}{2}}$. Тогда для оператора T в криволинейных координатах получим

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i,\,j} t^{\frac{1}{4}} \frac{\partial}{\partial q_i} \tau_{ij}(q)\, t^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial q_j} t^{\frac{1}{4}}. \tag{19}$$

При дальнейшем исследовании выражения для оператора кинетической энергии полезно переписать его в иной форме. Снова перейдем к матричной символике, записав столбец и строку компонент оператора импульса (и его сопряженного) в форме

$$\hat{p} = -i\hbar\, t^{-\frac{1}{4}} \frac{\partial}{\partial q} t^{\frac{1}{4}} = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial q} + \frac{1}{4}\cdot\frac{\partial \ln t}{\partial q}\right) =$$

$$= -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial q} + F\right); \hat{p}^{+} = -i\hbar t^{\frac{1}{4}} \frac{\partial}{\partial q} t^{-\frac{1}{4}} = -i\hbar\left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial q} - \tilde{F}\right). \tag{20}$$

Здесь везде символами $\frac{\partial}{\partial q}$, F, $\frac{\tilde{\partial}}{\partial q}$, $\tilde{F}$ и др. обозначены соответственно матрицы-столбцы и матрицы-строки.

Тогда оператор кинетической энергии запишется в матричной символике так:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial q} - \tilde{F}\right) T \left(\frac{\partial}{\partial q} + F\right) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial q} T \frac{\partial}{\partial q} - \tilde{F}TF + \frac{\tilde{\partial}}{\partial q} TF - \tilde{F}T\frac{\partial}{\partial q}\right). \tag{21}$$

Последние два члена представляют собой некоторый коммутатор. Если его раскрыть, то получим следующее выражение:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i,\,j}\left\{\frac{\partial}{\partial q_i}\tau_{ij}(q)\frac{\partial}{\partial q_j} - \frac{1}{16}\tau_{ij}\frac{\partial \ln t}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial \ln t}{\partial q_j} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{4}\tau_{ij}\frac{\partial^2 \ln t}{\partial q_i \partial q_j} + \left(\frac{1}{4}\cdot\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial q_i}\cdot\frac{\partial \ln t}{\partial q_j} + \frac{1}{4}\cdot\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial q_j}\cdot\frac{\partial \ln t}{\partial q_i}\right)\right\}, \tag{22}$$

которое может быть переписано в еще одном виде на основании того, что величина $\frac{\partial \ln t}{\partial q_i} = Sp\left(T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_i}\right)$, где T — матрица кинематических коэффициентов с элементами $\tau_{ij}(q)$.

Это соотношение можно получить, если учесть, что $t = \prod_k \lambda_{\tau k}$, где $\lambda\tau_{\kappa}$ — собственные числа матрицы T. Стало быть,

$$\frac{\partial \ln t}{\partial q_i} = \sum_k \frac{\partial \ln \lambda_{\tau k}}{\partial q_i} = \sum_k \lambda_{\tau k}^{-1}\frac{\partial \lambda_{\tau k}}{\partial q_i} = Sp\left(T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_i}\right).$$

Далее

$$\frac{\partial^2 \ln t}{\partial q_i \partial q_j} = Sp\left(T^{-1}\frac{\partial^2 T}{\partial q_i \partial q_j} - T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_i} T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_j}\right). \tag{23}$$

Тогда (22) можно переписать еще и в форме

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i,\,j}\left\{\frac{\partial}{\partial q_i}\tau_{ij}(q)\frac{\partial}{\partial q_j} - \frac{1}{16}\tau_{ij}\, Sp\left(T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_i}\right)\times\right.$$

$$\times Sp\left(T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_j}\right) + \frac{1}{4} Sp\left(T^{-1}\frac{\partial^2 T}{\partial q_i \partial q_j} - T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_j} T^{-1}\frac{\partial T}{\partial p_j}\right) +$$

$$\left. + \frac{1}{4}\left[\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial q_i} Sp\left(T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_i}\right) + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial q_j}\left(T^{-1}\frac{\partial T}{\partial q_j}\right)\right]\right\}. \tag{24}$$

Видно, что дифференциальная часть есть только в первом члене, а три последующих являются просто функциями. Их можно перенести в потенциальную часть. Кроме того, можно заметить и следующее. Последние три члена сами суть функции координат, выбранных для описания относительных движений ядер молекулы. Если рассматривать движения около положения равновесия, то значения коэффициентов τ_{ij} и $\ln t$ можно представить в виде рядов по криволинейным координатам. Примем, поэтому, величины τ_{ij} и $\ln t$ равными

$$\tau_{ij}=\tau_{ij}(0)+\sum_k a_{ijk}q_k+\frac{1}{2}\sum_{k,n} a_{ijkn}q_kq_n+\ldots$$

$$\ln t=\ln t_0+\sum_k b_kq_k+\frac{1}{2}\sum_{k,n} b_{kn}q_kq_n+\ldots$$

Тогда для поправки $\Delta\hat{H}$, производя дифференцирования, подстановки и приведения подобных членов, получим

$$\Delta\hat{H}=\mathrm{Const}+\sum_k A_kq_k+\frac{1}{2}\sum_{k,n} B_{kn}q_kq_n+\ldots \quad (25)$$

Пользуясь методами теории возмущений, можно показать, что два первых члена не дадут вообще поправок к разностям уровней энергии гамильтониана с оператором $\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial q_i}\tau_{ij}(q)\frac{\partial}{\partial q_j}$, поэтому их можно вообще не учитывать. Третий же и более высокие члены в выражении (25) будут давать такие поправки, но, во-первых, при этом лишь отдельные матричные элементы окажутся отличными от нуля, а, во-вторых, в коэффициенты B_{kn} будут входить лишь произведения коэффициентов a_{ijk} и b_k или величины a_{ijkn} и b_{kn}, т. е. члены достаточно высоких порядков малости. Стало быть, поправки к уровням энергии за счет членов с оператором $\Delta\hat{H}$ будут незначительными. Это подтверждается и конкретными расчетами.

Таким образом, при решении задачи о колебаниях атомов молекулы с не очень большими амплитудами вполне можно воспользоваться упрощенным гамильтонианом с оператором кинетической экнергии в форме

$$\hat{T}=-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial q_i}\tau_{ij}(q)\frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (26)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. /Изд. 2-е. М.: Наука, 1972. — 2. Грибов Л. А., Прокофьева Н. И. К вопросу о построении гамильтониана для ядерных движений в многоатомных молекулах. — Оптика и спектр., 1978, т. 44, с. 1032—1035. — 3. Кривченков В. Д. Обобщенные координаты в квантовой механике. — Успехи физ. наук, 1981, т. 135, № 2, с. 337—344. — 4. Пономарев Ю. И. Оператор кинетической энергии многоатомной молекулы в точных колебательных ных координатах. — Оптика и спектр., 1978, т. 45, с. 611—612. — 5. Пономарев Ю. И. Изв. вузов, физ., 1978, № 1, с. 147—148. — 6. Podolsky B. — Phys. Rev., 1938, vol. 32, p. 812—817. — 7. Gruber G. R. — Foundations of Phys., 1971, vol. 1, p. 227—234. — 8. Gruber G. R. — Internat. J. of Theor. Phys., 1972, vol. 31, p. 31—34. — 9. Gruber G. R. — Internat. J. of Theor. Phys., 1974, vol. 7, p. 253—257. — 10. Gruber G. R. — Foundation of Phys, 1976, vol 6, p. 111—113. — 11. Bloore F. I., Routh L. — Il Nouvo Cimento, 1975, vol. 25B, p. 78—84. — 12. Brownstein K. R. — Amer. J. of Phys, 1976, vol. 44, p. 677—679. — 13. Vollasenor-Gonzalez P., Cisneros-Parra. — Amer. J. of Phys., 1981, vol. 49, p. 754—756. — 14. Gribov L. A. — J. of Molec. Struct., 1982, vol. 87, p. 133—139.

Статья поступила 22 сентября 1982 г.

SUMMARY

The present work suggests a new method of formulating an expresion for an operator of kinetic enregy in curvilinear oscillatory coordinates. This method is based not on common tensor transformation, but on the utilization of the expression for momentum operator in curvilinear coordinates and is analogous to corresponding classic transformations of kinetic energy in the transition from Cartesian to curvilinear coordinates.