

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.539.1:541

## АНГАРМОНИЧЕСКАЯ ЗАДАЧА БЕЗ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

© 2010 Л. А. Грибов \*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 7 апреля 2009 г.*

Показано, что ангармонические эффекты могут быть получены при постановке квантовой задачи сразу как общей электронно-колебательной задачи в матричной формулировке и без использования традиционного ангармонического потенциала. Указаны метод формирования матрицы и способы вычисления всех матричных элементов.

**Ключевые слова:** ангармонизм, энергетическая матрица, электронно-колебательные функции.

Задача об ангармонических колебаниях атомов в молекулах традиционно ставится как задача о движениях частиц в "яме", форма которой отличается от параболической. Классической является постановка проблемы для двухатомной молекулы с потенциалом в виде функции Морзе. Выбор расширяющейся по сравнению с параболой потенциальной функции позволяет, во-первых, получить удовлетворяющие эксперименту положения уровней энергии в области достаточно близкой к минимуму ямы, а во-вторых, учесть эффект сгущения уровней при увеличении их значений.

Аналогичная постановка проблемы для многоатомной молекулы приводит, во-первых, к резкому усложнению оператора кинетической энергии, так как приходится пользоваться криволинейными координатами, а во-вторых, к достаточно большому произволу в выборе аналитического вида ангармонического потенциала ввиду того, что представление его в форме степенного ряда по координатам не оправдывается при проведении расчетов для реальных молекулярных структур с числом атомов более 15—20. Задачи о стационарных состояниях молекул такой сложности могут быть решены только численно. При этом применение распространенной в теории колебаний молекул техники теории возмущений Рэля—Шредингера в форме рядов практически невозможно из-за характерного для достаточно крупных систем вырождения и квазивырождения состояний.

Успех достигается при применении вариационного метода Ритца в различных базисах: гармоническом, морзевско-гармоническом и др. Проблемы, связанные как с постановкой задачи (выбор координат и потенциальной функции) при записи гамильтониона, так и с последующими вычислениями подробно рассмотрены в специальной монографии [ 1 ].

Описанные в [ 1 ] общие вычислительные алгоритмы реализованы в виде (на данный момент) наиболее мощного программного комплекса. Этот комплекс позволяет работать с молекулами произвольной структуры с числом атомов до 20—30 и получать теоретические спектры до вторых, а в ряде случаев и третьих, обертонов и составных частот. Для малых (4—5 атомов) молекул можно достичь уровней энергии со значениями колебательных квантовых чисел до 6—8. При таких расчетах размеры базисов содержат 20—30 и более тысяч функций. Таким образом, задачи хотя и решаются, но вычислительные процедуры оказываются очень громоздкими.

Принципиальным является еще следующее. Молекула является неразрывной системой электронов и ядер. Поэтому ее стационарным состоянием всегда должны отвечать функции,

---

\* E-mail: gribov@geokhi.ru

зависящие и от координат электронов, и от координат ядер. Простейшая и единственно аналитически представимая функция такого типа должна иметь вид произведения функций для задачи о стационарных состояниях электронов в кулоновском поле неподвижных ядер и для задачи о стационарных состояниях ядер, находящихся в потенциальной яме. Функции для первой задачи будут параметрически зависеть от относительных координат ядер. Потенциал для задачи о ядрах атомов свести к фундаментальным взаимодействиям нельзя. Его можно только эмпирически ввести, либо получить на основании каких-то общих соображений. Последнее можно сделать, если при решении задачи о состояниях электронов при варьировании относительных координат ядер обнаруживаются точки, в окрестностях которых собственные значения (средние значения энергии) укладываются на поверхность параболоида, а собственные функции линейно зависят от координат ядер. Тогда такой параболоид и может быть принят в качестве потенциала для постановки задачи о состояниях ядер. При выполнении этих условий общая электронно-ядерная функция в виде некоторого произведения будет удовлетворять полному уравнению Шредингера, а уровни энергии будут определяться как суммы энергий пары задач. В этом и состоит смысл адиабатического приближения.

Если отмеченные условия не выполняются, то задачу о движении ядер в потенциале, более сложном, чем параболический, следует рассматривать как модельную и адиабатическому приближению не удовлетворяющую. Такая постановка задачи может правильно отразить экспериментальную закономерность и привести к количественным результатам путем вариации параметров потенциала. При переносимости параметров от одной молекулярной системы к другой сходной структуры может быть осуществлен прогноз, что и составляет главную цель любой области науки.

**Теоретическая часть.** Сейчас мы покажем, что можно с самого начала искать собственную функцию как общую электронно-ядерную. А при этом получить правильный "ангармонический" результат.

Чтобы дальнейшие рассуждения были понятными, рассмотрим проблему об устойчивости в целом нейтральной совокупности электронов и ядер. Этот вопрос в общем виде был рассмотрен Жислиным [2—4]. Им было показано, что находящаяся в ограниченном пространстве нейтральная по суммарному заряду совокупность взаимодействующих по закону Кулона электронов и ядер может находиться в стационарных состояниях, отвечающих уравнению Шредингера с гамильтонианом наиболее общего вида

$$\hat{H} = \hat{T}_э + \hat{T}_я + V_{ээ} + V_{эя} + V_{яя} \quad (1)$$

(обозначения понятны).

Для достаточно сложных систем экспериментально такие состояния проявляются в виде структурных изомеров (метилацетилен и аллен, например), которые обычно рассматриваются как отдельные молекулы одного и того же атомного состава. Результат Жислина доказывает, что никаких специфических химических взаимодействий между образующими молекулы частицами нет. Можно, поэтому, сказать, что сам факт существования молекул обосновывается на базе первых принципов квантовой теории. Наличие же структурных изомеров показывает, что волновые функции для стационарных состояний должны иметь максимумы при определенных относительных расположениях ядер (геометрии изомеров).

К сожалению, этим и ограничиваются априорные возможности квантовой теории. Связано это с тем, что для 30—40 атомных систем могут существовать десятки миллионов структурно-изомерных форм (для простой совокупности  $C_6H_6$  уже более сотни: бензол, призан, бициклопропен и др.). Поэтому без введения с самого начала ограничений на область поиска устойчивых молекулярных образований решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) бессмысленно. Задача является недоопределенной. Дополнительные условия вводятся на основании данных эксперимента, химических правил, аналогий и др. После этого, пользуясь уже опробованными вычислительными приемами, можно от начальной точки спуститься в минимум потенциальной ямы и найти геометрические характеристики устойчивой структурной формы. Заметим, что задачи как для основного, так и для возбужденных состояний выбранного изомера решаются как отдельные, так как отвечающие различным состояниям ямы имеют раз-

ную кривизну и сдвинуты относительно друг друга. Единое уравнение удастся получить, лишь переходя от формализма Шредингера к матричному с помощью линейной комбинации стационарных функций изомеров. Не следует такой переход рассматривать просто как прием поиска приближенного решения Шредингера. Правильнее говорить о постановке задачи сразу как матричной.

Простейшая, но довольно точная энергетическая матрица, адекватная общему уравнению Шредингера с оператором (1), будет иметь блочный вид с диагональными матрицами-блоками с элементом

$$E_{\text{эя}}^{(kv)} = E_{\text{э}}^{(k)}(0) + E_{\text{я}}^{(k)}(v)$$

и недиагональными блоками с элементами

$$h_{kn} = \frac{1}{2}(E_{\text{эя}}^{(k,v)} + E_{\text{эя}}^{(n,v)})S_{(k,v)}^{(n,v)}.$$

Здесь  $E_{\text{э}}^{(k)}(0)$  — значение энергии для одного из минимумов задачи о движении электронов в поле неподвижных ядер (это может быть как основное состояние, так и электронно-возбужденное) и  $E_{\text{я}}^{(k)}(v)$  — зависящие от квантовых чисел  $v$  колебательные уровни энергии для  $k$ -го электронного состояния. Существенно, что отвечающие  $E_{\text{э}}^{(k)}(0)$  относительные расположения ядер (геометрии изомера в основном и возбужденных состояниях) будут различными. Символом  $S_{(k,v)}^{(n,v)}$  обозначен интеграл перекрытия собственных функций вида  $\psi_{\text{эя}}^{(k,v)} = \psi_{\text{э}}^{(k)}(0)\psi_{\text{я}}^{(k,v)}$ . В адиабатическом приближении функции  $\psi_{\text{я}}^{(k,v)}$  отвечают гармонической задаче, тогда

$$S_{(k,v)}^{(n,v)} = \int \psi_{\text{э}}^{(k)}(0)\psi_{\text{э}}^{(n)}(0)dr \cdot \int \psi_{\text{я}}^{(k,v)}\psi_{\text{я}}^{(n,v)}dQ.$$

Функции  $\psi_{\text{э}}^{(k)}(0)$  и  $\psi_{\text{э}}^{(n)}(0)$  "сдвинуты" относительно друг друга. Если воспользоваться обычными методами решения задач об электронах в поле ядер, то (см. [5, 6])  $\int \psi_{\text{э}}^{(k)}(0)\psi_{\text{э}}^{(n)}(0)dr = \det[S_{\text{МО}}^{(k,n)}]$ , где  $S_{\text{МО}}^{(k,n)}$  — матрица интегралов перекрытия МО для двух различающихся пространственных форм соответствующих стационарным состояниям изомера.

Поскольку в одном и том же изомере (ограничимся одной изомерной структурой) геометрии приписываемые состояниям с индексами  $k$  и  $n$  для достаточно сложных молекул не сильно отличаются друг от друга, то естественно геометрические фигуры для комбинирующих состояний расположить так, чтобы их близкие по величине главные моменты инерции совпадали по направлениям.

Функции  $E_{\text{я}}^{(k,v)}$  и  $E_{\text{я}}^{(n,v)}$  записываются в нормальных координатах  $Q^{(k)}$  и  $Q^{(n)}$ . Если принятые для расчетов естественные координаты для задач  $k$  и  $n$  совпадают (обычный случай для одной изомерной структуры), то для координат  $Q^{(k)}$  и  $Q^{(n)}$  выполняется равенство  $Q^{(n)} = A^{(k,n)}Q^{(k)} + b^{(k,n)}$ , где  $b^{(k,n)}$  — вектор сдвига нулевых значений нормальных координат и  $A^{(k,n)} = \tilde{L}_p^{(n)}L_q^{(k)}$  — матрица поворота и изменения масштаба координат. Матрицы  $L_p^{(n)}$  и  $L_q^{(k)}$  есть матрицы преобразования координат при замене естественных координат на нормальные и при замене сопряженных таким координатам импульсов (см. [7, 8]). Знание таких соотношений позволяет привести подынтегральное выражение в интеграле  $\int \psi_{\text{я}}^{(k,v)}\psi_{\text{я}}^{(n,v)}dQ$  к одной системе координат и после этого совершить интегрирование. Алгоритмы вычислений изложены в [5, 6].

В результате получаем способ вычисления элементов  $h_{kn}$ . Это позволяет, диагонализировав матрицу, найти значения электронно-колебательных уровней энергии основного электронного состояния в приближении взаимодействия их только с ближним (при желании и с более высоким) и собственные функции в виде линейных комбинаций произведений  $\psi_{\text{эя}}^{(k,v)} = \psi_{\text{э}}^{(k)}(0)\psi_{\text{я}}^{(k)}(v)$ . На-

помним, что функции  $\psi_{\text{эя}}^{(k,v)}$  и  $\psi_{\text{эя}}^{(n,v)}$  сдвинуты в пространстве относительных координат ядер по отношению друг к другу.

Пользуясь вариантом [ 9 ] теории возмущений и считая  $h_{\text{эя}}^{(k,n)}$  малыми, можно записать для собственных значений основного состояния:

$$E_{\text{эя}}^{(k,v)} = E_{\text{эя}}^{(k,v)}(0) + \sum_{n \neq k} h_{kn} \operatorname{tg} \left[ \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \left( \frac{2h_{kn}}{E_{\text{эя}}^{(k,v)} - E_{\text{эя}}^{(n,v)}} \right) \right]. \quad (2)$$

Если  $|h_{kn}| \ll (E_{\text{эя}}^{(n,v)} - E_{\text{эя}}^{(k,v)})$ , то получается обычное выражение теории возмущений Рэлея—Шредингера. Показано, что собственные значения, вычисленные по формуле (2), обладают точностью лучшей, чем 2-й порядок теории возмущений Рэлея—Шредингера.

Учтем теперь, что  $E_{\text{эя}}^{(n,v)} > E_{\text{эя}}^{(k,v)}$ , если индекс  $k$  относится к основному состоянию. Поэтому всегда  $E_{\text{эя}}^{(k,v)} \leq E_{\text{эя}}^{(k,v)}(0)$ , и сумма в (2) отрицательна.

Это значит, что электронно-колебательные уровни энергии основного состояния должны уменьшаться, причем это уменьшение должно возрастать с приближением высоковозбужденных колебательных уровней энергии основного электронного состояния к нижним следующего электронного. Получится эффект, аналогичный сгущению верхних уровней энергии в обычной задаче об ангармонических колебаниях ядер молекул в морзевском потенциале, или ангармонизм без ангармонического потенциала.

Подведем итог. Предлагаемый метод обладает рядом преимуществ: во-первых, все время сохраняется постановка задачи для общего случая электронно-ядерной системы; во-вторых, исчезает проблема учета кинематического ангармонизма, так как не нарушается простая форма кинетической части гамильтониана при использовании криволинейных координат; в-третьих, техника вычислений матричных элементов оказывается значительно более простой, чем в ранее развитой вариационной процедуре решения задач о колебаниях ядер с использованием ангармонического потенциала; в-четвертых, прозрачный физический смысл всех операций позволяет легко варьировать изначальную постановку задачи и формирование энергетической матрицы в зависимости от желаемой точности.

Легко вносить и разного рода коррекции в значения матричных элементов и, тем самым, вводить варьируемые параметры. Как известно, так приходится поступать всегда при решении любых задач в квантовой теории многоатомных молекул.

Возникновение матриц достаточно высокого порядка (этот порядок вряд ли будет превосходить тот, с которым приходится иметь дело при обычном подходе) при современной вычислительной технике не является лимитирующим фактором.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
2. Жислин Г.М. // Тр. Моск. матем. общества. – 1960. – № 9. – С. 81.
3. Жислин Г.М. // Теор. и матем. физика. – 1971. – № 7. – С. 332.
4. Антонец М.А., Жислин Г.М., Шерешевский П.А. // Там же. – 1973. – № 16. – С. 235.
5. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Теория и методы расчета. – М.: Наука, 1997.
6. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006.
7. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельшиевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Изд. 2. – М.: Наука, 1972.
8. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: Изд. ЛКИ, 2008.
9. Gribov L.A., Novosadov B.K., Nikitin O.Yu., Raitblat L.T. // J. Mol. Struct. – 1989. – 188. – P. 175.