КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ ГАМИЛЬТОНИАН ЖЕСТКОГО ВОЛЧКА

Вращение молекул подчиняется законам квантовой механики. Вращательная энергия не может принимать произвольные величины, а только дискретный ряд значений. Очень большое количество молекул при своем вращении почти не изменяют своих размеров. Обычно это соответствует случаю, когда изменение длин связей между атомами за счет центробежных сил значительно меньше равновесных длин связей. Такие молекулы называются нормальными или квазижесткими и в первом приближении их можно считать абсолютно жесткими. В модели жесткой молекулы (жесткого волчка) предполагается, что взаимное расположение атомов друг относительно друга не меняется во время вращения молекулы как целого. Приближение жесткого волчка хорошо описывает качественную структуру вращательных уровней энергии квазижесткой молекулы, и во многих случаях дает близкие к реальным численные значения энергий. В качестве примера квазижестких молекул можно назвать такие молекулы, как SO_2, HCN, O_3, CO_2, OCS, HCOOH, CH_4, CH_3Cl.

В данной лекции проводится простой вывод квантовомеханического гамильтониана жесткого волчка. Ход вывода следующий. Сначала записывается классический лагранжиан и с его помощью выводится гамильтониан жесткого волчка, движущегося по законам классической механики. При выводе в качестве обобщенных скоростей берутся проекции угловой скорости, через которые записывается кинетическая энергия. Далее определяются классические моменты количества движения как обобщенные импульсы, через которые выражается классический гамильтониан. После этого проводится квантование гамильтониана путем замены классических импульсов соответствующими квантовомеханическими операторами.

Рассмотрим жесткую систему заданной структуры, состоящую из N материальных точек, которые соответствуют атомам молекулы с известными массами. Эта система представляет собой тело, часто называемое жестким волчком. Она закреплена в центре масс и вокруг этой точки может вращаться. Классическая энергия складывается из кинетической и потенциальной. Внутренняя потенциальная энергия частиц во время вращательного движения не меняется, так как она зависит только от взаимного расположения материальных точек, которые при вращении жесткого тела остаются неизменными. В силу этого, а так же в силу того, что за нулевой уровень энергии можно принять любой произвольный уровень, потенциальную энергию, как постоянную величину, можем положить равной 0, U=0. Кинетическая энергия может быть записана, как

$$T = \sum_{i=1}^{N} \frac{M_i V_i^2}{2} \qquad (1)$$

Здесь M_i - массы частиц, V_i - их линейные скорости.

Для перехода к гамильтоновой форме энергии необходимо сначала выбрать обобщенные скорости, а затем определить сопряженные им обобщенные импульсы. Линейные скорости частиц не могут быть взяты в качестве обобщенных скоростей, так как в твердом теле они линейно зависимы. Твердое тело с покоящимся центром масс имеет три степени свободы и столько же должно быть независимых обобщенных скоростей. Для вращающейся молекулы в качестве таких скоростей удобно взять декартовые компоненты угловой скорости μ. Их ровно три, они независимые, и через них могут быть выражены все $\boldsymbol{V}_i$.

$$\boldsymbol{V}_i = \left[\mu \times \boldsymbol{R}_i\right] \qquad (2)$$

где $\boldsymbol{R}_i$ радиус вектор, определяющий положение i-го атома.

Подставим выражение (2) в (1) в результате чего получим

$$T = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} M_i [\mu \times \boldsymbol{R}_i][\mu \times \boldsymbol{R}_i] = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} M_i \mu \left[\boldsymbol{R}_i \times [\mu \times \boldsymbol{R}_i]\right] = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} M_i \left\{ R_i^2 \mu^2 - (\boldsymbol{R}_i \mu)^2 \right\}$$

После раскрытия скобок и объединения подобных членов с одинаковыми произведениями компонент углового момента $\mu_\sim \mu$ выражение для кинетической энергии может быть записано в виде

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\sim = X,Y,Z} I_\sim \; \mu_\sim \mu \tag{3}$$

Здесь введенные для сокращения записи величины $I_\sim$ называются компонентами тензора инерции. Они зависят от масс частиц и их координат и определяются следующими формулами.
Для диагональных элементов

$$I_{\sim\sim} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ R_i^2 - \sim_i^2 \right\} \tag{4}$$

Для недиагональных элементов

$$I_\sim = -\sum_{i=1}^{N} \sim_i \; _i \tag{5}$$

В этих формулах под ~ и понимается обозначения осей *X*, *Y*, *Z* декартовой системы координат. Отметим, что тензор инерции симметричный, то есть

$$I_\sim = I_\sim \tag{6}$$

Выражение (3) часто записывается в более удобной матричной форме:

$$T = \frac{1}{2} \mu^+ I \mu \,, \tag{7}$$

где μ - вектор столбец, составленный из μ_X, μ_Y, μ_Z, I – матрица 3×3 тензора инерции, знак плюс над μ - операция транспонирования, так что μ^+ это вектор строка. По сути, выражение (3) или (7) есть функция Лагранжа жесткого волчка.

Теперь перейдем к гамильтоновой форме. Сначала определим обобщенные импульсы *J*, сопряженные компонентам угловой скорости, используя известную формулу классической механики

$$J_\sim = \frac{\partial T}{\partial \mu_\sim} = \sum_{\sim = X,Y,Z} I_\sim \; \mu \quad , \tag{8}$$

или в матричной форме

$$J = I\mu \tag{9}$$

Обращая (9) относительно μ и подставляя μ в (7) получаем выражения для энергии через импульсы *J*, что и является классическим гамильтонианом жесткого волчка.

$$\mu = I^{-1} J$$

$$T = H = \frac{1}{2} J^{+} I^{-1} I I^{-1} J = \frac{1}{2} J^{+} I^{-1} J = \frac{1}{2} \sum_{\sim = X,Y,Z} \left(I^{-1} \right)_{\sim} \; J_{\sim} J \tag{10}$$

Импульсы $J_{\sim}$ на самом деле есть компоненты момента импульса, что легко проверить, если вспомнить формулу для этих величин и выразить их через угловые скорости:

$$J_{\sim} = \sum_{i=1}^{N} \left[\boldsymbol{R}_i \times \boldsymbol{p}_i \right]_{\sim} = \sum_{i=1}^{N} M_i \left[\boldsymbol{R}_i \times \boldsymbol{V}_i \right]_{\sim} = \sum_{i=1}^{N} M_i \left[\boldsymbol{R}_i \times \left[\mu \times \boldsymbol{R}_i \right] \right]_{\sim} = \sum_{i=1}^{N} M_i \left\{ \mu \, R_i^2 - \boldsymbol{R}_i \left(\boldsymbol{R}_i \mu \right) \right\}_{\sim} =$$

$$= \sum_{i=1}^{N} M_i \left\{ \mu \, R_i^2 - \boldsymbol{R}_i \left(\boldsymbol{R}_i \mu \right) \right\}_{\sim} = \sum_{i=1}^{N} M_i \left(\mu_{\sim} R_i^2 - \sim_i (\boldsymbol{R}_i \mu) \right) = \sum_{= X,Y,Z} I_{\sim} \; \mu \tag{11}$$

Теперь можно перейти к квантовомеханическому гамильтониану заменив классический момент импульса $\boldsymbol{J}$ на его квантовомеханический аналог, - оператор момента количества движения[1]:

$$\boldsymbol{J} = \sum_{i=1}^{N} \left[\boldsymbol{R}_i \times \boldsymbol{p}_i \right] = -i\hbar \sum_{i=1}^{N} \left[\boldsymbol{R}_i \times \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{R}_i} \right] \tag{12}$$

Компоненты тензора инерции, входящие в выражение гамильтониана (10), имеют разные значения в разных координатных системах. Оказывается можно подобрать такую систему, что форма гамильтониана существенно упростится. В теории вращающейся молекулы используется два вида декартовых систем координат: лабораторную и молекулярную. Первый вид - это система координат, неподвижная в пространстве. В этой системе компоненты $I_{\sim}$ будут меняться при повороте молекулы, так как будут меняться проекции координат вращающихся атомов. Второй вид системы координат, молекулярная система, прикреплена к волчку и вращается вместе с ним. В такой системе компоненты $I_{\sim}$ есть постоянные величины, что является большим плюсом. Кроме того, молекулярную систему можно по-разному ориентировать относительно волчка и существуют такие положения, когда недиагональные элементы тензора инерции $I_{\sim}$, $\sim \neq$, становятся равными 0. В таком случае говорят, что координатные оси совпадают с главными осями тензора инерции (или направлены вдоль главных осей тензора инерции). Гамильтониан в таких молекулярных системах координат имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{a=X,Y,Z} \left(I^{-1} \right)_{aa} J_a^2 = \frac{1}{2} \sum_{a=X,Y,Z} \frac{J_a^2}{I_{aa}} = A J_a'^2 + B J_b'^2 + C J_c'^2 \tag{13}$$

Здесь латинскими буквами, в отличие от ранее используемых греческих букв, обозначены оси молекулярной системы координат, *A*, *B*, *C* – так называемые вращательные параметры, причем для них всегда должны выполняться неравенства $A \geq B \geq C$. Эти постоянные связаны с компонентами тензора инерции следующими соотношениями:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_{aa}}, \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_{bb}}, \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_{cc}} \tag{14}$$

[1] Следует отметить, что в квантовой механике встречается еще понятие спиновой момент, который обладает всеми свойствами оператора момента импульса. В классической механике момент импульса называется еще угловым моментом. Однако в квантовой механике понятие оператора углового момента допустимо применять только когда речь идет об обычном физическом пространстве, но не применимо к спиновому моменту.

Компоненты оператора момента количества движения со штрихом есть безразмерные операторы момента импульса:

$$J'_a = \frac{J_a}{\hbar}, \quad J'_b = \frac{J_b}{\hbar}, \quad J'_c = \frac{J_c}{\hbar} \tag{15}$$

Следует отметить, пока без доказательства, что проекции оператора ***J*** на оси молекулярной системы координат обладают несколько отличными коммутационными соотношениями, так называемыми коммутационными соотношениями с аномальным знаком. Если для компонент в лабораторной системе справедливы следующие коммутационные соотношения

$$\left[J_{\sim}, J \right] = ie_{\sim\ ¥} \hbar J_{¥} \tag{16}$$

то в молекулярной системе их вид несколько другой:

$$\left[J_a, J_b \right] = -ie_{abc} \hbar J_c \tag{17}$$