

УДК 538.56 : 530.145

## ПРИМЕНЕНИЕ ФЕЙНМАНОВСКОГО КВАНТОВАНИЯ В ИСКРИВЛЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ

*А. В. Буренин, И. А. Малинский*

Рассмотрено фейнмановское квантование в искривленном пространстве для системы с конечным числом степеней свободы, описываемой классическим лагранжианом  $L = \frac{1}{2} g_{ij}(x) \dot{x}^i \dot{x}^j - V(x)$ . Используя этот подход, предложен новый наиболее общий по формулировке способ получения правил сумм для коэффициентов, входящих в колебательно-вращательный оператор Гамильтона.

### ВВЕДЕНИЕ

Пусть имеется динамическая система с конечным числом степеней свободы, описываемая лагранжианом вида

$$L = \frac{1}{2} g_{ij}(x) \dot{x}^i \dot{x}^j - V(x), \quad (1)$$

где  $g_{ij}(x)$  — метрический тензор  $S$ -мерного пространства обобщенных координат  $x^1, x^2, \dots, x^S \equiv x$ , характеризующих систему;  $V(x)$  — потенциальная энергия системы. Данный лагранжиан можно интерпретировать как лагранжиан нерелятивистской частицы в потенциальном поле  $V(x)$  в пространстве с метрическим тензором  $g_{ij}(x)$ . Мы рассмотрим процесс построения оператора Гамильтона частицы, обращая особое внимание на его однозначность\*.

В наиболее распространенном методе канонического квантования по лагранжиану предварительно восстанавливается классический гамильтониан как функция обобщенных координат и импульсов:

$$H = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i} \dot{x}^i - L = \frac{1}{2} g^{ij}(x) p_i p_j. \quad (2)$$

Здесь  $g^{ij}(x) g_{ik}(x) = \delta_k^j$ , где  $\delta_k^j$  — единичный тензор,  $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^i} = g_{ij} \dot{x}^j$  — обобщенный импульс, соответствующий координате  $x^i$ . Затем классические величины заменяются их операторными аналогами:

$$x^i \rightarrow \hat{x}^i, \quad p_i \rightarrow \hat{p}_i, \quad [\hat{x}^i, \hat{p}_j] = i \hbar \delta_j^i. \quad (3)$$

Если метрический тензор не зависит от обобщенных координат, метод

\* В том случае, когда потенциальная энергия зависит только от обобщенных координат, определение ее вклада в оператор Гамильтона не вызывает трудностей и однозначно. Поэтому при дальнейшем рассмотрении потенциальную энергию будем опускать.

канонического квантования не встречает трудностей и в координатном представлении получаем

$$\hat{x}^i = x^i, \quad \hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^i}; \quad (4)$$

$$\hat{H}_{\text{кан}} = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta, \quad (5)$$

где  $\Delta = g^{ij} \frac{\partial^2}{\partial x^i \partial x^j}$  — оператор Лапласа в  $S$ -мерном пространстве.

Однако, если метрический тензор является функцией обобщенных координат, возникает вопрос о расстановке в гамильтониане операторов координат и импульсов, ответить на который, исходя только из требований эрмитовости, ковариантности, инвариантности по отношению к операции инверсии времени оператора Гамильтона и соответствия его классическому аналогу, невозможно. Поэтому дополнительно в методе канонического квантования (в чем и заключается его слабость) приходится фактически постулировать вид оператора Гамильтона, а именно предполагать, что в координатном представлении он совпадает с ковариантной формой оператора Лапласа, т. е.

$$\hat{H}_{\text{кан}} = -\frac{\hbar^2}{2} g^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x^i} g^{ij} g^{1/2} \frac{\partial}{\partial x^j}. \quad (6)$$

Здесь  $g = \det \|g_{ij}\|$ . Учитывая, что выражение для оператора импульса, удовлетворяющее коммутационному соотношению (3), в этом случае преобразуется от (4) к виду [3]

$$\hat{p}_i = -i\hbar g^{-1/4} \frac{\partial}{\partial x^i} g^{1/4} = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x^i} + \frac{1}{4} \frac{\partial \ln g}{\partial x^i} \right), \quad (7)$$

легко получить

$$\hat{H}_{\text{кан}} = \frac{1}{2} g^{-1/4} \hat{p}_i g^{ij} g^{1/2} \hat{p}_j g^{-1/4}. \quad (8)$$

В 1940-х годах Фейнман предложил новый метод квантования [1, 2], который для наших целей можно сформулировать следующим образом. Пусть  $\Psi(x_1, t_1)$  — волновая функция системы в момент времени  $t_1$ . Тогда для волновой функции в последующие моменты времени можно написать

$$\Psi(x_2, t_2) = \Psi(x_2, t_1 + \tau) = \int G(x_2/x_1, \tau) \Psi(x_1, t_1) g^{1/2}(x_1) dx_1, \quad (9)$$

где  $G(x_2/x_1, \tau)$  — функция Грина системы, удовлетворяющая уравнению

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - \hat{H}(x_2) \right) G(x_2/x_1, t_2 - t_1) = i\hbar g^{-1/2}(x_2) \delta(t_2 - t_1) \delta(x_2 - x_1). \quad (10)$$

Здесь  $\hat{H}$  — оператор Гамильтона системы. Фейнман постулировал, что для вычисления интеграла в правой части (9) при  $\tau \rightarrow 0$  с точностью до членов порядка  $\tau$  функцию Грина, которую в дальнейшем мы будем называть инфинитезимальной (infinitesimal), можно представить в виде

$$G(x_2/x_1, \tau) = c(x_2/x_1, \tau) \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S_0(x_2/x_1, \tau) \right], \quad (11)$$

где  $S_0(x_2/x_1, \tau) = \int_{t_1(x_1)}^{t_2(x_2)} L dt$  — действие системы, вычисленное вдоль ее

классической траектории в координатном пространстве,  $c(x_2/x_1, \tau)$  — нормировочная константа, которая в случае независимости метрического тензора от обобщенных координат является функцией только  $\tau$  и может быть определена из условия сохранения нормировки волновой функции в произвольный момент времени

$$c(\tau) = \left( \frac{1}{2\pi i \hbar \tau} \right)^{S/2}. \quad (12)$$

Поскольку оператор Гамильтона системы с точностью до константы  $1/i\hbar$  совпадает с оператором инфинитезимального преобразования волновой функции по времени, то вычисление правой части (9) при  $\tau \rightarrow 0$  с учетом (11) при условии, что известна нормировочная константа  $c(x_2/x_1, \tau)$ , приводит к однозначному построению  $\hat{H}$ . В 1957 г. Д'Витт, используя некоторую аналогию свойств функции Грина с функцией распределения в классической статистической механике, обобщил выражение (12) на случай зависимости метрического тензора от обобщенных координат —

$$c(x_2/x_1, \tau) = c(\tau) \left[ 1 + \frac{1}{6} R_{ij}(x_1) (x_2^i - x_1^i) (x_2^j - x_1^j) \right]^{1/2} \quad (13)$$

— и получил оператор Гамильтона в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{кан}} + \frac{\hbar^2}{12} R(x). \quad (14)$$

Здесь  $R_{ij}(x)$  и  $R(x) = g^{ij}(x)R_{ij}(x)$  — соответственно тензор Риччи и скалярная кривизна пространства, характеризуемого метрическим тензором  $g_{ij}(x)$ \*. Таким образом, метод канонического квантования и метод квантования по Фейнману приводят к различным результатам, если конфигурационное пространство системы имеет ненулевую скалярную кривизну, причем метод квантования по Фейнману более предпочтителен в силу его общности и физичности формулировки\*\*.

Настоящая работа состоит из трех частей. В первой части показано, что для системы, описываемой лагранжианом (1), существует только одна инфинитезимальная функция Грина, удовлетворяющая уравнению Шредингера (10) при  $\tau \rightarrow 0$  и принципу Фейнмана. Полученное выражение для нормировочной константы  $c(x_2/x_1, \tau)$  эквивалентно (13). Во второй части на основе фейнмановского метода квантования построен оператор Гамильтона для описания колебательно-вращательного спектра  $N$ -атомной нелинейной молекулы. При этом использовалась широко распространенная модель  $N$  взаимодействующих материальных точек, обладающих равновесной конфигурацией [6]. Для этой модели конфигурационное пространство является плоским, и поэтому приведенный в работе оператор Гамильтона совпадает с каноническим. Однако условие равенства нулю тензора кривизны пространства вращательных

\* Необходимо учитывать существующие различия в определении тензора кривизны и связанных с ним величин. В настоящей работе все обозначения соответствуют [4].

\*\* Интересно отметить, что в теории поля член  $\frac{\hbar^2}{12} R$  в  $\hat{H}$  с необходимостью появляется из условия инвариантности уравнений движения по отношению к конформным преобразованиям [10].

(три эйлеровских угла), колебательных и трансляционных координат молекулы дает новый наиболее общий способ получения правил сумм для коэффициентов, входящих в колебательно-вращательный оператор Гамильтона. В третьей части в качестве иллюстрации показано, что в нулевом порядке по колебательным координатам требование равенства нулю скалярной кривизны пространства тождественно удовлетворяется при использовании известных правил сумм. Полное рассмотрение следствия условия равенства нулю тензора кривизны конфигурационного пространства молекулы будет опубликовано позднее.

### 1. ИНФИНИТЕЗИМАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ГРИНА В ИСКРИВЛЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Оператор Гамильтона, исходя из требований соответствия его классическому аналогу (2), эрмитовости, ковариантности и инвариантности по отношению к операции инверсии времени, можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{кан}} + \hbar^2 f(x), \tag{15}$$

где  $f(x)$  — некоторая действительная ковариантная функция обобщенных координат, тождественно равная нулю в области работы метода канонического квантования. Решение уравнения (10) для функции Грина, где в качестве оператора Гамильтона берется (15), будем искать при  $t_2 > t_1$  в виде

$$G(x_2/x_1, \tau) = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S(x_2/x_1, \tau) \right]. \tag{16}$$

Поскольку нас будет интересовать инфинитезимальное решение, удобно разложить  $S(x_2/x_1, \tau)$  в ряд по параметру  $\hbar$ :

$$S(x_2/x_1, \tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\hbar}{i} \right)^n S_n(x_2/x_1, \tau). \tag{17}$$

Требуя, чтобы уравнение (10) удовлетворялось в каждом порядке по параметру  $\hbar$ , получим бесконечную цепочку зацепляющихся уравнений для величин  $S_n(x_2/x_1, \tau)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_n}{\partial \tau} + \frac{1}{2} g^{ij}(x_2) \sum_{k=0}^n \frac{\partial S_k}{\partial x_2^i} \frac{\partial S_{n-k}}{\partial x_2^j} (2 - \delta_{k, n-k}) + \\ + \frac{1}{2} g^{-1/2}(x_2) \frac{\partial}{\partial x_2^i} \left[ g^{ij}(x_2) g^{1/2}(x_2) \frac{\partial S_{n-1}}{\partial x_2^j} \right] - \delta_{n2} f(x_2) = 0. \end{aligned} \tag{18}$$

Нетрудно видеть, что (18) при  $n = 0$  совпадает с уравнением Гамильтона—Якоби. Для того, чтобы функция Грина удовлетворяла принципу Фейнмана, из всех решений этого уравнения мы должны выбрать

просто классическое действие, т. е.  $S_0(x_2/x_1, \tau) = \int_{t_1(x_1)}^{t_2(x_2)} L dt$ . В дальней-

шем необходимо учесть, что вклад в интеграл в правой части (9) при  $\tau \rightarrow 0$  будет вносить только область  $|x_2 - x_1| = |\Delta x| \sim \tau^{1/2}$  [2]. Поэтому при построении оператора Гамильтона можно разложить  $S_n(x_2/x_1, \tau)$  в ряд по малому параметру  $\Delta x$ , причем в этом разложении будут важны

только члены порядка малости не выше  $\tau$ . С этой точки зрения  $S_0(x_2/x_1, \tau)$  имеет смысл представить в виде\*

$$S_0(x_2/x_1, \tau) = \frac{1}{2\tau} \left[ g_{ij} \Delta x^i \Delta x^j + \frac{1}{6} (g_{ij, k} + g_{ik, j} + g_{jk, i}) \Delta x^i \Delta x^j \Delta x^k + \frac{1}{36} (g_{ij, kl} + g_{ik, jl} + g_{il, jk} + g_{kj, il} + g_{ij, ik} + g_{kl, ij} - \Gamma_{ij}^m \Gamma_{m, kl} - \Gamma_{ik}^m \Gamma_{m, jl} - \Gamma_{il}^m \Gamma_{jk}^m) \Delta x^i \Delta x^j \Delta x^k \Delta x^l \right]. \quad (19)$$

Все коэффициенты разложения, где  $g_{ij, k} = \frac{\partial g_{ij}}{\partial x^k}$ ,  $g_{ij, kl} = \frac{\partial^2 g_{ij}}{\partial x^k \partial x^l}$ ,  $\Gamma$  — символы Кристоффеля, берутся в точке  $x_1$ .

Рассмотрим уравнение (18) при  $n=1$ . Подставляя в него в качестве  $S_0(x_2/x_1, \tau)$  выражение (19) и разделяя временную и пространственную переменные, получим

$$S_1(x_2/x_1, \tau) = \ln(\epsilon\tau^l) + s_1(x_2/x_1) = \ln(\epsilon\tau^l) + s_1(x_1) + s_{1, i}(x_1) \Delta x^i + \frac{1}{2!} s_{1, ik}(x_1) \Delta x^i \Delta x^k,$$

где  $l$  — константа разделения и величина  $s_1(x_2/x_1)$  разложена в ряд с нужной для нас точностью. Чтобы уравнение для  $s_1(x_2/x_1)$  удовлетворялось в нулевом, первом и втором порядках по параметру  $\Delta x$ , необходимо соответственно потребовать

$$l = -\frac{S}{2}, \quad s_{1, i}(x_1) = 0, \quad s_{1, ik}(x_1) = \frac{1}{6} R_{ik}(x_1).$$

Полученное решение удобно представить в виде

$$S_1(x_2/x_1, \tau) = \ln \left[ \epsilon \tau^{-S/2} \left( 1 + \frac{1}{12} R_{ij}(x_1) \Delta x^i \Delta x^j \right) \right] + s_1(x_1). \quad (20)$$

При  $n=2$  из уравнения (18) следует

$$S_n(x_2/x_1, \tau) = \tau^{n-1} s_n(x_2/x_1),$$

поэтому для построения оператора Гамильтона существенным является еще только член  $\tau s_2(x_1)$ , причем инфинитезимальная функция Грина будет удовлетворять принципу Фейнмана только в том случае, если  $s_2(x_1) = 0$ . Из условия выполнения уравнения для  $s_2(x_2/x_1)$  в нулевом порядке по параметру  $\Delta x$  следует  $s_2(x_1) = f(x_1) - \frac{1}{12} R(x_1)$ . В результате коэффициенты  $\epsilon$  и  $s_1(x_1)$  должны быть подобраны таким образом, что-

\* Используя уравнение геодезической линии, вдоль которой движется частица в искривленном пространстве, легко получить

$$x_2^i - x_1^i = \tau \dot{x}_1^i - \frac{\tau^2}{2!} \Gamma_{jk}^i(x_1) \dot{x}_1^j \dot{x}_1^k + \frac{\tau^3}{3!} \left[ 2 \Gamma_{jn}^i(x_1) \Gamma_{kl}^n(x_1) - \frac{\partial \Gamma_{jk}^i(x_1)}{\partial x_1^l} \right] \dot{x}_1^j \dot{x}_1^k \dot{x}_1^l.$$

Определяя отсюда выражение  $\tau \dot{x}_1^i$  как функцию  $\Delta x$  и подставляя его в  $S_0 = \int_{t_1(x_1)}^{t_2(x_2)} L dt =$

$$= \frac{\tau}{2} g_{ij}(x_1) \dot{x}_1^i \dot{x}_1^j, \text{ приходим к (19).}$$

бы функция Грина переходила в известное выражение в случае независимости метрического тензора от обобщенных координат и приводила к оператору Гамильтона (15) с  $f(x) = \frac{1}{12} R(x)$ . Отсюда  $\varepsilon\tau^{-S/2} = c(\tau)$ ,  $s_1(x_1) = 0$  и, следовательно,

$$G(x_2/x_1, \tau) = c(\tau) \left[ 1 + \frac{1}{12} R_{ij}(x_1) \Delta x^i \Delta x^j \right] \exp \left[ \frac{i}{\hbar} S_0(x_2/x_1, \tau) \right]. \quad (21)$$

Нетрудно убедиться, что (21) является решением уравнения (10) и в точке  $t_2 = t_1$ .

## 2. ОПЕРАТОР КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ НЕЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Рассмотрим широко распространенную модель, в рамках которой  $N$ -атомная нелинейная молекула представляется как система  $N$  взаимодействующих материальных точек, обладающих равновесной конфигурацией. Классический лагранжиан для этой модели, полученный Вильсоном и Говардом [5], при отделении движения центра масс молекулы выглядит следующим образом:

$$L = \frac{1}{2} I_{\alpha\beta}(Q) \omega_\alpha \omega_\beta + \frac{1}{2} \dot{Q}_i \dot{Q}_i + \xi_{ij}^\alpha Q_i \dot{Q}_j \omega_\alpha - V(Q). \quad (22)$$

Здесь  $I_{\alpha\beta}$  — мгновенный тензор инерции молекулы, являющийся функцией ее нормальных колебательных координат  $Q_1, Q_2 \dots Q_{3N-6} \equiv Q$ ,  $\omega_\alpha (\alpha = 1, 2, 3)$  — угловые скорости вращения подвижной (связанной с молекулой) системы координат относительно осей этой системы;  $\xi_{ij}^\alpha$  — коэффициенты кориолисова взаимодействия,  $V$  — потенциальная энергия молекулы.

Соответствующий (22) оператор Гамильтона построен Дарлинггом и Денисоном [6] на основе метода канонического квантования, причем в качестве обобщенных скоростей ими использовался набор  $\{\omega_\alpha, \dot{Q}_i\}$ . Однако конечные углы поворота вокруг трех взаимно перпендикулярных осей подвижной системы координат не определяют однозначным образом ее ориентацию и поэтому не могут быть выбраны в качестве обобщенных координат. Хотя это обстоятельство, как показано в [6], существенно при построении  $\hat{H}_{\text{кан}}$ , оно становится принципиальным в случае применения фейнмановского метода квантования. Поэтому мы перейдем от угловых скоростей  $\omega_\alpha$  к скоростям изменения углов Эйлера\*. Согласно [7]

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \dot{\theta} \cos \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \sin \psi, \\ \omega_2 &= -\dot{\theta} \sin \psi + \dot{\varphi} \sin \theta \cos \psi, \\ \omega_3 &= \dot{\varphi} \cos \theta \quad + \dot{\psi} \end{aligned} \quad (23)$$

или

$$\omega_\alpha = a_{\alpha\beta} \dot{x}_\beta, \quad \text{где } x = (\theta, \varphi, \psi).$$

Тогда

$$g_{AB} = \frac{\left| \begin{array}{cc} a_{\gamma\alpha} I_{\alpha\beta} a_{\delta\beta} & \xi_{jl}^\beta a_{\beta\alpha} Q_j \\ \xi_{jl}^\beta a_{\beta\alpha} Q_j & \delta_{ij} \end{array} \right|}{\left| \begin{array}{cc} g_{\alpha\beta} & g_{\alpha i} \\ g_{i\alpha} & g_{ij} \end{array} \right|},$$

\* Следует отметить, что схема вычислений с переходом к углам Эйлера более последовательна и в методе канонического квантования.

$$\det \| g_{AB} \| = g = (\det \| a_{\alpha\beta} \|)^2 (\det \| \mu_{\alpha\beta} \|)^{-1} = a^2/\mu,$$

$$g^{AB} = \left| \begin{array}{c|c} \frac{a_{\alpha\gamma}^{-1} \mu_{\gamma\delta} a_{\beta\delta}^{-1}}{-a_{\alpha\gamma}^{-1} \mu_{\gamma\delta} \xi_{mi}^{\delta} Q_m} & \frac{-a_{\alpha\gamma}^{-1} \mu_{\gamma\delta} \xi_{mi}^{\delta} Q_m}{\mu_{\gamma\delta} \xi_{mi}^{\delta} \xi_{nj}^{\delta} Q_m Q_n + \delta_{ij}} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c|c} g^{\alpha\beta} & g^{\alpha i} \\ \hline g^{i\alpha} & g^{ij} \end{array} \right|,$$

где  $A = (\alpha, i)$ ,  $\mu_{\alpha\beta}$  — тензор, обратный  $I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \xi_{im}^{\alpha} \xi_{jm}^{\beta} Q_i Q_j$ . В результате

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\mu^{1/2}}{a} \left( \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} - a_{\gamma\alpha} \xi_{ij}^{\gamma} Q_i \frac{\partial}{\partial Q_j} \right) a_{\alpha\beta}^{-1} a_{\mu\varphi\psi} a_{\beta\psi}^{-1} \mu^{-1/2} \times \\ & \times \left( \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} - a_{\delta\beta} \xi_{mn}^{\delta} Q_m \frac{\partial}{\partial Q_n} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \mu^{1/2} \frac{\partial}{\partial Q_i} \mu^{-1/2} \frac{\partial}{\partial Q_i} + \frac{\hbar^2}{12} R(x, Q). \end{aligned} \quad (24)$$

При выводе (24) было использовано, что  $\xi_{ij}^{\alpha} = -\xi_{ji}^{\alpha}$ .

С учетом соотношения

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}}, a_{\alpha\beta}^{-1} a \right] = \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} (a_{\alpha\beta}^{-1} a) = 0, \quad (25)$$

которое легко доказать непосредственным вычислением, вместо (24) получим

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \mu^{1/2} (\hat{P}_{\alpha} - \hat{\pi}_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\hat{P}_{\beta} - \hat{\pi}_{\beta}) + \frac{1}{2} \mu^{1/2} \hat{p}_i \mu^{-1/2} \hat{p}_i + \frac{\hbar^2}{12} R(x, Q). \quad (26)$$

Здесь

$$\hat{P}_{\alpha} = -i\hbar a_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}}, \quad \hat{\pi}_{\alpha} = -i\hbar \xi_{ij}^{\alpha} Q_i \frac{\partial}{\partial Q_j} = \xi_{ij}^{\alpha} Q_i \hat{p}_j$$

— соответственно операторы компонент вдоль осей подвижной системы координат полного и колебательного моментов количества движения молекулы,  $\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_i}$  — операторы колебательных импульсов.

Заметим, что оператор Гамильтона (26) записан в классе волновых функций, нормированных с весом  $a(x) \mu^{-1/2}(Q)$ . Между тем, если  $\hat{P}_{\alpha}$ , благодаря соотношению (25), эрмитовы в этом классе, то  $\hat{p}_i$ , а следовательно и  $\hat{\pi}_{\alpha}$  нет, что явно неудобно для приложений. Чтобы обойти это затруднение, можно либо переопределить операторы колебательных импульсов согласно (7), либо, как это обычно делают, перенормировать волновые функции таким образом, чтобы вес был равен  $a(x)$ . При этом  $\hat{H} \Rightarrow \mu^{-1/4} \hat{H} \mu^{1/4}$ .

Рассмотрение молекулы как системы  $N$  материальных точек, положение которых можно описать обычными декартовыми координатами, приводит к плоскому конфигурационному пространству модели. В силу ковариантности тензор кривизны должен быть равен нулю для пространства любых обобщенных координат молекулы, в том числе для пространства вращательных (три эйлеровских угла), колебательных и трансляционных координат, удобного для вычисления ее энергетических термов. Легко показать, что

$$R_{abcd} = R_{abcd}^{\text{BP}} + R_{abcd}^{\text{BP-кол}} + R_{abcd}^{\text{кол}} + R_{abcd}^{\text{TP}} \quad (27)$$

где  $R_{abcd}^{\text{BP}}$ ,  $R_{abcd}^{\text{кол}}$ ,  $R_{abcd}^{\text{TP}}$  — соответственно тензоры кривизны подпро-

странства вращательных, колебательных и трансляционных координат, причем  $R_{abcd}^{tr} \equiv 0$ ; член  $R_{abcd}^{вр-кол}$  возникает из-за взаимодействия вращательного и колебательного движений молекулы. Условие равенства нулю выражения (27) дает новый наиболее общий способ получения правил сумм для коэффициентов  $I_{\alpha\beta}$  и  $\xi_{ij}^{\alpha}$ , входящих в колебательно-вращательный оператор Гамильтона (26)\*. Фактически этот способ базируется на ковариантном характере тензора кривизны и не зависит от выбора метода квантования, однако наиболее естественно он получается именно при фейнмановском подходе.

### 3. ПРАВИЛА СУММ

В этой части в качестве иллюстрации мы рассмотрим выражение для скалярной кривизны пространства вращательных и колебательных координат молекулы в нулевом порядке по колебательным координатам и покажем, что оно тождественно обращается в нуль при использовании известных правил сумм. Полное рассмотрение следствий условия равенства нулю тензора кривизны (27) будет опубликовано позднее.

Согласно (27) имеем

$$R = R^{вр} + R^{кол} + R^{вр-кол},$$

причем в нулевом порядке по колебательным координатам  $R^{вр-кол} = 0$ . Путем прямых, довольно длинных вычислений можно показать\*\*

$$R_0^{вр} = \frac{I_{\alpha\alpha}^0 I_{\beta\beta}^0 - 2 I_{\alpha\beta}^0 I_{\beta\alpha}^0}{2 I^0}, \quad (28)$$

$$R_0^{кол} = \frac{1}{4} \mu_{\alpha\beta}^0 \mu_{\gamma\delta}^0 (3 I_{\alpha\gamma, i}^0 I_{\beta\delta, i}^0 - I_{\alpha\beta, i}^0 I_{\gamma\delta, i}^0) - \mu_{\alpha\beta}^0 I_{\alpha\beta, ii}^0, \quad (29)$$

где индекс «0» означает, что величина относится к равновесной конфигурации молекулы. Легко убедиться, что  $R_0^{вр}$  строго больше нуля. Эта величина совпадает с полной скалярной кривизной конфигурационного пространства при рассмотрении вращения твердого тела и приводит в этом случае к нулевой вращательной энергии  $\frac{\hbar^2}{12} R_0^{вр}$ .

Используем известные соотношения (см., например, [9])

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^0 + a_i^{\alpha\beta} Q_i + \frac{1}{4} a_i^{\alpha\gamma} \mu_{\gamma\delta}^0 a_i^{\delta\beta} Q_i Q_j,$$

$$a_i^{\alpha\beta} a_i^{\gamma\delta} = 4 (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} K_{\epsilon\epsilon}^0 - \delta_{\alpha\beta} K_{\gamma\delta}^0 - \delta_{\gamma\delta} K_{\alpha\beta}^0 + \delta_{\alpha\gamma} K_{\beta\delta}^0 - l_{\alpha\epsilon\gamma} l_{\gamma\delta\beta} K_{\beta\epsilon}^0 K_{\delta\epsilon}^0 \mu_{\gamma\theta}^0),$$

где  $K_{\alpha\beta}^0 = \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} I_{\gamma\gamma}^0 - I_{\alpha\beta}^0$ ,  $l_{\alpha\beta\gamma}$  — абсолютно антисимметричный тензор третьего ранга. Тогда  $R_0^{вр} + R_0^{кол} \equiv 0$ .

\* Подчеркнем, что оператор Гамильтона (26) с учетом равенства нулю (27) совпадает с общепринятым [9].

\*\* Вычисления проводились по формуле для  $R$ , приведенной в приложении к [9] (см. сноску на стр. 698). При определении  $R_0^{вр}$  удобно диагонализировать тензор инерции равновесной конфигурации молекулы и только конечный результат записать в инвариантном виде.



## ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Feynman, *Rev. Modern Phys.*, **20**, 327 (1948).
2. Р. Фейнман, А. Хибс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, изд. Мир, М., 1968.
3. V. S. De Witt, *Rev. Modern Phys.*, **29**, 377 (1957).
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля*, изд. Наука, М., 1973.
5. Jr. E. B. Wilson and J. B. Howard, *J. Chem. Phys.*, **4**, 260 (1936).
6. Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс, *Теория колебательных спектров молекул*, ИЛ, М., 1960.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика*, изд. Наука, М., 1965.
8. В. А. Фок, *Теория пространства, времени и тяготения*, Физматгиз, М., 1961.
9. J. K. G. Watson, *Mol. Phys.*, **15**, 479 (1968).
10. L. Parker, *Phys. Rev.*, **D-7**, 976 (1973).

Научно-исследовательский радиофизический институт

Поступила в редакцию  
4 января 1976 г.

APPLICATION OF FEYNMAN QUANTIZATION IN CURVED SPACE  
FOR DESCRIPTION OF VIBRATIONAL-ROTATIONAL MOLECULAR SPECTRA

*A. V. Burenin, I. A. Malinsky*

The Feynman quantization in the curved space for the system with the finite number of the degrees of freedom described by the classical Lagrangian  $L = \frac{1}{2} g_{ij}(x) \dot{x}^i \dot{x}^j - V(x)$  is considered. Using this approach, a new most general in formulation method is suggested to obtain the rules of the sums for the coefficients entering the vibrational-rotational Hamiltonian operator.

---