

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.539.1:541

## ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ МОЛЕКУЛ С ИНВЕРСИОННЫМИ ДВИЖЕНИЯМИ

© 2011 Л. А. Грибов<sup>1\*</sup>, Н. И. Прокофьева<sup>2</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва<sup>2</sup>Московский государственный строительный университет

Статья поступила 23 октября 2010 г.

С доработки — 8 февраля 2011 г.

Предложен общий подход к решению электронно-колебательной задачи с наложенными условиями на возможные колебательные движения ядер в двухминимумной потенциальной яме.

**Ключевые слова:** квантовая теория молекул, электронно-ядерный гамильтониан, инверсионные движения.

**Постановка задачи.** В работах [1–3] рассмотрен вопрос о постановке электронно-колебательной задачи в квантовой теории молекул при наложении условий на возможные движения ядер. Здесь соответствующий подход распространяется на тот случай, когда в молекуле допускаются инверсионные перестройки. Классическим примером таких молекул является молекула аммиака, для которой экспериментально в ИК спектре наблюдается так называемое инверсионное удвоение.

Этот факт традиционно трактуется как результат локализации ядер в потенциальной яме не с одним, а с двумя минимумами. Сходная ситуация имеется при таутомерии, *цис*—*транс*-изомерии, изомерии *кресло*—*ванна* и в ряде других случаев. Поэтому представляет общий интерес найти наиболее адекватную математическую формулировку проблемы описания свойств, в частности спектров, для молекул с такими особенностями.

Напомним рассуждения [1–3]. Прежде всего, укажем, что любая математическая формулировка квантовой задачи о молекуле должна отвечать представлению об объекте, выраженному с помощью понятий, позволяющих делать научный прогноз поведения системы. Основными в теории строения и свойств молекул являются, как известно, три представления.

Согласно первому представлению молекула есть нейтральная по заряду, ограниченная в пространстве, устойчивая совокупность заданного числа и типов ядер и соответствующего числа электронов, взаимодействующих друг с другом по закону Кулона. Это представление выражается брутто-формулой. Соответствующий гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}_{\text{зя}} = \hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + V_{\text{зя}} + \hat{T}_{\text{я}} + V_{\text{яя}}, \quad (1)$$

обозначения понятны.

Уже неоднократно отмечалось (см., например, монографии [4–6]), что задача в форме (1) недоопределена, так как объекты в 30–40 атомов с одной и той же брутто-формулой могут проявляться в виде  $10^6$ – $10^8$  структурно-изомерных форм.

Очень информативным и практически полезным является второе представление — описание молекулы с помощью структурной формулы. Однако при таком описании физическое содержание взаимодействий между электронами и ядрами в молекулах не раскрывается. Поэтому записать гамильтониан для дифференциального уравнения в принципе нельзя. Это не мешает

---

\* E-mail: l\_gribov@mail.ru

построить адекватную структурной формуле энергетическую матрицу и сформулировать математическую задачу на матричном языке.

В модели более высокого уровня (третье представление) снова явно вводятся кулоновские взаимодействия между электронами и электронами и ядрами, но взаимодействия между ядрами при решении задачи об их движениях рассматриваются просто как упругие (в простейшем случае гуконские). Важно, что дополнительно еще учитывается движение ядер около некоторых фиксированных точек (положение равновесия).

На основании [1—3] можно ввести отвечающий такому представлению о молекуле гамильтониан. Для жесткой молекулы (движения ядер в яме с одним минимумом) он имеет вид

$$\hat{H}_{\text{эя}}(v) = \hat{T}_{\text{э}}(r) + V_{\text{эя}}(r) + V_{\text{эя}}(r, 0) + \frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q_k^2} \right)_0 (r) \langle v | Q_k^2 | v \rangle + \hat{T}_{\text{я}}(Q) + W_{\text{яя}}(Q). \quad (2)$$

Здесь первые 4 слагаемых зависят только от электронных координат ( $r$ ), а два последних — от ядерных, в простейшем случае — нормальных ( $Q$ ).

Электронные и ядерные координаты разделяются, и полное решение имеет вид

$$E_{\text{эя}}(v) = E_{\text{э}}(v) + E_{\text{я}}(v)$$

и

$$\Psi_{\text{эя}}(r, Q, v) = \Psi_{\text{э}}(r, v) \Psi_{\text{я}}(Q, v), \quad (3)$$

где символ  $v$  — означает набор колебательных квантовых чисел. Видно, что функция  $\Psi_{\text{э}}(r, v)$  содержит только декартовы координаты электронов (это и позволяет разделить переменные), но влияние движения ядер учитывается благодаря слагаемому

$$\frac{1}{2} \sum_k \left( \frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q_k^2} \right)_0 (r) \langle v | Q_k^2 | v \rangle,$$

которое отражает взаимодействие электронов с "размазанным" положительным зарядом ядер.

Здесь необходимо сделать важное замечание. В выражении (2) подразумевается, что потенциал  $W$  вводится изначально, и именно его вид позволяет записать слагаемое  $V_{\text{эя}}(0)$  (для минимума ямы) и найти после решения задачи о движениях ядер с гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{я}} = \hat{T}_{\text{я}}(Q) + W(Q)$$

конкретные значения матричных элементов  $\langle v | Q_k^2 | v \rangle$ .

Можно, конечно, при вычислениях последних всегда учитывать только нулевые колебания. Тогда  $E_{\text{э}}(v=0)$  и  $\Psi_{\text{э}}(r, 0)$  не будут зависеть от всех остальных наборов колебательных квантовых чисел.

Ясно, что факт согласованности электронных и ядерных движений, а молекула и существует как устойчивый объект только благодаря такой согласованности, естественно приводит к выбору при вычислении элементов  $\langle v | Q^2 | v \rangle$  (и других, см. ниже) таких наборов колебательных квантовых чисел, которые отвечают соответствующим решениям задачи с  $\hat{H}_{\text{я}}$ . Это и позволяет найти совокупности значений  $E_{\text{эя}}$  и функций  $\Psi_{\text{эя}}$  в форме (3). Для каждого набора значений колебательных квантовых чисел найдется своя "лестница" значений  $E_{\text{э}}(v)$  и последовательность функций  $\Psi_{\text{э}}(r, v)$ .

Найденные таким образом функции для разных наборов колебательных квантовых чисел в дальнейшем могут быть использованы как базисные для формирования общей энергетической матрицы. Вся процедура описана в [1—3].

**Теоретическая часть.** Гамильтониан (2) записан для случая параболической одноминимумной ямы, и  $V_{\text{эя}}(r, 0)$  отвечает расположению ядер для ее минимума.

Обратимся к яме с двумя минимумами. Простейший случай — молекула аммиака. Традиционно задача о движениях ядер в такой яме рассматривается методом шивки решений для двух ям, вложенных в минимумы общей. Однако было показано [7—9], что задачу можно решить иначе. Для этого надо ввести для координаты инверсии  $q$  потенциал вида

$$W = \frac{1}{2} kq^2 + A \exp(-q^2 / \sigma^2). \quad (4)$$

Первое слагаемое — снова квадратичное, но значение  $q = 0$  отвечает уже не одному из минимумов ямы, а плоской структуре  $\text{NH}_3$ . Барьер гауссовой формы размещен посередине. Общая задача решается вариационным методом в базисе гармонических функций для потенциала

$$W' = \frac{1}{2} kq^2.$$

Конечно, барьер можно сдвигать и получать потенциал  $W$  с разными по глубине минимумами. Подход, таким образом, весьма общий.

Найденная вариационным методом функция  $\Psi_{\text{я}}$  имеет вид

$$\Psi_{\text{я}} = \sum_i c_i \varphi_{\text{я}i}(v_i),$$

где  $c_i$  — элементы одного из собственных векторов для пары квадратичных форм  $T_p$  и  $W'$ ;  $v_i$  — наборы квантовых чисел для  $i$ -й колебательной функции базиса. Сразу укажем, что ниже индекс  $j$  относится к другому элементу того же вектора.

Для наглядности мы рассмотрели одномерный случай. Ясно, что потенциал в форме (4) можно ввести и в многомерном варианте. Следуя рассуждениям работ [1—3], легко найти электронно-колебательные гамильтонианы для произвольного двухминимумного потенциала с учетом требования согласованности электронных и ядерных движений. Они будут иметь вид:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{эя}}(v) = & \hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{эя}} + V_{\text{эя}}(0) + \sum_{k,j \neq j} c_i c_j \left( \frac{\partial V_{\text{эя}}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle v_i | Q_k | v_j \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k,n \\ k \neq n, i \neq j}} c_i c_j \left( \frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q_k \partial Q_n} \right)_0 \langle v_i | Q_k | v_j \rangle \langle v_i | Q_n | v_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k,i} c_i^2 \left( \frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q_k^2} \right)_0 \langle v_i | Q_k^2 | v_i \rangle + \hat{T}_{\text{я}} + W. \end{aligned} \quad (5)$$

При вычислении матричных элементов  $\langle v_i | Q_k | v_j \rangle$  и других учитываются правила отбора. Обозначения  $(r, v)$  и др. исключены. Электронные и ядерные координаты снова разделяются. За начало координат для ядер и значения  $V_{\text{эя}}(0)$  принимается точка, отвечающая минимуму "оггибающего" сложную яму параболоида. Символы  $v_i$  и  $v_j$  относятся к разным наборам квантовых чисел для колебательных функций базиса.

**Заключение.** Общим выводом является то, что для молекул с инверсией или некоторыми типами изомерии можно, по аналогии с работами [1—3], построить, не отрывая электронных движений от ядерных, гамильтонианы с разделяющимися переменными и найти электронно-колебательный базис для формирования обобщенной энергетической матрицы. При этом, как уже не раз отмечалось, математические формулировки квантовых задач для молекул на языке матриц и дифференциальных уравнений оказываются во взаимодополняющих (по Н. Бору) соотношениях. Использование лишь одного формализма не позволяет поставить задачу с желаемой полнотой. Это обстоятельство сохраняется и в изложенном случае.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. // Журн. приклад. спектроскопии. — 2010. — **77**, № 1. — С. 5.
2. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. — 2010. — **51**, № 5. — С. 841.
3. Грибов Л.А. Элементы квантовой теории строения и свойств молекул. — ООО Издательский Дом "Интеллект", 2010.
4. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул: Теория и методы расчета. — М.: Наука, 1997.
5. Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. Учебник для студентов химических и биологических специальностей ВУЗов. — М.: Гардарики, 1999.
6. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. — КомКнига/URSS, 2006.
7. Грибов Л.А., Ховрин Г.В. // Оптика и спектроскоп. — 1974. — **37**, № 3. — С. 453.
8. Грибов Л.А., Павлючко А.И. // Оптика и спектроскоп. — 1984. — **56**, № 6. — С. 1015.
9. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1998.