

А.В. Никитин

Оператор колебательной кинетической энергии для молекул типа АВ₄

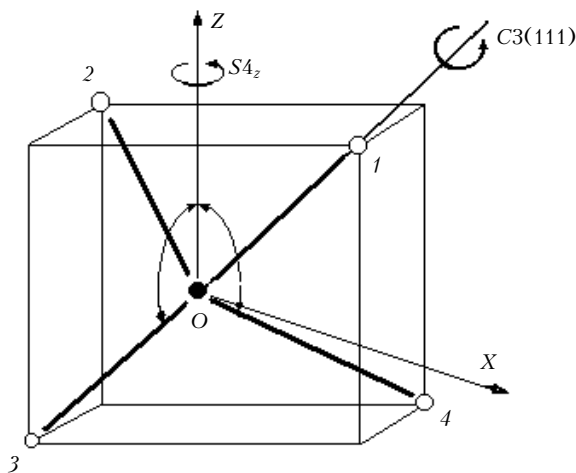
Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 8.07.2002 г.

Построен оператор колебательной кинетической энергии для молекул типа АВ₄ в различных внутренних ортогональных несимметризованных и симметризованных координатах. Приведен анализ различных форм оператора колебательной кинетической энергии с точки зрения удобства нахождения колебательных уровней энергии.

Введение

Задача нахождения уровней энергии пятиатомных молекул из поверхности потенциальной энергии является актуальной в настоящее время [1–3]. Если для трех- и четырехатомных молекул были проведены достаточно точные расчеты, то для пятиатомных молекул точность вычисления уровней энергии меньше 1 см⁻¹ до сих пор не достигнута. Простейшей пятиатомной молекулой с точки зрения ab initio расчетов является метан. Высокая симметрия метана позволяет в несколько раз уменьшить пространство базисных волновых функций. Однако до сих пор не найдены удобные внутренние координаты, позволяющие полностью использовать симметрию. Возьмем следующие названия систем внутренних координат: 4R5Q, 4R3Q2T, 4RX2Q2T. Во всех случаях 4R обозначает четыре радиальные координаты r₁, r₂, r₃, r₄ (рисунок).



Система координат 4R3Q2T (атомы водорода обозначены 1–4)

В качестве угловых координат в системе 4R5Q использованы пять углов между массово-зависимыми координатами cos(q₁₂), cos(q₁₃), cos(q₁₄), cos(q₂₃), cos(q₂₄). Система 4R3Q2T отличается от 4R5Q тем,

что углы cos(q₂₃), cos(q₂₄) заменены торсионными углами t₂₃ и t₂₄ в системе, где ось Z направлена вдоль координаты $\tilde{\mathbf{r}}_1$, а $\tilde{\mathbf{r}}_2$ принадлежит плоскости XOZ.

Определение координат 4RX2Q2T и симметризованных координат дано ниже. Так как радиальная часть для всех перечисленных систем внутренних координат совпадает, то упоминаем про радиальную часть лишь однажды, при рассмотрении 4R5Q координат. Кроме того, все недиагональные радиально-угловые коэффициенты g матрицы равны нулю.

Массово-зависимые ортогональные координаты

Предположим, что гамильтониан построен во внутренних массово-зависимых координатах:

$$\tilde{\mathbf{r}}_i = (\mathbf{r}_{B_i} - \mathbf{r}_A) + \alpha \sum_{j=1}^4 (\mathbf{r}_{B_j} - \mathbf{r}_A),$$

где

$$\alpha = -\frac{1}{4} + \frac{1}{4} \left(1 + \frac{4m_B}{m_A} \right)^{-1/2} = -\frac{1 - \sqrt{\mu_A}}{4}.$$

Используя обозначения [4], выразим

$$\tilde{\mathbf{r}}_i = (\mathbf{r}_{B_i} - \mathbf{r}_{cm}) + t_n \sum_{j=1}^4 (\mathbf{r}_{B_j} - \mathbf{r}_{cm}),$$

где

$$t_n = -\frac{1}{4} + \frac{1}{4\sqrt{1-4\mu_B}}; \quad \mathbf{r}_{cm} = \mu_A \mathbf{r}_A + \mu_B \sum_{j=1}^4 \mathbf{r}_{B_j}$$

(μ – относительная масса атома). Оператор кинетической энергии в массово-зависимых декартовых координатах $\tilde{\mathbf{r}}$ имеет ортогональный вид

$$T = -\frac{\hbar}{2m_B} \sum_{i=1}^4 \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_i^2} - \frac{\hbar}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \tilde{\mathbf{r}}_{cm}^2}.$$

Кинетическая энергия $J = 0$ во внутренних координатах

Будем использовать обозначения [5]:

$$T_V / (-\frac{1}{2}h^2) = \sum_{jk}^{3N-6} g^{jk} \frac{\partial^2}{\partial q_j \partial q_k} + \sum_j^{3N-6} h^j \frac{\partial}{\partial q_j},$$

где

$$g^{jk} = \sum_{\alpha}^{xyz} \sum_i^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial q_i}{\partial x_{\alpha i}} \right) \left(\frac{\partial q_k}{\partial x_{\alpha k}} \right);$$

$$h^{jk} = \sum_{\alpha}^{xyz} \sum_i^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial x_{\alpha i} \partial x_{\alpha k}} \right).$$

Таким образом, для того чтобы найти оператор кинетической энергии во внутренних координатах, достаточно найти коэффициенты g и h . Ниже нам понадобятся выражения для преобразования коэффициентов g и h при преобразовании внутренних координат:

$$\begin{aligned} \tilde{g}^{ij} &= \sum_{kl} g^{kl} \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial q_k} \frac{\partial \tilde{q}_j}{\partial q_l}; \\ \tilde{h}^i &= \sum_k h^k \frac{\partial \tilde{q}_i}{\partial q_k} + \sum_{kl} g^{kl} \frac{\partial^2 \tilde{q}_i}{\partial q_k \partial q_l}. \end{aligned} \quad (1)$$

Координаты 4R5Q

Используя явные выражения r_i и $\cos(q_{ij})$, через декартовы координаты нетрудно получить следующий результат. Радиальные коэффициенты $g^{ij} = \delta_{ij}/m_i$. Угловые диагональные коэффициенты g матрицы равны

$$\sin^2(q_{ij}) \left(\frac{1}{m_i r_i^2} + \frac{1}{m_j r_j^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \cos(q_{ij})}.$$

Угловые недиагональные коэффициенты g матрицы не равны нулю при одном совпадающем индексе $(ij)(lk)$ в паре углов $q_{ij}q_{lk}$:

$$\begin{aligned} g^{\cos(q_{ij}), \cos(q_{jk})} &= \frac{-\cos(q_{ij})\cos(q_{jk}) + \cos(q_{ik})}{m_j r_j^2} \times \\ &\times \frac{\partial^2}{\partial \cos(q_{ij}) \partial \cos(q_{jk})} \end{aligned}$$

и равны нулю, если все четыре индекса различны. Все недиагональные радиально-угловые коэффициенты g матрицы равны нулю. Радиальные коэффициенты $h^i = 2/(m_i r_i)$, угловые элементы h матрицы

$$h^{\cos(q_{ij})} = -2\cos(q_{ij}) \left(\frac{1}{m_i r_i^2} + \frac{1}{m_j r_j^2} \right) \frac{\partial}{\partial \cos(q_{ij})}.$$

Из координат $4r5\cos(q_{ij})$ по формулам (1) легко получить коэффициенты g и h матриц в координатах 4R3Q2T.

Координаты 4RX2Q2T

Пусть плоскость ZOX проходит через точки 12O (см. рисунок). Направим ось OZ перпендикулярно, а ось OX параллельно прямой 12. Ось Z направлена вдоль вектора

$$\mathbf{e}_z = \tilde{\mathbf{r}}_1 \frac{\tilde{r}_1}{2\tilde{r}_1} + \frac{\tilde{\mathbf{r}}_2}{2\tilde{r}_2},$$

а ось X вдоль вектора

$$\mathbf{e}_x = \frac{\tilde{\mathbf{r}}_1}{2\tilde{r}_1} - \frac{\tilde{\mathbf{r}}_2}{2\tilde{r}_2}.$$

В качестве координат выберем $\chi_{12} = q_{12}/2$ и полярные углы атомов 3 и 4:

$$\cos(qZ_3) = \frac{1}{2r_3 \cos(\chi_{12})} \left[\frac{(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_3)}{r_1} + \frac{(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_3)}{r_2} \right],$$

$$\cos(t_3) = \frac{1}{2r_3 \sin(\chi_{12})} \left[\frac{(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_3)}{r_1} - \frac{(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_3)}{r_2} \right],$$

$$\cos(qZ_4) = \frac{1}{2r_4 \cos(\chi_{12})} \left[\frac{(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_4)}{r_1} + \frac{(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_4)}{r_2} \right],$$

$$\cos(t_4) = \frac{1}{2r_4 \sin(\chi_{12})} \left[\frac{(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_4)}{r_1} - \frac{(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_4)}{r_2} \right].$$

Используем обозначения

$$m_+ = \frac{1}{m_1 r_1^2} + \frac{1}{m_2 r_2^2}, \quad m_- = \frac{1}{m_1 r_1^2} - \frac{1}{m_2 r_2^2}$$

и пронумеруем внутренние координаты от 1 до 9 следующим образом: $r_1, r_2, r_3, r_4, \chi_{12}, qZ_3, t_3, qZ_4, t_4$. Тогда угловые тензоры g и h имеют вид

$$g^{55} = \frac{m_+}{4}, \quad g^{65} = -\frac{m_-}{4} \cos(t_3),$$

$$g^{66} = \frac{m_3}{r_3^2} + \frac{1}{4} m_+ \left[\cos^2(t_3) + \frac{\sin^2(t_3)}{\cos^2(\chi_{12})} \right],$$

$$g^{75} = \frac{m_-}{4} \sin(t_3) \operatorname{ctg}(qZ_3),$$

$$\begin{aligned} g^{76} &= \frac{m_+}{4} \sin(t_3) \cos(t_3) \operatorname{ctg}(qZ_3) \operatorname{tg}^2(\chi_{12}) + \\ &+ \frac{m_-}{4 \cos(\chi_{12}) \sin(\chi_{12})} \sin(t_3), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g^{77} &= \frac{m_3}{r_3^2 \sin^2(qZ_3)} + \\
&+ \frac{m_+}{4} \operatorname{ctg}^2(qZ_3) \left[\sin^2(t_3) + \frac{\cos^2(t_3)}{\cos^2(\chi_{12})} \right] + \\
&+ \frac{m_+}{4 \sin^2(\chi_{12})} + \frac{m_- \cos(t_3) \operatorname{ctg}(qZ_3)}{2 \cos(\chi_{12}) \sin(\chi_{12})}, \\
g^{85} &= -\frac{m_-}{4} \cos(t_4), \\
g^{86} &= \frac{m_+}{4} \left[\cos(t_3) \cos(t_4) + \frac{\sin(t_3) \sin(t_4)}{\cos^2(\chi_{12})} \right], \\
g^{87} &= -\frac{m_+}{4} \operatorname{ctg}(qZ_3) \left[\sin(t_3) \cos(t_4) - \frac{\cos(t_3) \sin(t_4)}{\cos^2(\chi_{12})} \right] + \\
&+ \frac{m_- \sin(t_4)}{4 \cos(\chi_{12}) \sin(\chi_{12})}, \\
g^{88} &= \frac{m_4}{r_4^2} + \frac{1}{4} m_+ \left[\cos^2(t_4) + \frac{\sin^2(t_4)}{\cos^2(\chi_{12})} \right], \\
g^{95} &= \frac{m_-}{4} \sin(t_4) \operatorname{ctg}(qZ_4), \\
g^{96} &= -\frac{m_+}{4} \operatorname{ctg}(qZ_4) \left[\sin(t_4) \cos(t_3) - \frac{\cos(t_4) \sin(t_3)}{\cos^2(\chi_{12})} \right] + \\
&+ \frac{m_- \sin(t_3)}{4 \cos(\chi_{12}) \sin(\chi_{12})}, \\
g^{97} &= \frac{m_+}{4} \operatorname{ctg}(qZ_3) \operatorname{ctg}(qZ_4) \times \\
&\times \left[\sin(t_3) \sin(t_4) + \frac{\cos(t_3) \cos(t_4)}{\cos^2(\chi_{12})} \right] + \frac{m_+}{4 \sin^2(\chi_{12})} + \\
&+ \frac{m_-}{4 \sin(\chi_{12}) \cos(\chi_{12})} [\cos(t_3) \operatorname{ctg}(qZ_3) + \\
&+ \cos(t_4) \operatorname{ctg}(qZ_4)], \\
g^{98} &= \frac{m_+}{4} \sin(t_4) \cos(t_4) \operatorname{ctg}(qZ_4) \operatorname{tg}^2(\chi_{12}) + \\
&+ \frac{m_-}{4 \cos(\chi_{12}) \sin(\chi_{12})} \sin(t_4), \\
g^{99} &= \frac{m_4}{r_4^2 \sin^2(qZ_4)} + \frac{m_+}{4} \operatorname{ctg}^2(qZ_4) \left[\sin^2(t_4) + \frac{\cos^2(t_4)}{\cos^2(\chi_{12})} \right] + \\
&+ \frac{m_+}{4 \sin^2(\chi_{12})} + \frac{m_- \cos(t_4) \operatorname{ctg}(qZ_4)}{2 \cos(\chi_{12}) \sin(\chi_{12})}; \\
h^5 &= \frac{m_+ [2 \cos^2(\chi_{12}) - 1]}{4 \sin(\chi_{12}) \cos(\chi_{12})} = \frac{m_+ \operatorname{ctg}(2\chi_{12})}{2},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
h^6 &= \frac{m_+}{4} \operatorname{ctg}(qZ_3) \left[\sin^2(t_3) + \frac{\cos^2(t_3)}{\cos^2(\chi_{12})} \right] + \\
&+ \frac{m_-}{2} \operatorname{tg}(\chi_{12}) \cos(t_3), \\
h^7 &= -\frac{m_+ \sin(t_3) \cos(t_3) \operatorname{tg}^2(\chi_{12}) [1 + \cos^2(qZ_3)]}{4 \sin^2(qZ_3)} - \\
&- \frac{m_- \sin(t_3) \operatorname{tg}(\chi_{12}) \operatorname{ctg}(qZ_3)}{2}, \\
h^8 &= \frac{m_+}{4} \operatorname{ctg}(qZ_4) \left[\sin^2(t_4) + \frac{\cos^2(t_4)}{\cos^2(\chi_{12})} \right] + \\
&+ \frac{m_-}{2} \operatorname{tg}(\chi_{12}) \cos(t_4), \\
h^9 &= -\frac{m_+ \sin(t_4) \cos(t_4) \operatorname{tg}^2(\chi_{12}) [1 + \cos^2(qZ_4)]}{4 \sin^2(qZ_4)} - \\
&- \frac{m_- \sin(t_4) \operatorname{tg}(\chi_{12}) \operatorname{ctg}(qZ_4)}{2}.
\end{aligned}$$

Симметризованные координаты

Определим симметризованные координаты [6]:

$$S_{E_a} = \frac{1}{\sqrt{12}} [2 \cos(q_{12}) - \cos(q_{13}) - \cos(q_{14}) - \cos(q_{23}) - \cos(q_{24}) + 2 \cos(q_{34})],$$

$$S_{E_b} = \frac{1}{2} [\cos(q_{13}) - \cos(q_{14}) - \cos(q_{23}) + \cos(q_{24})],$$

$$S_{F_{2x}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos(q_{24}) - \cos(q_{13})],$$

$$S_{F_{2y}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos(q_{23}) - \cos(q_{14})],$$

$$S_{F_{2z}} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\cos(q_{34}) - \cos(q_{12})].$$

Оператор кинетической энергии в симметризованных координатах можно получить несколькими способами. Основной трудностью при этом является сложная зависимость косинуса шестой координаты, например $\cos(q_{34})$, от остальных пяти углов [1]. Обойти эту зависимость можно, например, используя g тензор в координатах $4R3Q2T$ и параметризуя симметризованные координаты через $3q2t$ координаты. Ниже используем более простой подход.

Заметим, что симметризованные координаты E_b , F_{2x} , F_{2y} не зависят от q_{34} , следовательно g и h тензоры в $4R5Q$ координатах по формулам (1). Для молекул AB_4 все пять координат преобразуются различно, поэтому g^{ij} и h^i можно представить соответственно как тензоры первого и второго ранга, преобразующиеся как $S_i S_j$ и S_i .

Учитывая свойства симметрии, нетрудно найти g^{ij} и h^i для координат E_a, F_{2z} . Ниже будем использовать определения из работы [7], в частности, перестановку (234) = (23)(24). Например, с помощью h^x можно получить $h^z = (234) h^x$ и $h^y = (234) h^z$:

$$\begin{aligned} h^x &= \left(\frac{1}{m_1 r_1^2} + \frac{1}{m_3 r_3^2} \right) \cos(q_{13}) - \left(\frac{1}{m_2 r_2^2} + \frac{1}{m_4 r_4^2} \right) \cos(q_{24}), \\ h^y &= \left(\frac{1}{m_1 r_1^2} + \frac{1}{m_4 r_4^2} \right) \cos(q_{14}) - \left(\frac{1}{m_2 r_2^2} + \frac{1}{m_3 r_3^2} \right) \cos(q_{23}), \\ h^z &= \left(\frac{1}{m_1 r_1^2} + \frac{1}{m_2 r_2^2} \right) \cos(q_{12}) - \left(\frac{1}{m_3 r_3^2} + \frac{1}{m_4 r_4^2} \right) \cos(q_{34}), \\ h^{E_b} &= \frac{\cos(q_{14}) - \cos(q_{13})}{m_1 r_1^2} + \frac{\cos(q_{23}) - \cos(q_{24})}{m_2 r_2^2} + \\ &+ \frac{\cos(q_{14}) - \cos(q_{24})}{m_3 r_3^2} + \frac{\cos(q_{23}) - \cos(q_{13})}{m_4 r_4^2}. \end{aligned}$$

Из формулы

$$h^{E_a} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left[(234) h^{E_b} + \frac{1}{2} h^{E_b} \right]$$

можно получить h^{E_a} . Аналогично можно построить матрицу g в симметризованных координатах. Вычисление 3×3 матрицы g для координат E_b, F_{2x}, F_{2y} тривиально. Остальные элементы симметричной матрицы g можно вычислить последовательно, используя операторы перестановки:

$$\begin{aligned} g^{zz} &= (234) g^{xx}, \quad g^{xz} = (234) g^{yx}, \quad g^{yz} = (234) g^{xy}, \\ g^{aa} &= \frac{2}{3} \left[(234) + (243) - \frac{1}{2} \right] g^{bb}, \\ g^{ab} &= \frac{2}{\sqrt{3}} \left[(234) g^{bb} - \frac{3}{4} g^{aa} - \frac{1}{4} g^{bb} \right], \\ g^{ax} &= \frac{2}{\sqrt{3}} \left[(234) g^{by} + \frac{1}{2} g^{bx} \right], \\ g^{ay} &= 2(243) g^{ax} + \sqrt{3} g^{by}, \\ g^{az} &= (243) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} g^{by} - \frac{1}{2} g^{ay} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

По формуле (1) из $4R5Q$ координат вычислим:

$$\begin{aligned} g^{bb} &= \frac{1}{4m_1 r_1^2} [2 - \cos^2(q_{13}) - \cos^2(q_{14}) - \\ &- \cos(q_{34}) + \cos(q_{13}) \cos(q_{14})] + \\ &+ \frac{1}{4m_2 r_2^2} [2 - \cos^2(q_{23}) - \cos^2(q_{24}) - \\ &- \cos(q_{34}) + \cos(q_{23}) \cos(q_{24})] + \\ &+ \frac{1}{4m_3 r_3^2} [2 - \cos^2(q_{13}) - \cos^2(q_{23}) - \\ &- \cos(q_{12}) + \cos(q_{13}) \cos(q_{23})] + \\ &+ \frac{1}{4m_4 r_4^2} [2 - \cos^2(q_{14}) - \cos^2(q_{34}) - \\ &- \cos(q_{12}) + \cos(q_{14}) \cos(q_{24})], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &- \cos(q_{12}) + \cos(q_{13}) \cos(q_{23})] + \\ &+ \frac{1}{4m_4 r_4^2} [2 - \cos^2(q_{14}) - \cos^2(q_{24}) - \\ &- \cos(q_{12}) + \cos(q_{14}) \cos(q_{24})], \\ g^{bx} &= \frac{\sqrt{2}}{4m_1 r_1^2} [-1 + \cos^2(q_{13}) + \cos(q_{34}) - \\ &- \cos(q_{13}) \cos(q_{14})] + \frac{\sqrt{2}}{4m_2 r_2^2} [1 - \cos^2(q_{24}) - \\ &- \cos(q_{34}) + \cos(q_{23}) \cos(q_{24})] + \\ &+ \frac{\sqrt{2}}{4m_3 r_3^2} [-1 + \cos^2(q_{13}) + \cos(q_{12}) - \\ &- \cos(q_{13}) \cos(q_{23})] + \frac{\sqrt{2}}{4m_4 r_4^2} [1 - \cos^2(q_{24}) - \\ &- \cos(q_{12}) + \cos(q_{14}) \cos(q_{24})], \\ g^{by} &= \frac{\sqrt{2}}{4m_1 r_1^2} [1 - \cos^2(q_{14}) - \cos(q_{34}) - \\ &- \cos(q_{13}) \cos(q_{14})] + \frac{\sqrt{2}}{4m_2 r_2^2} [-1 + \cos^2(q_{23}) + \cos(q_{34}) - \\ &- \cos(q_{23}) \cos(q_{24})] + \frac{\sqrt{2}}{4m_3 r_3^2} [-1 - \cos^2(q_{23}) + \cos(q_{12}) - \\ &- \cos(q_{13}) \cos(q_{23})] + \frac{\sqrt{2}}{4m_4 r_4^2} [1 - \cos^2(q_{14}) - \\ &- \cos(q_{12}) + \cos(q_{14}) \cos(q_{24})], \\ g^{xy} &= \frac{\cos(q_{34}) - \cos(q_{13}) \cos(q_{14})}{2m_1 r_1^2} + \\ &+ \frac{\cos(q_{34}) - \cos(q_{23}) \cos(q_{24})}{2m_2 r_2^2} + \\ &+ \frac{\cos(q_{13}) \cos(q_{23}) - \cos(q_{12})}{2m_3 r_3^2} + \\ &+ \frac{\cos(q_{14}) \cos(q_{24}) - \cos(q_{12})}{2m_4 r_4^2}, \\ g^{yy} &= \frac{1}{2} \sin^2(q_{14}) \left(\frac{1}{m_1 r_1^2} + \frac{1}{m_4 r_4^2} \right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sin^2(q_{23}) \left(\frac{1}{m_2 r_2^2} + \frac{1}{m_3 r_3^2} \right). \end{aligned}$$

Из шести элементов g с помощью перестановок легко получить все 15 элементов g матрицы, например:

$$g^{zz} = (234)g^{xx} = \frac{1}{2}\sin^2(q_{12})\left(\frac{1}{m_1 r_1^2} + \frac{1}{m_2 r_2^2}\right) + \frac{1}{2}\sin^2(q_{34})\left(\frac{1}{m_3 r_3^2} + \frac{1}{m_4 r_4^2}\right).$$

Выражая шесть углов $\cos(q_{ij})$ через пять симметризованных координат S и шестую координату

$$S_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{6}}[\cos(q_{12}) + \cos(q_{13}) + \cos(q_{14}) + \cos(q_{23}) + \cos(q_{24}) + \cos(q_{34})],$$

получим g^{ij} в виде квадратичной формы шести симметризованных координат. Важным свойством полученной кинетической энергии является отсутствие особенностей.

Заключение

Приведенные выражения для оператора кинетической энергии планируется использовать для нахождения уровней энергии молекулы метана. Различные системы внутренних координат отличаются по степени использования симметрии и сложности вычисления интегралов.

Эффективность использования симметрии для угловой задачи можно понять на следующем примере. Использование перестановки (34) в координатах 3Q2T позволяет разделить пространство волновых функций на подпространства симметричных и антисимметричных (относительно перестановки (34)) волновых функций.

В координатах X2Q2T пространство волновых функций разбивается на четыре подпространства

перестановками (12) и (34). Координаты, описанные в работе [2], с точки зрения использования симметрии в два раза более эффективны, чем координаты X2Q2T. Полностью используют симметрию симметризованные координаты.

Заметим, чем выше симметрия внутренних координат, тем, как правило, компактнее представление PES. Основная проблема, возникающая при использовании симметризованных координат, заключается в необходимости применять приближенное интегрирование. Тем не менее использование симметризованных координат, с точки зрения автора, является перспективным.

Данная работа была поддержана грантом для молодых ученых РАН.

1. *Halonen L.* Internal coordinate Hamiltonian model for Fermi resonances and local modes in methane // J. Chem. Phys. 1996. V. 106. N 3. P. 831–845.
2. *Schwenke D.W., Partridge H.* Vibrational energy levels for CH₄ from an ab initio potential // Spectrochimica Acta. Part A. 2001. V. 57. P. 887–895.
3. *Schwenke D.W.* Towards accurate ab initio predictions of the vibrational spectrum of methane // Spectrochimica Acta. Part A. 2002. V. 58 P. 849–861.
4. *Mladenovic M.* Rovibrational Hamiltonian for general polyatomic molecules in spherical polar parametrization. I. Orthogonal representation // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 3. P. 1070–1081.
5. *Csaczar A.G., Handy N.C.* On the form of the exact quantum mechanical vibrational kinetic energy operator for penta-atomic molecules in internal coordinates // Mol. Phys. 1995. V. 86. N 5. P. 959–979.
6. *Gray D.L. and Robiette A.G.* // Mol. Phys. 1979. V. 37. N 6. P. 1901–1920.
7. *Hukutani A.* Симметризация волновых функций 4-, 5-атомных молекул // Изв. вузов. Физ. 2001. N 8. С. 29–38.

A.V. Nikitin. Operator of vibrational kinetic energy for AB₄-type molecules.

The vibrational kinetic energy operator is constructed for AB₄-type molecules in different orthogonal nonsymmetrized and symmetrized coordinates. Different forms of the vibrational kinetic energy operator are analyzed from the viewpoint of convenience for solution of the vibrational problem.