

РЕЛЯТИВИСТСКИЙ ЭФФЕКТ РЕННЕРА $^4\Pi \times \pi$ © 2020 г. В. М. Волохов^{1*}, Л. В. Полуянов¹¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: vvm@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 11.07.2019;

после доработки 18.11.2019;

принята в печать 20.11.2019

В работе рассмотрен релятивистский эффект Реннера $^4\Pi \times \pi$, имеющий место в линейных трехатомных молекулах, содержащих тяжелые атомы. Расчет вибронной матрицы выполнен в рамках трехэлектронной модели. Электронный гамильтониан разлагается в ряд Тейлора по π -модам с учетом членов основного, первого и второго порядка. Для вычисления ненулевых элементов в вибронной матрице используются групповые правила отбора и вибронные операторы симметрии, позволяющие минимизировать число независимых параметров в вибронной матрице. Вибронная матрица имеет размерность 8×8 , и ее собственные значения (потенциальные поверхности) могут быть рассчитаны только численными методами.

Ключевые слова: релятивистский эффект Реннера, электронный гамильтониан, группа симметрии, вибронные операторы симметрии, вибронная матрица, адиабатический электронный базис.

DOI: 10.31857/S0207401X20070110

ВВЕДЕНИЕ

Важным свойством релятивистского эффекта Реннера является его зависимость от полного спина системы. В предыдущих работах мы изучили релятивистские эффекты Реннера $^2\Pi \times \pi$ [1] и $^3\Pi \times \pi$ [2]. Данное исследование релятивистского эффекта Реннера $^4\Pi \times \pi$ является более сложным в двух отношениях: во-первых, адиабатические электронные базисные функции не являются произведениями орбитального состояния на спиновый фактор; во-вторых, размер вибронной матрицы — 8×8 . Ее собственные значения (поверхности потенциальной энергии) могут быть исследованы только численными методами.

Для вычисления элементов вибронной матрицы мы в данной работе используем традиционные методы групповых правил отбора и вибронные операторы симметрии. С помощью этих методов мы получаем все нетривиальные вклады в вибронную матрицу и минимизируем число независимых параметров в вибронной матрице. В этой работе также использованы симметризованные комбинации (нормальных мод и матриц Паули) для разложения электронного гамильтониана в ряд Тейлора и расчеты вибронной матрицы 8×8 с учетом вкладов основного, первого и второго порядков по нормальным модам (как в электростатической части гамильтониана, так и в спин-орбитальном взаимодействии).

СВОЙСТВА СИММЕТРИИ
ТРЕХЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТОНИАНА

Основным релятивистским эффектом в рассматриваемой системе является спин-орбитальное взаимодействие. С учетом последнего электронный гамильтониан представлен в виде суммы двух операторов: электростатического гамильтониана $\hat{H}_{es}$ и спин-орбитального взаимодействия в форме оператора Брейта–Паули $\hat{H}_{so}$:

$$\hat{H} = \hat{H}_{es} + \hat{H}_{so}. \quad (1)$$

Мы не приводим здесь вид операторов $\hat{H}_{es}$ и $\hat{H}_{so}$, так как они хорошо известны и детально описаны во многих статьях и книгах [1–3]. Если трехатомная молекула имеет линейную геометрию, состоит из различных атомов и включает нечетное число электронов, то ее электронный гамильтониан (1) характеризуется двойной группой симметрии $C'_{\infty v}$. Операторы этой двойной группы, коммутирующие с электронным гамильтонианом $\hat{H}$, имеют следующий вид:

$$\hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad -\hat{I},$$

$$\hat{G}_z^\epsilon = \prod_{k=1}^3 \hat{C}_k(\epsilon) \begin{pmatrix} e^{i\epsilon/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\epsilon/2} \end{pmatrix}_k, \quad -\hat{G}_z^\epsilon, \quad (2)$$

Таблица 1. Симметризованные комбинации нормальных мод и матриц Паули

Порядок	№	Симметрия	Тип	Симметризованные комбинации
1-й орбитальный	1	π	q	$q_+ = q_x + iq_y, q_- = q_x - iq_y$
2-й орбитальный	2	σ^+	qq	$q_+q_- = q_x^2 + q_y^2$
	3	δ	qq	q_+^2, q_-^2
0-й спин-орбитальный	4–6	σ^-	σ	$\hat{\sigma}_z^k$
	7–9	π	σ	$\hat{\sigma}_+^k = (\hat{\sigma}_y^k - i\hat{\sigma}_x^k)/2$ $\hat{\sigma}_-^k = (\hat{\sigma}_y^k + i\hat{\sigma}_x^k)/2$
1-й спин-орбитальный	10–12	σ^+	$q\sigma$	$q_-\hat{\sigma}_+^k + q_+\hat{\sigma}_-^k$
	13–15	σ^-	$q\sigma$	$q_-\hat{\sigma}_+^k - q_+\hat{\sigma}_-^k$
	16–18	π	$q\sigma$	$q_+\hat{\sigma}_z^k, -q_-\hat{\sigma}_z^k$
	19–21	δ	$q\sigma$	$q_+\hat{\sigma}_+^k, q_-\hat{\sigma}_-^k$
2-й спин-орбитальный	22–24	σ^-	$q^2\sigma$	$q_+q_-\hat{\sigma}_z^k$
	25–27	π	$q^2\sigma$	$q_+q_-\hat{\sigma}_+^k, q_+q_-\hat{\sigma}_-^k$
	28–30	π	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_-^k, q_-^2\hat{\sigma}_+^k$
	31–33	δ	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_z^k, -q_-^2\hat{\sigma}_z^k$
	34–36	ϕ	$q^2\sigma$	$q_+^2\hat{\sigma}_+^k, q_-^2\hat{\sigma}_-^k$

Примечание: индекс “ k ” = 1, 2, 3.

$$\hat{Z}_\sigma = \prod_{k=1}^3 \hat{\sigma}_{xz}^{(k)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}_k, \quad -\hat{Z}_\sigma, \quad (3)$$

где индекс “ k ” указывает номер электрона, на который действуют операторы в произведениях (2) и (3). В частности, операторы $\hat{C}_k(\epsilon)$ и $\hat{\sigma}_{xz}^{(k)}$ действуют на k -й электрон и являются элементами точечной группы $C_{\infty v}$, соответствующими повороту на угол ϵ и отражению в вертикальной плоскости xz . Пространственно-матричные операторы $\hat{G}_z^\epsilon$ и $\hat{Z}_\sigma$ действуют как на координаты электронов, так и на их спины (матрицы Паули) в электронном гамильтониане $\hat{H}$.

Электронный гамильтониан $\hat{H}$ имеет еще один дополнительный оператор симметрии — оператор обращения времени [4, 5]:

$$\hat{T} = \prod_{k=1}^3 \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_k \widehat{c.s.},$$

где оператор $\widehat{c.s.}$ обозначает комплексное сопряжение. Оператор обращения времени $\hat{T}$ является антиунитарным [5]. Для рассматриваемой модели

с нечетным числом электронов оператор $\hat{T}$ удовлетворяет соотношению $\hat{T}^2 = -1$.

РАЗЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТониАНА В РЯД ТЕЙЛОРА

Разложение электронного гамильтониана в ряд Тейлора по колебательным π -модам имеет наиболее простую форму, если мы используем для этого разложения так называемые симметризованные комбинации [6, 7], которые принадлежат неприводимым представлениям группы $C_{\infty v}$. Симметризованные комбинации основного, первого и второго порядков представлены в табл. 1.

Разложение электростатического гамильтониана в ряд Тейлора имеет следующий вид:

$$\hat{H}_{es} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots, \quad (4)$$

где $\hat{H}_0$ — электростатический гамильтониан линейной молекулы,

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_+(\pi_-)q_+ + \hat{H}_-(\pi_+)q_-, \quad (5)$$

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_{++}(\delta_-)q_+^2 + \hat{H}_{--}(\delta_+)q_-^2 + \hat{H}_{+-}(\sigma^+)q_+q_-, \quad (6)$$

где $q_\pm = x \pm iy = \rho e^{\pm i\chi}$ — колебательные π -моды.

Используя симметризованные комбинации из табл. 1, мы можем представить разложение спин-орбитального взаимодействия в ряд Тейлора в следующем виде:

$$\hat{H}_{so} = \hat{h}_0 + \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots, \quad (7)$$

где

$$\hat{h}_0 = \sum_{k=1,2}^3 \left[{}^k\hat{h}_+(\pi_-)\hat{\sigma}_+^{(k)} + {}^k\hat{h}_-(\pi_+)\hat{\sigma}_-^{(k)} + {}^k\hat{h}_z(\sigma^-)\hat{\sigma}_z^{(k)} \right], \quad (8)$$

$$\hat{h}_1 = \sum_{k=1,2}^3 \left[{}^k\hat{h}_+^{++}(\delta_-)q_+\hat{\sigma}_+^{(k)} + {}^k\hat{h}_-^{--}(\delta_+)q_-\hat{\sigma}_-^{(k)} + {}^k\hat{h}_+^{+-}(\sigma^+)(q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} + q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}) + {}^k\hat{h}_-^{+-}(\sigma^-)(q_-\hat{\sigma}_+^{(k)} - q_+\hat{\sigma}_-^{(k)}) + {}^k\hat{h}_z^{+-}(\pi_-)q_+\hat{\sigma}_z^{(k)} - {}^k\hat{h}_z^{+-}(\pi_+)q_-\hat{\sigma}_z^{(k)} \right], \quad (9)$$

$$\hat{h}_2 = \sum_{k=1,2}^3 \left\{ \left[{}^k\hat{h}_+^{++}(\Phi_-)q_+^2 + {}^k\hat{h}_-^{--}(\pi_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_+^{+-}(\pi_-)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_+^{(k)} + \left[{}^k\hat{h}_-^{++}(\pi_-)q_+^2 + {}^k\hat{h}_-^{--}(\Phi_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_+^{+-}(\pi_+)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_-^{(k)} + \left[{}^k\hat{h}_z^{++}(\delta_-)q_+^2 - {}^k\hat{h}_z^{--}(\delta_+)q_-^2 + {}^k\hat{h}_z^{+-}(\sigma^-)q_+q_- \right] \hat{\sigma}_z^{(k)} \right\}. \quad (10)$$

Каждый операторный коэффициент в рядах Тейлора (4)–(10) преобразуется по неприводимому представлению и его строчке, которые указаны в аргументе операторного коэффициента. Все операторные коэффициенты в рядах Тейлора (4)–(10) преобразуются по неприводимым представлениям, которые являются комплексно сопряженными неприводимым представлениям соответствующих симметризованных комбинаций (см. табл. 1). Эти симметрии операторных коэффициентов в (4)–(10) обеспечивают инвариантность операторов $\hat{H}_i (i = 1, 2)$ и $\hat{h}_j (j = 0, 1, 2)$ относительно операций двойной группы симметрии $C'_{\infty v}$ [4, 8].

ДИАБАТИЧЕСКИЙ БАЗИС ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ

В этом разделе мы вводим цилиндрические координаты электронов; ось z является осью симметрии линейной молекулы, r — цилиндрический радиус и φ — угол поворота вокруг оси z .

Введем две электронные молекулярные орбитали симметрии $\Sigma^+ -$

$$p(k) = p(r_k, z_k),$$

$$q(k) = q(r_k, z_k), \quad k = 1, 2, 3$$

и две электронные молекулярные орбитали симметрии $\Pi -$

$$s(k)e^{\pm i\varphi_k} = s(r_k, z_k)e^{\pm i\varphi_k}, \quad k = 1, 2, 3, \quad (11)$$

где индекс “ k ” указывает номер электрона.

Далее мы строим набор диабатических электронных базисных состояний, которые обладают следующими свойствами: они ортогональны, нормированы, антисимметричны по отношению к перестановке двух электронов и соответствуют полному спину $S = 3/2$ трехэлектронной системы. Эти базисные функции характеризуются тремя квантовыми числами — $J_z = L_z + S_z$ мы записываем в виде нижнего индекса, L_z является первым аргументом и S_z — второй аргумент в круглых скобках:

$$\begin{aligned} \Psi_{5/2}(1, 3/2) &= |p\alpha, q\alpha, se^{i\varphi}\alpha|, \\ \Psi_{3/2}(1, 1/2) &= \frac{1}{3^{1/2}} \left(|p\beta, q\alpha, se^{i\varphi}\alpha| + |p\alpha, q\beta, se^{i\varphi}\alpha| + |p\alpha, q\alpha, se^{i\varphi}\beta| \right), \\ \Psi_{1/2}(1, -1/2) &= \frac{1}{3^{1/2}} \left(|p\alpha, q\beta, se^{i\varphi}\beta| + |p\beta, q\alpha, se^{i\varphi}\beta| + |p\beta, q\beta, se^{i\varphi}\alpha| \right), \\ \Phi_{1/2}(-1, 3/2) &= |p\alpha, q\alpha, se^{-i\varphi}\alpha|, \quad \Phi_{-1/2}(1, -3/2) = |p\beta, q\beta, se^{i\varphi}\beta|, \\ \Psi_{-1/2}(-1, 1/2) &= \frac{1}{3^{1/2}} \left(|p\beta, q\alpha, se^{-i\varphi}\alpha| + |p\alpha, q\beta, se^{-i\varphi}\alpha| + |p\alpha, q\alpha, se^{-i\varphi}\beta| \right), \\ \Psi_{-3/2}(-1, -1/2) &= \frac{1}{3^{1/2}} \left(|p\alpha, q\beta, se^{-i\varphi}\beta| + |p\beta, q\alpha, se^{-i\varphi}\beta| + |p\beta, q\beta, se^{-i\varphi}\alpha| \right), \\ \Psi_{-5/2}(-1, -3/2) &= |p\beta, q\beta, se^{-i\varphi}\beta|, \end{aligned} \quad (12)$$

где мы используем обозначение $|p\sigma_1, q\sigma_2, se^{\pm i\varphi}\sigma_3|$ для слэтеровских определителей спин-орбиталей [9], в частности:

$$|p\alpha, q\alpha, se^{i\varphi}\beta| = \frac{1}{6^{1/2}} \begin{vmatrix} p(1)\alpha_1 & q(1)\alpha_1 & s(1)e^{i\varphi_1}\beta_1 \\ p(2)\alpha_2 & q(2)\alpha_2 & s(2)e^{i\varphi_2}\beta_2 \\ p(3)\alpha_3 & q(3)\alpha_3 & s(3)e^{i\varphi_3}\beta_3 \end{vmatrix}.$$

Ниже мы приводим операторы симметрии вибронного гамильтониана в представлении диабатического базисного набора электронных состояний (12). Оператор обращения времени имеет следующий вид:

$$\pm \hat{G}_z^{vib}(\epsilon) = \pm \begin{vmatrix} e^{5i\epsilon/2} & & & & \\ & e^{3i\epsilon/2} & & & \\ & & e^{i\epsilon/2} & & \\ & & & e^{i\epsilon/2} & \\ & & & & e^{-i\epsilon/2} \\ & & & & & e^{-i\epsilon/2} \\ & & & & & & e^{-3i\epsilon/2} \\ & & & & & & & e^{-5i\epsilon/2} \end{vmatrix} \hat{C}_q(\epsilon), \quad (14)$$

где $\hat{C}_q(\epsilon)$ — оператор вращения нормальных мод на угол ϵ вокруг оси z .

Вибронный оператор симметрии, связанный с отражением в вертикальной плоскости xz , имеет следующий вид:

$$\pm \hat{Z}_\sigma^{vib} = \pm \begin{vmatrix} & & & & 1 \\ & & & & -1 \\ & & & 1 & \\ & & 1 & & \\ & -1 & & & \\ & & -1 & & \\ 1 & & & & \\ -1 & & & & \end{vmatrix} \hat{\sigma}_q(xz), \quad (15)$$

где $\hat{\sigma}_q(xz)$ — оператор отражения нормальных мод в вертикальной плоскости xz .

Действие операторов $\hat{C}_q(\epsilon)$ и $\hat{\sigma}_q(xz)$ на нормальные π -моды определяется следующими соотношениями:

$$\hat{C}_q(\epsilon)q_{\pm} = e^{\pm i\epsilon}q_{\pm}, \quad \hat{\sigma}_q(xz)q_{\pm} = q_{\mp}.$$

Вибронный гамильтониан в представлении базисных функций (12) должен коммутировать с операторами симметрии (13)–(15). Это требование

$$\hat{T} = \begin{vmatrix} & & & & -1 \\ & & & 1 & \\ & & -1 & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ -1 & & & & \\ 1 & & & & \end{vmatrix} \widehat{c.c.} \quad (13)$$

Вибронный оператор симметрии [6, 10], связанный с вращением изогнутой молекулы вокруг оси z , включает диагональную матрицу:

является математическим выражением инвариантности вибронного гамильтониана относительно всех одновременных преобразований $C'_{\infty v}$ -симметрии электронных переменных и нормальных мод [4].

ВИБРОННАЯ МАТРИЦА РЕЛЯТИВИСТСКОГО ЭФФЕКТА РЕННЕРА ${}^4\Pi \times \pi$

Рассчитывая матрицу электростатического гамильтониана $\hat{H}_{es}$ (который не зависит от спиновых операторов) в представлении диабатического базиса (12), мы принимаем в расчет, что нетривиальные вклады ($\neq 0$) соответствуют базисным функциями с одинаковыми квантовыми числами проекции $\hat{S}_z$ и разностям квантовых чисел проекций орбитального момента $\hat{L}_z$, равными 0 или ± 2 . Реально матрица $\hat{H}_{es}$ содержит четыре идентичных 2×2 блока, описывающих нерелятивистский эффект Реннера в состоянии Π .

Спин-орбитальная часть гамильтониана $\hat{H}_{so}$ имеет гораздо более сложную структуру. Основные групповые правила отбора связаны с разностями между полными проекциями углового момента $J_z = L_z + S_z$ различных базисных состояний. Эти разности определяют степени нор-

мальных мод π в каждом матричном элементе. Спин-орбитальные вклады изменяют также электростатические 2×2 блоки. Результирующая вибронная матрица должна коммутировать с операторами симметрии (13)–(15). Эти требования

сокращают число независимых постоянных параметров в вибронной матрице. В результате, принимая в расчет вклады основного, первого и второго порядков, мы получаем вибронную 8×8 -матрицу следующего вида:

$$\hat{H}(^4\Pi \times \pi) =$$

								$\Psi_{J_z}(L_z, S_z)$
	$^4\Pi_{5/2} + a\rho^2$	$\beta_1 q_-$	$\gamma_1 q_-^2$	bq_-^2				$\Psi_{5/2}(1, 3/2)$
	$\beta_1 q_+$	$^4\Pi_{3/2} + c\rho^2$	$\beta_2 q_-$	$\beta_3 q_-$	$\gamma_2 q_-^2$	dq_-^2		$\Psi_{3/2}(1, 1/2)$
	$\gamma_1 q_+^2$	$\beta_2 q_+$	$^4\Pi_{1/2} + \tilde{c}\rho^2$	α	$\beta_4 q_-$		dq_-^2	$\Psi_{1/2}(1, -1/2)$
	bq_+^2	$\beta_3 q_+$	α	$^4\tilde{\Pi}_{1/2} + \tilde{a}\rho^2$		$-\beta_4 q_-$	$\gamma_2 q_-^2$	$\Phi_{1/2} = (-1, 3/2)$
		$\gamma_2 q_+^2$	$\beta_4 q_+$		$^4\tilde{\Pi}_{1/2} + \tilde{a}\rho^2$	α	$-\beta_3 q_-$	$\Phi_{-1/2} = (1, -3/2)$
		dq_+^2		$-\beta_4 q_+$	α	$^4\Pi_{1/2} + \tilde{c}\rho^2$	$-\beta_2 q_-$	$\Psi_{-1/2}(-1, 1/2)$
			dq_+^2	$\gamma_2 q_+^2$	$-\beta_3 q_+$	$-\beta_2 q_+$	$^4\Pi_{3/2} + c\rho^2$	$\Psi_{-3/2}(-1, -1/2)$
				bq_+^2	$\gamma_1 q_+^2$	$-\beta_1 q_+$	$^4\Pi_{5/2} + a\rho^2$	$\Psi_{-5/2}(-1, -3/2)$
	$\Psi_{5/2}$	$\Psi_{3/2}$	$\Psi_{1/2}$	$\Phi_{1/2}$	$\Phi_{-1/2}$	$\Psi_{-1/2}$	$\Psi_{-3/2}$	$\Psi_{-5/2}$

Все параметры в вибронной матрице (16) являются вещественными постоянными. Параметры α , β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , γ_1 , γ_2 имеют спин-орбитальную природу, параметры $^4\Pi_{J_z}(J_z = 5/2, 3/2, 1/2)$ и $^4\tilde{\Pi}_{1/2}$, $a, \tilde{a}, b, c, \tilde{c}, d$ имеют смешанное происхождение (электростатическое + спин-орбитальное). Разности между диагональными элементами в (16), равно как и $b - d$, обусловлены только спин-

орбитальным взаимодействием. Ниже мы представляем упрощенную форму вибронной матрицы (16), где спин-орбитальные квадратичные вклады опущены. Также мы перенумеровали базисные функции с целью формирования четырех компактных 2×2 блоков с преимущественно электростатическими вкладами в матричные элементы. В итоге мы получаем упрощенную вибронную матрицу следующего вида:

$$\hat{H}(^4\Pi \times \pi) = \alpha' \rho^2 +$$

								$\Psi_{J_z}(L_z, S_z)$
	$^4\Pi_{5/2}$	$b' q_-^2$	$\beta_1 q_-$					$\Psi_{5/2}(1, 3/2)$
	$b' q_+^2$	$^4\tilde{\Pi}_{1/2}$	$\beta_3 q_+$	$-\beta_4 q_-$	α			$\Phi_{1/2} = (-1, 3/2)$
	$\beta_1 q_+$	$\beta_3 q_-$	$^4\Pi_{3/2}$	$b' q_-^2$	$\beta_2 q_-$			$\Psi_{3/2}(1, 1/2)$
		$-\beta_4 q_+$	$b' q_+^2$	$^4\Pi_{1/2}$		$-\beta_2 q_-$	α	$\Psi_{-1/2}(-1, 1/2)$
		α	$\beta_2 q_+$		$^4\Pi_{1/2}$	$b' q_-^2$	$\beta_4 q_-$	$\Psi_{1/2}(1, -1/2)$
				$-\beta_2 q_+$	$b' q_+^2$	$^4\Pi_{3/2}$	$-\beta_3 q_+$	$\Psi_{-3/2}(-1, -1/2)$
			α	$\beta_4 q_+$	$-\beta_3 q_-$	$^4\tilde{\Pi}_{1/2}$	$b' q_-^2$	$\Phi_{-1/2} = (1, -3/2)$
				$-\beta_1 q_+$	$b' q_+^2$	$^4\Pi_{5/2}$		$\Psi_{-5/2}(-1, -3/2)$
	$\Psi_{5/2}$	$\Phi_{1/2}$	$\Psi_{3/2}$	$\Psi_{-1/2}$	$\Psi_{1/2}$	$\Psi_{-3/2}$	$\Phi_{-1/2}$	$\Psi_{-5/2}$

где a и b' — вещественные параметры электростатической природы: параметр a — электростатиче-

ская часть параметров $a, \tilde{a}, c, \tilde{c}$, тогда как b' — электростатическая часть параметров b и d из (16).

Использованная в этой работе трехэлектронная модель и спин-орбитальный оператор $\hat{h}_0$ в форме (8) позволяют заключить, что $\alpha = 0$. Но коммутаторы с операторами симметрии (13)–(15) не требуют равенства $\alpha = 0$. По этой причине мы сохраняем параметр α в вибронных матрицах (16) и (17), имея в виду возможные применения этих вибронных матриц к многоэлектронным системам, включающим тяжелые атомы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поверхности потенциальной энергии являются собственными значениями матриц (16) или (17). В рассматриваемом случае они не могут быть представлены аналитическими выражениями. Мы можем, однако, заключить, что потенциальные поверхности не зависят от угла χ , являясь функциями только радиальной переменной ρ . Кроме того, наличие оператора обращения времени при деформированных (квазилинейных) конфигурациях молекулы обуславливает двукратное вырождение поверхностей потенциальной энергии. Таким образом, поверхности потенциальной энергии представляют собой четыре различных аксиально-симметричных и зависящих от ρ реальных функций, которые двукратно вырождены. Дальнейшее развитие теории релятивистского эффекта Реннера $^4\Pi \times \pi$ связано с определением вещественных параметров в матрицах (16)

или (17) для конкретных молекулярных систем и с расчетом соответствующих поверхностей потенциальной энергии, а также вибронных и фотоэлектронных спектров.

Работа выполнена в рамках государственного задания (регистрационные номера: 0089-2019-0002 и 0089-2019-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poluyanov L.V., Domcke W.* // Chem. Phys. 2004. V. 301. P. 111.
2. *Mishra S., Poluyanov L.V., Domcke W.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 134312.
3. *Банкер Ф., Йенсен П.* Симметрия молекул и спектроскопия. Пер. с англ. / Под ред. Степанова Н.Ф. М.: Мир, Научный мир, 2004.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
5. *Wigner E.* Group theory / Ed. Massey H.S.W. New York: Academic Press, 1959.
6. *Oshero V.I., Oshero M.V., Poluyanov L.V.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 692. P. 232.
7. *Oshero V.I., Poluyanov L.V., Ushakov V.G.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. P. 1.
8. *Poluyanov L.V., Domcke W.* // Chem. Phys. 2012. V. 407. P. 1.
9. *McWeeny R., Sutcliffe B.T.* Methods of Molecular Quantum Mechanics. London: Academic Press, 1969.
10. *Poluyanov L.V., Domcke W.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 114101.