

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194.01

ВАРИАЦИОННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОБ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЯХ МОЛЕКУЛ  
В ЦЕНТРАЛЬНО-СИЛОВОМ ПОЛЕЛ. А. Грибов<sup>1</sup>, Н. И. Прокофьева<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

E-mail: l\_gribov@mail.ru

<sup>2</sup>Государственный строительный университет, Москва, Россия

Статья поступила 8 мая 2014 г.

Предложен вариационный метод решения ангармонических задач в теории колебаний молекул в криволинейных координатах (центрально-силовые) с точным учетом кинематической ангармоничности. Простота вычислительных процедур позволяет применять подход к анализу состояний крупных молекул.

DOI: 10.15372/JSC201504019

**Ключевые слова:** колебания молекул, теория, ангармонизм, вариационный метод.

**Постановка задачи.** Решение задач об ангармонических колебаниях молекул вариационным методом в системе обобщенных координат было независимо предложено в работах [ 1, 2 ]. В последующие годы подход был развит и реализован в комплексе программ до сих пор (насколько известно авторам) наиболее мощном [ 3 ].

При решении любых задач о состояниях системы связанных частиц необходимо выбрать адекватную систему координат. Декартовы координаты при этом оказываются наименее удобными из-за трудностей описания сложного потенциального слагаемого в уравнении Лагранжа или Шредингера. В самом деле, часто используемое представление потенциальной функции в виде степенного полинома для многоатомных молекул практически неприменимо, прежде всего, из-за необходимости численного задания громадного числа коэффициентов при слагаемых в такой функции и подбора их таким образом, чтобы всегда получилась "яма" при любых вариациях координат. В противном случае задача вообще не имеет требуемого решения о движениях частиц при больших амплитудах колебаний в ограниченном пространстве.

Именно эти соображения и заставили отказаться от декартовых координат и перейти к обобщенным. В таких координатах удается записать потенциальную функцию, во-первых, наглядным образом, а, во-вторых, в форме "ямы". Такой подход позволяет представить потенциальное слагаемое в аналитическом виде и делает постановку задачи физически вполне корректной, но приводит, однако, к усложнению оператора кинетической энергии и к появлению так называемой кинематической ангармоничности. Некоторые варианты приближенного способа решения проблемы с учетом этого фактора изложены в [ 3 ].

Здесь мы рассмотрим подход, практически полностью исключаяющий подобные приближения и пригодный для молекул с большим числом атомов. Используется вариационная процедура, так как техника теории возмущений непригодна из-за большого числа случайных вырождений.

**Теоретическая часть.** Прежде всего, укажем, что все изложенное ниже не применимо к анализу нелинейных колебаний линейных молекул и неплоских для плоских систем. Такие случаи, однако, довольно редки. Для всех других пространственных структур молекул подход пригоден для анализа всех форм колебаний.

Для описания поведения объекта введем обобщенные координаты, выделяющие только внутренние движения. В теории колебаний молекул такие координаты принято называть естественными [4, 5]. Выражение для кинетической энергии в этих координатах (обозначим их символом  $q$ ) в классике имеет вид:

$$T_{\text{кин}} = \frac{1}{2} p' T(q) p.$$

Использованы матричные обозначения:  $p'$  и  $p$  — матрицы-строка и столбец импульсов, сопряженных с координатами  $q$ ;  $T(q)$  — квадратная симметричная матрица кинематических коэффициентов, элементы которой зависят от координат  $q$ .

В квантовой механике соответствующий оператор  $\hat{T}_{\text{кин}}$  имеет ту же форму с заменой выражений для  $p$  и  $p'$ , введенными в [6—16] операторами в криволинейных координатах и сопряженными к ним. В результате оператор  $\hat{T}_{\text{кин}}$  принимает вид:

$$\hat{T}_{\text{кин}} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial'}{\partial q} T(q) \frac{\partial}{\partial q} + W.$$

Здесь  $W$  — так называемый недифференциальный кинематический оператор (функция), не содержащий действия дифференцирования. Роль этого слагаемого не очень велика (см. [3]) и, кроме того, может быть скомпенсирована подбором параметров в потенциальной функции. На этом основании мы исключаем в дальнейшем слагаемое  $W$ .

Воспользуемся так называемой центрально-силовой системой координат. В теории колебаний [4, 5] в этом случае координатами являются расстояния между частицами с индексами  $i$  и  $j$  (атомами) молекулы. Обозначим такие координаты символами  $s_{ij}$ . В системе выбранных координат все диагональные элементы матрицы

$$T(q) = T(s)$$

постоянны и равны обратным приведенным массам пар связанных атомов, т.е.  $(M_i^{-1} + M_j^{-1})$ , а недиагональные имеют вид

$$M_i^{-1} \cos(\widehat{e_{ij}, e_{ik}}) = M_i^{-1} \cos \alpha_{jk}.$$

Здесь индекс  $i$  относится к атому вершины угла, а  $j$  и  $k$  — к атомам, лежащим на концах отрезков  $ij$  и  $ik$  с направляющими векторами  $e_{ij}$  и  $e_{ik}$ . Если для двух пар связанных атомов нет общих, то элемент матрицы  $T(s)$  равен нулю.

Отмеченные свойства элементов матрицы  $T(s)$  позволяют сформировать модельный (базовый) гамильтониан в разделяющихся переменных в форме:

$$\hat{H} = \sum_{ij} \left[ -\frac{\hbar^2}{2} (M_i^{-1} + M_j^{-1}) \frac{\partial^2}{\partial s_{ij}^2} + V_{ij} \right]. \quad (1)$$

Суммирование ведется по всем парам связанных атомов (индекс  $ij$ ). Выбор функций  $V_{ij}$  достаточно произволен, так как нет никаких строгих условий, позволяющих сделать его единственным. Одним из простых, но в то же время достаточно общим вариантом является задание для концевых связей X—H слагаемого  $V_{ij}$  в форме функций Морзе, а для связей между атомами скелета в форме (в простейшем случае) параболы

$$V_{ij} = \frac{1}{2} k_{ij} (s_{ij} - s_{ij}^{(0)})^2.$$

Здесь  $s_{ij}^{(0)}$  — равновесные расстояния между атомами. Как в том, так и в другом случаях для каждого слагаемого в (1) решения известны и имеют аналитический вид. Полная волновая

функция оператора (1) равна  $\Psi = \prod_{ij} \psi_{ij}$  и определяется набором соответствующих квантовых

чисел для каждого из сомножителей. Такие функции могут быть использованы в качестве базисных. Общее решение ангармонической задачи тогда может быть найдено вариационным методом с помощью линейной комбинации таких функций. Необходимые недиагональные матричные элементы требуют вычисления интегралов, включающих операторы

$$\frac{\partial}{\partial s_{ij}} \cos \alpha_{jk} \frac{\partial}{\partial s_{ik}}.$$

Учтем, что

$$\cos \alpha_{jk} = \frac{s_{ij}^2 + s_{ik}^2 - s_{jk}^2}{2s_{ij}s_{ik}}.$$

Легко видеть, что вычисление любого недиагонального элемента сводится к вычислению произведения трех одномерных интегралов с простыми подынтегральными выражениями.

Нетрудно вычислить и вклад недиагональных элементов вида

$$V_{jk} = \frac{1}{2} k_{jk} (s_{ij} - s_{ij}^{(0)}) (s_{ik} - s_{ik}^{(0)}).$$

Таким образом, задача сводится к алгебраической и решается полностью и вполне однозначно. Простота всех вычислительных процедур позволяет утверждать, что метод может быть применен для крупных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-03-00225.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. // Оптика и спектроскопия. – 1971. – **31**. – С. 842.
2. Suzuki J. // Vult. Chem. Soc. Jpn. – 1971. – **44**. – Р. 3277.
3. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
4. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – Изд. 2. – М.: Наука, 1972.
5. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2008.
6. Gruber G.R. // Found. Phys. – 1971. – **1**, N 3. – Р. 227.
7. Gruber G.R. // Intern. J. Theor. Phys. – 1972. – **6**. – Р. 31.
8. Gruber G.R. // Intern. J. Theor. Phys. – 1973. – **7**. – Р. 253.
9. Gruber G.R. // Found. Phys. – 1976. – **6**, N 3. – Р. 111.
10. Bloore F.J., Routh L. // Nuovo cimento. – 1975. – **25B**, N 1. – Р. 78.
11. Brownstein K.R. // Am. J. Phys. – 1976. – **44**. – Р. 677.
12. Пономарев Ю.И. // Оптика и спектроскопия. – 1978. – **45**. – С. 611.
13. Пономарев Ю.И. // Изв. вузов. Физика. – 1978. – № 1. – С. 147.
14. Кривченко В.Д. // Успехи физ. наук. – 1981. – **135**, № 2. – С. 338.
15. Villasenor-Gonzalez P., Cisneros-Parra J. // Am. J. Phys. – 1981. – **49**. – Р. 754.
16. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. – М.: Наука, 1984.