

УДК 539.194

Оператор кинетической энергии для линейных молекул типа A_2B_2 в полисферических неортогональных внутренних координатах

А.Е. Протасевич✉, А.В. Никитин*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.;

после доработки 15.05.2023 г.;

принята к печати 23.05.2023 г.

Получена форма колебательно-вращательного оператора кинетической энергии для линейных симметричных молекул типа A_2B_2 в полисферических неортогональных внутренних (длины связей и углы между связями) координатах. Неортогональные координаты имеют преимущества при вычислении волновых функций тяжелых линейных молекул, например C_2F_2 , C_2Cl_2 , а также упрощают вычисление интенсивности линий колебательно-вращательных спектров молекул указанного типа. Данное исследование является продолжением нашей работы [1], в которой была получена форма оператора кинетической энергии в ортогональных координатах. Для проверки выведенных уравнений выполнен расчет нижних колебательно-вращательных уровней энергии молекулы ацетилена.

Ключевые слова: линейные молекулы, ацетилен, оператор кинетической энергии, неортогональные координаты, полисферические координаты; linear molecule, acetylene, kinetic energy operator, non-orthogonal coordinates, polyspherical coordinates.

Введение

В продолжение нашей работы [1] мы представляем здесь добавку (дополнительные члены оператора кинетической энергии, равные нулю в случае ортогональных координат и не равные нулю в неортогональных внутренних координатах) к ортогональной части оператора кинетической энергии для линейных симметричных молекул типа A_2B_2 в полисферических координатах. Под внутренними координатами подразумеваются длины связей и углы между связями, как, например, для молекулы ацетилена в [2]. Знание формы оператора кинетической энергии в неортогональных внутренних координатах (в отличие от ортогональных координат) необходимо, например, для расчета интенсивностей линий в колебательно-вращательных спектрах молекулы ацетилена [3]. Применение ортогональных координат в этом случае затруднительно, поскольку поверхность дипольного момента задается во внутренних координатах, а ее пересчет к ортогональным значительно сложнее, чем использование внутренних неортогональных координат для оператора кинетической энергии. В случае, когда масса атома В сравнима с массой атома А, ортогональные координаты применять сложно, в частности из-за проблем с параметризацией поверхности потенци-

альной энергии (ППЭ). Причина в том, что ортогональные координаты становятся далекими от координат химических связей молекулы, например для молекул $l-C_3H$ (линейная конфигурация C_3H), C_2F_2 , C_2Cl_2 . Для перечисленных молекул применение неортогональных координат заметно проще. Кроме того неортогональные координаты позволяют точнее вычислять изотопические сдвиги в спектрах молекул.

Целью настоящей работы является получение симметричной формы оператора кинетической энергии в полисферических неортогональных внутренних координатах. Полученный оператор позволяет, как и в [1], эффективно использовать контракцию волновых функций и полную симметрию молекулы. Для тестирования оператора кинетической энергии был сделан расчет нижних уровней энергии молекулы ацетилена.

Неортогональная добавка к оператору кинетической энергии для молекулы типа A_2B_2 и ее действие на исходные волновые функции

Симметричная форма оператора кинетической энергии в молекулярно-фиксированной системе (МФС) для молекулы типа A_2B_2 в полисферических неортогональных координатах может быть получена из формулы (86) работы [4]. При этом неорто-

* Александр Евгеньевич Протасевич (A.E.Protasevich@iao.ru); Андрей Владимирович Никитин (avn@iao.ru).

гональная добавка оператора кинетической энергии в обозначениях работы [4] будет иметь вид

$$(\text{BF})\hat{T}^{\text{non}} - (\text{BF})\hat{T}^{\text{ortho}} = F_{R1}^* \sum_{\tau=x,y,z} \hat{\pi}_{1\tau}^+ \hat{\pi}_{R\tau} + \\ + F_{R2}^* \sum_{\tau=x,y,z} \hat{\pi}_{2\tau}^+ \hat{\pi}_{R\tau} + F_{12}^* \sum_{\tau=x,y,z} \hat{\pi}_{2\tau}^+ \hat{\pi}_{1\tau}, \quad (1)$$

где $(\hat{\pi}_{ix}, \hat{\pi}_{iy}, \hat{\pi}_{iz})$ — компоненты операторов импульса вдоль координатных осей МФС; $(\hat{\pi}_{ix}^+, \hat{\pi}_{iy}^+, \hat{\pi}_{iz}^+)$ — эрмитово-сопряженные операторы; F_{ij}^* — кинетические константы связи. В случае внутренних координат индексы 1 и 2 относятся к межъядерным векторам $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$, соединяющим ядра А и В для двух групп ядер (АВ), образующих молекулу A_2B_2 ; индекс R относится к межъядерному вектору $\mathbf{R}$, соединяющему два ядра А молекулы A_2B_2 . Для внутренних координат $F_{12}^* = 0$ [2]. Переходя к введенным в [1] операторам и базисным волновым функциям, члены, входящие в формулу (1), можно представить в виде

$$\hat{\pi}_{jx}^+ \hat{\pi}_{Rx} + \hat{\pi}_{jy}^+ \hat{\pi}_{Ry} = \\ = \frac{1}{2} \frac{i^2}{R} \left\{ \left(\sin \theta_j e^{-i\varphi_j} \left[\frac{1}{d_j} \hat{l}_{jz} + \hbar \frac{\partial}{\partial d_j} \right] - \frac{1}{d_j} \cos \theta_j \hat{l}_j^- \right) \times \right. \\ \left. \times (\hat{J}^- - \hat{l}_2^+ - \hat{l}_1^+) + \right. \\ \left. + \left(\sin \theta_j e^{i\varphi_j} \left[\frac{1}{d_j} \hat{l}_{jz} - \hbar \frac{\partial}{\partial d_j} \right] - \frac{1}{d_j} \cos \theta_j \hat{l}_j^+ \right) (\hat{J}^+ - \hat{l}_2^- - \hat{l}_1^-) \right\} \\ (j = 1, 2), \quad (2)$$

$$\hat{\pi}_{jz}^+ \hat{\pi}_{Rz} = i\hbar \left(\cos \theta_j \frac{\partial}{\partial d_j} - \frac{1}{d_j} \sin \theta_j \frac{\partial}{\partial \theta_j} \right) i\hbar \frac{\partial}{\partial R} \\ (j = 1, 2), \quad (3)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка; i — мнимая единица; d_1, d_2 и R — длины межъядерных векторов $\mathbf{d}_1, \mathbf{d}_2$ и $\mathbf{R}$ соответственно; θ_j — угол между векторами $\mathbf{R}$ и $\mathbf{d}_j$ ($j = 1, 2$); $\varphi_1 = \gamma$ — один из углов Эйлера (α, β, γ) , определяющий ориентацию МФС (поворот вокруг оси Z , направленной вдоль вектора $\mathbf{R}$, в МФС) относительно лабораторной системы; $\varphi_2 = \gamma + \chi_2$, χ_2 — торсионный угол (угол между плоскостями, содержащими векторы $\{\mathbf{R}$ и $\mathbf{d}_1\}$ и $\{\mathbf{R}$ и $\mathbf{d}_2\}$), а операторы имеют вид [1]:

$$\hat{l}_{jz} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi_j}, \quad \hat{l}_j^\pm = -\exp(\pm i\varphi_j) \left(\mp \hbar \frac{\partial}{\partial \theta_j} + \text{ctg} \theta_j \hat{l}_{jz} \right) \\ (j = 1, 2), \\ \hat{J}^\pm = \exp(\mp i\varphi_1) \hat{J}^\pm = \text{ctg} \beta \hat{J}_z \mp \hbar \frac{\partial}{\partial \beta} + i\hbar \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (4)$$

Оператор кинетической энергии во внутренних неортогональных полисферических координатах представляет собой сумму полученной в [1] на основе результатов [5] ортогональной части (с введенной здесь интерпретацией межъядерных векто-

ров, углов и новыми кинетическими константами связи) и неортогональной добавки, представленной в данном разделе.

Матричные элементы от входящих в выражение (2) операторов по определенным в [1] (но с новой интерпретацией углов) базисным волновым функциям:

$$|J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = \\ = \sqrt{2\pi} Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \varphi_2) |J, m_1 + m_2, M\rangle_{\gamma=0}, \quad (5)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — сферические функции [6], $|J, K, M\rangle \equiv \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \exp(iM\alpha) d_{MK}^J(\beta) \exp(iK\gamma)$ — функции симметричного волчка (см. Приложение, формулы (П1)–(П7)).

Действие неортогональной добавки к оператору кинетической энергии для молекулы типа A_2B_2 на симметризованные по четности волновые функции

Рассмотрим действия операторов и результаты вычисления матричных элементов в адаптированном по четности относительно инверсии пространства базисе. Этот базис, построенный на основе базисных волновых функций (5), приведен в [1] и имеет вид

$$|J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle \equiv N_{m_1 m_2} (|J, M, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle + \\ + (-1)^{J+p} |J, M, l_1, -m_1, l_2, -m_2\rangle), \quad (6)$$

$$\text{где } N_{m_1 m_2} \equiv \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{m_1 0} \delta_{m_2 0})}}.$$

При инверсии пространства E^* выполняется равенство

$$E^* |J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = \\ = (-1)^p |J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle. \quad (7)$$

Действие оператора $(\hat{l}_j^+ \hat{l}_j^- + \hat{l}_j^- \hat{l}_j^+)$ на базисные волновые функции (6) выражается формулой

$$(\hat{l}_j^+ \hat{l}_j^- + \hat{l}_j^- \hat{l}_j^+) |J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = \\ = 2\hbar^2 (l_j(l_j + 1) - m_j^2) |J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle \quad (j = 1, 2), \quad (8)$$

а действие оператора $\cos \theta_j$ — формулой [6]:

$$\cos \theta_j |J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2\rangle = \sqrt{\frac{(l_j - m_j + 1)(l_j + m_j + 1)}{(2l_j + 1)(2l_j + 3)}} \times \\ \times |J, M, p, l_1 + \delta_{1j}, m_1, l_2 + \delta_{2j}, m_2\rangle + \sqrt{\frac{(l_j - m_j)(l_j + m_j)}{(2l_j - 1)(2l_j + 1)}} \times \\ \times |J, M, p, l_1 - \delta_{1j}, m_1, l_2 - \delta_{2j}, m_2\rangle \quad (j = 1, 2). \quad (9)$$

Матричные элементы от операторов (2) и (3) по базисным волновым функциям (6) выражаются явно через матричные элементы, формулы для которых приведены в Приложении ((П8)–(П13)). Базис (6) удобен для проверки вычислений, но в реальных расчетах для ацетилена применяется более сложный базис, приведенный в [7].

Вычисление колебательно-вращательных уровней ацетилена

Для тестирования полученных формул были проведены расчеты нижних колебательных уровней молекулы ацетилена. В табл. 1 приводится сравнение полученных результатов расчетов нескольких нижних колебательных уровней молекулы $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$

в полисферических неортогональных внутренних координатах с референсным расчетом в ортогональных координатах Якоби [1]. В качестве радиальных базисных волновых функций мы использовали собственные функции осцилляторов Морзе. Как видно из табл. 1, расчет в неортогональных координатах воспроизводит расчет в ортогональных: различие по абсолютной величине не превышает $0,35\text{ см}^{-1}$ при использовании базисных волновых функций как с $l_1 \leq 22$, $l_2 \leq 22$, $v_R \leq 6$, $v_{d_1} \leq 3$, $v_{d_2} \leq 3$, так и с $l_1 \leq 28$, $l_2 \leq 28$, $v_R \leq 6$, $v_{d_1} \leq 3$, $v_{d_2} \leq 3$ (v_R , v_{d_1} , v_{d_2} — квантовые числа собственных функций осцилляторов Морзе для радиальных координат R , d_1 , d_2). При этом сходимость уровней энергии при решении задачи в неортогональных координатах почти такая же, как и в ортогональных.

Таблица 1

Сравнение результатов расчетов в полисферических неортогональных внутренних координатах и ортогональных координатах (вычисленные $E^{\text{неорто}}$, $E^{\text{орто}}$ положения центров полос молекулы C_2H_2 и их разность $\Delta E = E^{\text{неорто}} - E^{\text{орто}}$ для трех случаев)

Идентификация по [8] и [9]*		$l_1 \leq 22$, $l_2 \leq 22$, $v_R \leq 5$, $v_{d_1} \leq 2$, $v_{d_2} \leq 2$			$l_1 \leq 22$, $l_2 \leq 22$, $v_R \leq 6$, $v_{d_1} \leq 3$, $v_{d_2} \leq 3$			$l_1 \leq 28$, $l_2 \leq 28$, $v_R \leq 6$, $v_{d_1} \leq 3$, $v_{d_2} \leq 3$		
$(v_1 v_2 v_3 v_4^l v_5^l)^K$	e/f	$E^{\text{неорто}}$, см^{-1}	$E^{\text{орто}}$, см^{-1}	ΔE , см^{-1}	$E^{\text{неорто}}$, см^{-1}	$E^{\text{орто}}$, см^{-1}	ΔE , см^{-1}	$E^{\text{неорто}}$, см^{-1}	$E^{\text{орто}}$, см^{-1}	ΔE , см^{-1}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$(0\ 0\ 0\ 2^0\ 0^0)^0$	e	1228,067	1228,125	-0,057	1228,072	1228,123	-0,051	1228,072	1228,123	-0,051
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 1^{-1})^0$	e	1326,945	1327,047	-0,102	1326,949	1327,046	-0,097	1326,949	1327,046	-0,097
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 1^{-1})^0$	f	1338,887	1339,001	-0,114	1338,892	1338,999	-0,107	1338,892	1338,999	-0,107
$(0\ 0\ 0\ 0^0\ 2^0)^0$	e	1449,204	1449,406	-0,202	1449,206	1449,403	-0,198	1449,206	1449,403	-0,198
$(0\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0)^0$	e	1974,213	1973,924	0,289	1974,032	1973,920	0,112	1974,032	1973,920	0,112
	e	2482,041	2482,128	-0,087	2482,049	2482,127	-0,078	2482,049	2482,126	-0,076
$(0\ 0\ 0\ 3^1\ 1^{-1})^0$	e	2557,626	2557,724	-0,098	2557,634	2557,724	-0,090	2557,634	2557,722	-0,088
$(0\ 0\ 0\ 3^1\ 1^1)^0$	f	2580,511	2580,615	-0,105	2580,519	2580,613	-0,094	2580,519	2580,613	-0,094
$(0\ 0\ 0\ 2^2\ 2^{-2})^0$	e	2646,448	2646,602	-0,154	2646,455	2646,602	-0,147	2646,455	2646,600	-0,145
$(0\ 0\ 0\ 2^2\ 2^2)^0$	f	2658,784	2658,947	-0,163	2658,792	2658,945	-0,154	2658,791	2658,945	-0,153
	e	2681,254	2681,479	-0,226	2681,261	2681,477	-0,216	2681,261	2681,476	-0,215
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 3^{-1})^0$	e	2757,287	2757,519	-0,232	2757,293	2757,518	-0,225	2757,293	2757,516	-0,223
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 3^1)^0$	f	2781,942	2782,180	-0,238	2781,949	2782,177	-0,228	2781,949	2782,177	-0,228
$(0\ 0\ 0\ 0^0\ 4^0)^0$	e	2880,352	2880,615	-0,263	2880,356	2880,612	-0,256	2880,356	2880,611	-0,256
	e	3178,117	3178,001	0,116	3177,980	3177,990	-0,010	3177,980	3177,990	-0,010
$(0\ 1\ 0\ 1^1\ 1^{-1})^0$	e	3281,936	3281,629	0,307	3281,471	3281,473	-0,003	3281,471	3281,473	-0,003
$(0\ 0\ 1\ 0^0\ 0^0)^0$	e	3295,086	3294,736	0,350	3294,569	3294,558	0,011	3294,569	3294,558	0,011
$(0\ 1\ 0\ 1^1\ 1^{-1})^0$	f	3298,670	3298,530	0,140	3298,536	3298,519	0,017	3298,536	3298,519	0,017
$(1\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0)^0$	e	3374,171	3373,428	0,742	3373,451	3373,111	0,340	3373,451	3373,111	0,340
$(0\ 1\ 0\ 0^0\ 2^0)^0$	e	3420,274	3420,251	0,024	3420,124	3420,236	-0,111	3420,124	3420,236	-0,111
	e	3760,580	3760,718	-0,138	3760,591	3760,718	-0,128	3760,590	3760,706	-0,116
$(0\ 0\ 0\ 5^1\ 1^{-1})^0$	e	3813,724	3813,880	-0,156	3813,734	3813,881	-0,147	3813,731	3813,835	-0,104
$(0\ 0\ 0\ 5^1\ 1^1)^0$	f	3845,495	3845,610	-0,115	3845,505	3845,609	-0,104	3845,505	3845,604	-0,099
	e	3879,622	3879,869	-0,247	3879,633	3879,871	-0,238	3879,626	3879,790	-0,164
	f	3902,265	3902,403	-0,138	3902,276	3902,403	-0,127	3902,275	3902,388	-0,113
$(0\ 2\ 0\ 0^0\ 0^0)^0$	e	3934,338	3933,195	1,143	3933,415	3933,151	0,264	3933,415	3933,151	0,264
	e	3935,479	3935,614	-0,136	3935,489	3935,613	-0,124	3935,489	3935,608	-0,119
	e	3958,568	3958,773	-0,204	3958,578	3958,774	-0,195	3958,570	3958,690	-0,120
	f	3971,661	3971,818	-0,157	3971,672	3971,818	-0,146	3971,671	3971,803	-0,132
	e	3993,537	3993,799	-0,263	3993,547	3993,799	-0,252	3993,545	3993,779	-0,234
	f	4027,733	4027,892	-0,159	4027,744	4027,890	-0,147	4027,743	4027,886	-0,143
	e	4058,762	4058,728	0,034	4058,770	4058,728	0,042	4058,760	4058,646	0,114
	f	4084,095	4084,296	-0,201	4084,105	4084,296	-0,191	4084,104	4084,282	-0,179
	e	4119,917	4120,168	-0,250	4119,927	4120,166	-0,239	4119,926	4120,161	-0,234
	e	4170,193	4170,472	-0,278	4170,201	4170,471	-0,270	4170,193	4170,422	-0,228
	f	4209,724	4209,985	-0,260	4209,733	4209,983	-0,250	4209,732	4209,978	-0,246
	e	4294,406	4294,688	-0,282	4294,412	4294,686	-0,274	4294,409	4294,671	-0,262

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	<i>e</i>	4410,624	4410,569	0,055	4410,499	4410,543	-0,043	4410,499	4410,542	-0,043
(0 1 0 3 ¹ 1 ⁻¹) ⁰	<i>e</i>	4486,789	4486,630	0,159	4486,352	4486,407	-0,055	4486,352	4486,406	-0,054
(0 0 1 2 ⁰ 0 ⁰) ⁰	<i>e</i>	4506,016	4505,844	0,173	4505,595	4505,635	-0,041	4505,595	4505,635	-0,040
(0 1 0 3 ⁻¹ 1 ¹) ⁰	<i>f</i>	4517,395	4517,328	0,066	4517,281	4517,305	-0,023	4517,281	4517,304	-0,023
	<i>e</i>	4568,813	4568,583	0,230	4568,175	4568,150	0,025	4568,175	4568,150	0,025
	<i>e</i>	4588,774	4588,638	0,136	4588,420	4588,492	-0,072	4588,419	4588,490	-0,071
(0 1 0 2 ² 2 ⁻²) ⁰	<i>f</i>	4598,117	4597,999	0,118	4597,721	4597,805	-0,084	4597,721	4597,804	-0,084
(0 0 1 1 ¹ 1 ⁻¹) ⁰	<i>e</i>	4608,928	4608,747	0,181	4608,396	4608,494	-0,098	4608,396	4608,493	-0,098
(0 0 1 1 ¹ 1 ⁻¹) ⁰	<i>f</i>	4616,714	4616,581	0,134	4616,250	4616,334	-0,084	4616,250	4616,333	-0,084
	<i>e</i>	4627,205	4627,264	-0,058	4627,095	4627,240	-0,145	4627,095	4627,240	-0,144
(1 0 0 1 ¹ 1 ⁻¹) ⁰	<i>e</i>	4673,967	4673,603	0,363	4673,284	4673,174	0,110	4673,284	4673,174	0,110
(1 0 0 1 ¹ 1 ⁻¹) ⁰	<i>f</i>	4688,527	4688,160	0,367	4687,875	4687,752	0,123	4687,875	4687,752	0,123
(0 1 0 1 ¹ 3 ⁻¹) ⁰	<i>e</i>	4710,579	4710,544	0,035	4710,246	4710,411	-0,165	4710,245	4710,409	-0,163
(0 0 1 0 ² 2 ⁰) ⁰	<i>e</i>	4727,984	4727,840	0,145	4727,372	4727,533	-0,162	4727,371	4727,533	-0,161
Среднеквадратическое от ΔE (RMS)		$\sigma = 0,264 \text{ см}^{-1}$			$\sigma = 0,157 \text{ см}^{-1}$			$\sigma = 0,150 \text{ см}^{-1}$		

* Идентификация уровней по [9] выделена полужирным.

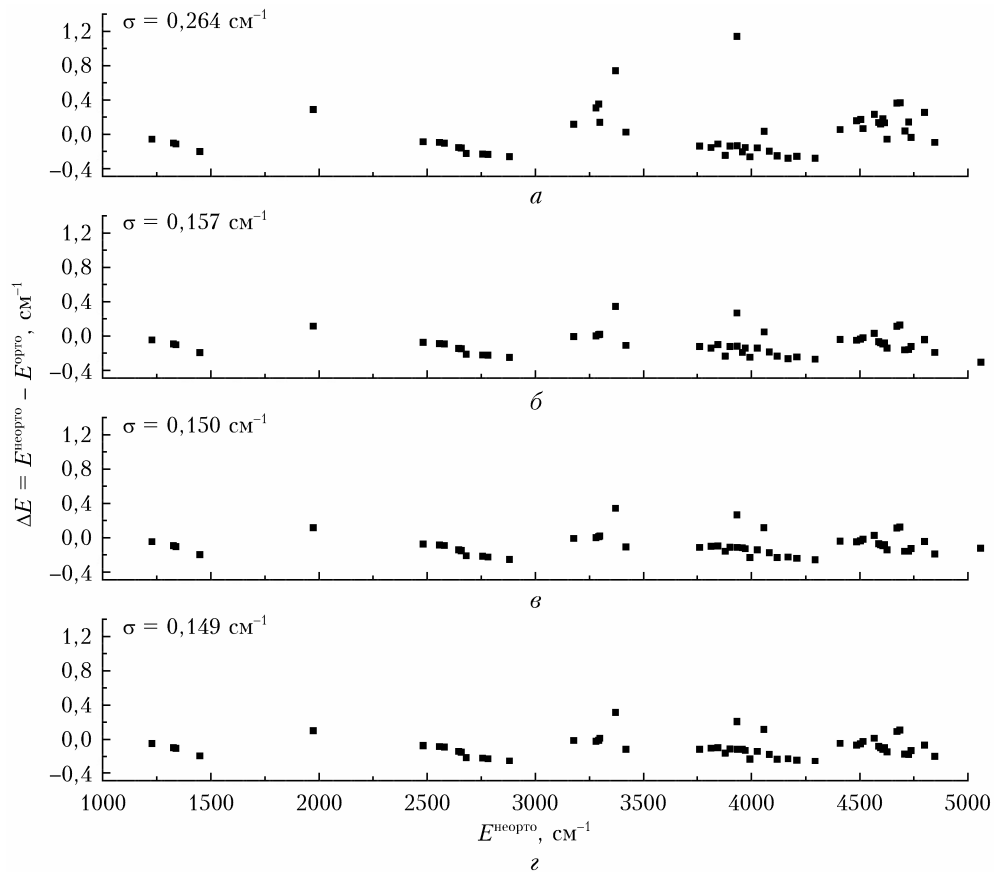


Рис. 1. Зависимость сходимости расчетов от размера базиса для нижних колебательных уровней энергии молекулы $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$: а — $l_1 \leq 22$, $l_2 \leq 22$, $v_R \leq 5$, $v_{d1} \leq 2$, $v_{d2} \leq 2$; б — $l_1 \leq 22$, $l_2 \leq 22$, $v_R \leq 6$, $v_{d1} \leq 3$, $v_{d2} \leq 3$; в — $l_1 \leq 28$, $l_2 \leq 28$, $v_R \leq 6$, $v_{d1} \leq 3$, $v_{d2} \leq 3$; г — $l_1 \leq 28$, $l_2 \leq 28$, $v_R \leq 7$, $v_{d1} \leq 4$, $v_{d2} \leq 4$

Наглядно зависимость сходимости от размера базиса представлена на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что при увеличении базиса расчеты в ортогональных и неортогональных координатах для большинства рассмотренных уровней сначала сближаются до некоторой величины, но при дальнейшем увеличении базиса меняются мало. При-

чина этого — применение ППЭ, параметризованной в двух различных (ортогональных и неортогональных) координатах, что неизбежно (в силу ограниченности разложений) приводит к различным результатам независимо от размерности базиса. В табл. 2 дано сравнение двух наших расчетов (в ортогональных координатах Якоби и неортогональных)

Таблица 2

Сравнение результатов расчетов в полисферических неортогональных внутренних координатах и ортогональных координатах (вычисленные $E^{\text{неорто}}$, $E^{\text{орто}}$ колебательно-вращательные уровни энергии для $J = 1$ молекулы C_2H_2 и их разность $\Delta E = E^{\text{неорто}} - E^{\text{орто}}$)

Идентификация по [8]		Эмпирические данные из [8]	$l_1 \leq 22, l_2 \leq 22,$ $v_R \leq 5, v_{d1} \leq 2, v_{d2} \leq 2$		
$(v_1 v_2 v_3 v_4^{1/4} v_5^{1/5})^K$	e/f	$E^{\text{MARVEL}}, \text{см}^{-1}$ (погрешность)	$E^{\text{неорто}}, \text{см}^{-1}$	$E^{\text{орто}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta E, \text{см}^{-1}$
$(0\ 0\ 0\ 0^0\ 0^0)^0$	e	2,353286(0)	2,353	2,353	0,000
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 0^0)^1$	e	614,044355(361)	612,555	612,595	-0,040
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 0^0)^1$	f	614,054888(423)	612,565	612,606	-0,040
$(0\ 0\ 0\ 0^0\ 1^1)^1$	e	731,506987(299)	731,542	731,623	-0,082
$(0\ 0\ 0\ 0^0\ 1^1)^1$	f	731,516374(341)	731,551	731,633	-0,082
$(0\ 0\ 0\ 2^0\ 0^0)^0$	e	1232,749162(392)	1230,426	1230,477	-0,051
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 1^{-1})^0$	e	1330,434308(279)	1329,306	1329,406	-0,099
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 1^{-1})^0$	f	1342,911183(1095)	1341,247	1341,357	-0,110
$(0\ 0\ 0\ 0^0\ 2^0)^0$	e	1451,474822(263)	1451,566	1451,767	-0,201
$(0\ 0\ 0\ 3^1\ 0^0)^1$	e	1856,947677(1495)	1853,751	1853,801	-0,049
$(0\ 0\ 0\ 3^1\ 0^0)^1$	f	1856,968230(1440)	1853,772	1853,822	-0,049
$(0\ 0\ 0\ 2^2\ 1^{-1})^1$	e	1942,356142(3287)	1940,080	1940,162	-0,082
$(0\ 0\ 0\ 2^2\ 1^{-1})^1$	f	1942,371328(1005)	1940,095	1940,177	-0,082
$(0\ 0\ 0\ 2^0\ 1^1)^1$	f	1962,052115(2470)	1959,556	1959,700	-0,143
$(0\ 0\ 0\ 2^0\ 1^1)^1$	e	1962,057447(1361)	1959,562	1959,705	-0,143
$(0\ 1\ 0\ 0^0\ 0^0)^0$	e	1976,656600(1314)	1976,554	1976,272	0,282
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 2^0)^1$	e	2050,232293(998)	2049,465	2049,685	-0,219
$(0\ 0\ 0\ 1^1\ 2^0)^1$	f	2050,251456(17321)	2049,484	2049,704	-0,219
$(0\ 0\ 0\ 1^{-1}\ 2^2)^1$	f	2068,152962(17321)	2066,482	2066,668	-0,186
$(0\ 0\ 0\ 1^{-1}\ 2^2)^1$	e	2068,161538(2652)	2066,491	2066,676	-0,186
$(0\ 0\ 0\ 0^0\ 3^1)^1$	e	2171,514343(799)	2171,609	2171,842	-0,233
$(0\ 0\ 0\ 0^0\ 3^1)^1$	f	2171,533306(1411)	2171,628	2171,861	-0,233
	e	—	2484,405	2484,482	-0,077
$(0\ 0\ 0\ 3^1\ 1^{-1})^0$	e	2562,961453(1000)	2559,993	2560,084	-0,091
$(0\ 1\ 0\ 1^1\ 0^0)^1$	e	2575,873197(2000)	2574,187	2574,013	0,174
$(0\ 1\ 0\ 1^1\ 0^0)^1$	f	2575,883903(2000)	2574,197	2574,023	0,174
$(0\ 0\ 0\ 3^1\ 1^{-1})^0$	f	2586,208355(180000)	2582,876	2582,972	-0,096

нескольких нижних колебательно-вращательных уровней молекулы $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ с эмпирическими значениями, приведенными в работе [8]. Эмпирические уровни энергии [8] получены из обработки спектров методом эффективного гамильтониана (см., например, [9, 10]). Более полный набор ссылок в работах [8–10].

За начало отсчета колебательно-вращательных уровней энергии принята энергия нулевых колебаний молекулы. Сравнение позволяет сделать вывод о правильности полученных выражений для оператора кинетической энергии молекулы типа A_2B_2 в полисферических неортогональных внутренних координатах. В расчетах использовалась ППЭ ацетилена из нашей работы [7]. Заметим, что наш подход лучше адаптирован для изучения нежестких молекул и высоковозбужденных состояний, чем основанный на нормальных координатах подход, предлагаемый, например, в [11]. Это обусловлено, в частности, отсутствием необходимости точного определения ориентации молекулы [12].

Заключение

Получена симметричная форма записи неортогональной части оператора кинетической энергии для симметричных линейных молекул типа A_2B_2

в полисферических неортогональных внутренних координатах и представлено ее действие на угловой базис (6), инвариантный при инверсии пространства относительно начала координат МФС. Данная статья является продолжением работы [1], в которой рассматривалась ортогональная часть оператора кинетической энергии молекул типа A_2B_2 и ее действие на введенные базисные волновые функции (5) и (6). Как и прежде, для приведенного углового базиса очень просто сделать контрактацию волновых функций [1]. Для проверки полученных формул нами были проведены расчеты нижних колебательно-вращательных уровней энергии молекулы ацетилена. Использование оператора кинетической энергии во внутренних полисферических неортогональных координатах существенно упростило расчеты интенсивности спектральных линий колебательно-вращательных спектров симметричных линейных молекул типа A_2B_2 по сравнению с использованием ортогональных координат в силу того, что поверхность дипольного момента молекулы естественным образом представлена только во внутренних координатах (неортогональных). Кроме того, применение неортогональных координат позволит вычислить спектры более сложных линейных четырехатомных молекул.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИОА СО РАН.

Приложение

Матричные элементы от входящих в выражение (3) операторов по базисным волновым функциям (6) выражаются следующими формулами:

$$\langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\pm i \varphi_j} \hat{J}^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = \Lambda_{J, m_1 + m_2}^\pm \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{l'_1 l_1} \delta_{m'_1, m_1 \pm 1} \delta_{m'_2 m_2} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^\pm$$

$$(j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{П1})$$

$$\langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\pm i \varphi_j} \hat{l}_{jz} \hat{J}^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = \hbar m_j \langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\pm i \varphi_j} \hat{J}^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle$$

$$(j = 1, 2), \quad (\text{П2})$$

$$\langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\mp i \varphi_j} \hat{l}_k^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = \Lambda_{l'_k, m'_k}^\pm \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{l'_1 l_1} \delta_{m'_1, m_1 \mp 1} \delta_{m'_2, m_2 \pm 1} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^\mp$$

$$(j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{П3})$$

$$\langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\mp i \varphi_j} \hat{l}_{jz} \hat{l}_k^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = \hbar m_j \langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\mp i \varphi_j} \hat{l}_k^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle$$

$$(j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{П4})$$

$$\langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\mp i \varphi_j} \hat{l}_j^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = \Lambda_{l'_j, m'_j}^\pm \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{l'_1 l_1} \delta_{m'_1, m_1} \delta_{m'_2 m_2} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^\pm \quad (j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{П5})$$

$$\langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\mp i \varphi_j} \hat{l}_{jz} \hat{l}_j^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = \hbar(m_j \pm 1) \langle J', M', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j e^{\mp i \varphi_j} \hat{l}_j^\pm | J, M, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle$$

$$(j = 1, 2), \quad (\text{П6})$$

где δ_{nm} — δ -символ Кронекера,

$$\Lambda_{l, m}^\pm = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)},$$

$$I_{l', l, m}^\pm \equiv 2\pi \int_0^\pi Y_{l'm}(\theta, 0) Y_{l, m \pm 1}(\theta, 0) \sin^2 \theta d\theta,$$

$$I_{l', l, m}^+ = \sqrt{\frac{(l-m)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \delta_{l', l+1} - \sqrt{\frac{(l+m)(l+m+1)}{(2l-1)(2l+1)}} \delta_{l', l-1}, \quad |m| \leq l', \quad |m+1| \leq l,$$

$$I_{l', l, m}^- = -\sqrt{\frac{(l+m)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)}} \delta_{l', l+1} + \sqrt{\frac{(l-m)(l-m+1)}{(2l-1)(2l+1)}} \delta_{l', l-1}, \quad |m| \leq l', \quad |m-1| \leq l.$$

Заметим, что четные формулы (П2), (П4), (П6) получаются тривиально из формул (П1), (П3), (П5) соответственно.

Входящий в формулу (4) член $\hbar \sin \theta_j \frac{\partial}{\partial \theta_j}$ можно представить в виде

$$\hbar \sin \theta_j \frac{\partial}{\partial \theta_j} = \frac{1}{2} \sin \theta_j (e^{-i \varphi_j} \hat{l}_j^+ - e^{i \varphi_j} \hat{l}_j^-) \quad (j = 1, 2). \quad (\text{П7})$$

Матричные элементы от оператора (П7) по волновым функциям (6) выражаются через матричные элементы, представленные в формуле (П1). Альтернативное выражение может быть получено из [6. С. 129; формула (6)]. Действие входящих в формулу (4) операторов $\hbar \cos \theta_j$ на волновые функции (6) очевидно (см. [6]) и здесь не приводится.

Матричные элементы от операторов (3) и (4) по симметризованным по четности базисным волновым функциям (7) выражаются явно через следующие матричные элементы:

$$\langle J', M', p', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j (e^{-i \varphi_j} \hat{l}_{jz} \hat{J}^- + e^{i \varphi_j} \hat{l}_{jz} \hat{J}^+) | J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = 2N_{m'_1 m'_2} N_{m_1 m_2} \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{p'p} \delta_{l'_1 l_1} \times$$

$$\times \hbar m_j \left(\Lambda_{J, m_1 + m_2}^- \delta_{m'_1, m_1 - 1} \delta_{m'_2, m_2} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^+ + \Lambda_{J, m_1 + m_2}^+ \delta_{m'_1, m_1 + 1} \delta_{m'_2, m_2} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^- - \right.$$

$$\left. - (-1)^{J+p} (\Lambda_{J, m_1 + m_2}^- \delta_{m'_1, -m_1 + 1} \delta_{m'_2, -m_2} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^- + \Lambda_{J, m_1 + m_2}^+ \delta_{m'_1, -m_1 - 1} \delta_{m'_2, -m_2} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^+) \right) \quad (j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{П8})$$

$$\langle J', M', p', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j (e^{-i \varphi_j} \hat{J}^- - e^{i \varphi_j} \hat{J}^+) | J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = 2N_{m'_1 m'_2} N_{m_1 m_2} \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{p'p} \delta_{l'_1 l_1} \times$$

$$\times \left(\Lambda_{J, m_1 + m_2}^- \delta_{m'_1, m_1 - 1} \delta_{m'_2, m_2} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^+ - \Lambda_{J, m_1 + m_2}^+ \delta_{m'_1, m_1 + 1} \delta_{m'_2, m_2} I_{l'_2, l'_1, m'_2}^- - \right.$$

$$-(-1)^{J+p}(\Lambda_{J, m_k+m_j}^- \delta_{m'_j, -m_j+1} \delta_{m'_k, -m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^- - \Lambda_{J, m_k+m_j}^+ \delta_{m'_j, -m_j-1} \delta_{m'_k, -m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+) \quad (j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{P9})$$

$$\langle J', M', p', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j (e^{-i\varphi_j} \hat{l}_{jz}^+ + e^{i\varphi_j} \hat{l}_{jz}^-) | J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = 2N_{m'_1 m'_2} N_{m_1 m_2} \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{p'p} \delta_{l'_k l_k} \times \\ \times \hbar m_j \left(\Lambda_{l_k, m_k}^- \delta_{m'_j, m_j+1} \delta_{m'_k, m_k-1} I_{l'_j, l_j, m'_j}^- + \Lambda_{l_k, m_k}^+ \delta_{m'_j, m_j-1} \delta_{m'_k, m_k+1} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+ - \right. \\ \left. - (-1)^{J+p} (\Lambda_{l_k, m_k}^- \delta_{m'_j, -m_j-1} \delta_{m'_k, -m_k+1} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+ + \Lambda_{l_k, m_k}^+ \delta_{m'_j, -m_j+1} \delta_{m'_k, -m_k-1} I_{l'_j, l_j, m'_j}^-) \right) \quad (j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{P10})$$

$$\langle J', M', p', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j (e^{-i\varphi_j} \hat{l}_k^+ - e^{i\varphi_j} \hat{l}_k^-) | J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = -2N_{m'_1 m'_2} N_{m_1 m_2} \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{p'p} \delta_{l'_k l_k} \times \\ \times \left(\Lambda_{l_k, m_k}^- \delta_{m'_j, m_j+1} \delta_{m'_k, m_k-1} I_{l'_j, l_j, m'_j}^- - \Lambda_{l_k, m_k}^+ \delta_{m'_j, m_j-1} \delta_{m'_k, m_k+1} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+ - \right. \\ \left. - (-1)^{J+p} (\Lambda_{l_k, m_k}^- \delta_{m'_j, -m_j-1} \delta_{m'_k, -m_k+1} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+ - \Lambda_{l_k, m_k}^+ \delta_{m'_j, -m_j+1} \delta_{m'_k, -m_k-1} I_{l'_j, l_j, m'_j}^-) \right) \quad (j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{P11})$$

$$\langle J', M', p', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j (e^{-i\varphi_j} \hat{l}_{jz}^+ + e^{i\varphi_j} \hat{l}_{jz}^-) | J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = 2N_{m'_1 m'_2} N_{m_1 m_2} \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{p'p} \delta_{l'_k l_k} \times \\ \times \left(\hbar(m_j-1) \Lambda_{l_j, m_j}^- \delta_{m'_j, m_j} \delta_{m'_k, m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^- + \hbar(m_j+1) \Lambda_{l_j, m_j}^+ \delta_{m'_j, m_j} \delta_{m'_k, m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+ - \right. \\ \left. - (-1)^{J+p} \left(\hbar(m_j-1) \Lambda_{l_j, m_j}^- \delta_{m'_j, -m_j} \delta_{m'_k, -m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+ + \hbar(m_j+1) \Lambda_{l_j, m_j}^+ \delta_{m'_j, -m_j} \delta_{m'_k, -m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^- \right) \right) \quad (j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{P12})$$

$$\langle J', M', p', l'_1, m'_1, l'_2, m'_2 | \sin \theta_j (e^{-i\varphi_j} \hat{l}_j^+ - e^{i\varphi_j} \hat{l}_j^-) | J, M, p, l_1, m_1, l_2, m_2 \rangle = -2N_{m'_1 m'_2} N_{m_1 m_2} \delta_{J'J} \delta_{M'M} \delta_{p'p} \delta_{l'_k l_k} \times \\ \times \left(\Lambda_{l_j, m_j}^- \delta_{m'_j, m_j} \delta_{m'_k, m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^- - \Lambda_{l_j, m_j}^+ \delta_{m'_j, m_j} \delta_{m'_k, m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+ - \right. \\ \left. - (-1)^{J+p} (\Lambda_{l_j, m_j}^- \delta_{m'_j, -m_j} \delta_{m'_k, -m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^+ - \Lambda_{l_j, m_j}^+ \delta_{m'_j, -m_j} \delta_{m'_k, -m_k} I_{l'_j, l_j, m'_j}^-) \right) \quad (j, k = 1, 2; k \neq j), \quad (\text{P13})$$

и с учетом формул (9) и (10).

Список литературы

1. Протасевич А.Е., Никитин А.В. Оператор кинетической энергии для линейных симметричных молекул типа A_2B_2 в полисферических ортогональных координатах // Оптика атмосф. и океана. 2021. Т. 34, № 11. С. 860–864; Protasevich A.E., Nikitin A.V. Kinetic energy operator of linear symmetric molecules of the A_2B_2 type in polyspherical orthogonal coordinates region // Atmos. Ocean. Opt. 2022. V. 35, N 1. P. 14–18.
2. Corwell S.M., Handy N.C. The derivation of vibration-rotation kinetic energy operators in internal coordinates. II // Mol. Phys. 1997. V. 92, N 2. P. 317–330.
3. Urru A., Kozin I.N., Mulas G., Braams B.J., Tennyson J. Ro-vibrational spectra of C_2H_2 based on vibrational nuclear motion calculations // Mol. Phys. 2010. V. 108, N 15. P. 1973–1990.
4. Mladenović M. Rovibrational Hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. II. Nonorthogonal descriptions of internal molecular geometry // J. Chem. Phys. 2000. V. 112, N 3. P. 1082–1095.
5. Mladenović M. Rovibrational Hamiltonians for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. I. Orthogonal representations // J. Chem. Phys. 2000. V. 112, N 3. P. 1070–1081.
6. Варшавович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.
7. Nikitin A.V., Protasevich A.E., Rodina A.A., Rey M., Tjati A., Tyuterev V.G. Ro-vibrational levels and their ($e-f$) splitting of acetylene molecule calculated from new potential energy surfaces // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2022. V. 292. P. 108349.
8. Chubb K.L., Joseph M., Franklin J., Choudhury N., Furtentbacher T., Császár A.G., Gaspard G., Oguoko P., Kelly A., Yurchenko S.N., Tennyson J., Sousa-Silva C. MARVEL analysis of the measured high-resolution rovibrational spectra of C_2H_2 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2018. V. 204. P. 42–55.
9. Herman M., Campargue A., El Idrissi M.I., Vander Auwera J. Vibrational spectroscopic database on acetylene, $\bar{X}^1\Sigma_g^+$ ($^{12}C_2H_2$, $^{12}C_2D_2$, and $^{13}C_2H_2$) // J. Phys. Chem. Ref. Data 2003. V. 32, N 3. P. 921–1361.
10. Lyulin O.M., Perevalov V.I. ASD-1000: High-resolution, high-temperature acetylene spectroscopic databank // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. V. 201. P. 94–103.
11. Chubb K.L., Yachmenev A., Tennyson J., Yurchenko S.N. Treating linear molecule HCCH in calculations of rotation-vibration spectra // J. Chem. Phys. 2018. V. 149, N 1. P. 014101.
12. Mellor T.M. Molecular frames for a symmetry-adapted rotational basis set // Mol. Phys. 2022. V. 120. P. e2118638.

A.E. Protasevich, A.V. Nikitin. Kinetic energy operator for linear A_2B_2 type molecules in polyspherical non-orthogonal internal coordinates.

The form of the vibrational-rotational operator of kinetic energy for linear symmetric molecules of the A_2B_2 type in polyspherical non-orthogonal internal (bond lengths and angles between bonds) coordinates is obtained. Non-orthogonal coordinates have advantages in calculating the wave functions of heavy linear molecules, for example, C_2F_2 and C_2Cl_2 and simplify the calculation of the intensity of the lines of the vibrational-rotational spectra of molecules of this type. This work is a continuation of work [1], in which the form of the kinetic energy operator in orthogonal coordinates was obtained. To verify the expressions derived, the lower vibrational-rotational energy levels of the acetylene molecule are calculated.