

УДК 539.9, 544.14

**ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

© 2007 Л.А. Грибов, В.А. Дементьев*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 26 февраля 2006 г.*

Предлагается простая с точки зрения вычислений модель и метод расчета уровней энергии и интенсивностей в ИК спектрах многоатомных молекул в ангармоническом приближении для достаточно высоких значений колебательных квантовых чисел, но с ограничением возможных движений ядер областью, еще не достигающей выхода на диссоциационный предел.

Ключевые слова: ангармонизм, многоатомные молекулы, колебательные волновые функции.

Проблема вычисления уровней энергии и вероятности оптических переходов между ними для ИК спектров многоатомных молекул с ангармонической потенциальной функцией, допускающей диссоциацию системы, подробно рассмотрена в монографии [1]. Там же предложена соответствующая аналитическая форма для потенциальной ямы с учетом разрыва концевых связей при их значительном удлинении. Сформулирован и опробован на примерах конкретных молекул алгоритм решения задачи прямым вариационным методом в морзевско-гармоническом базисе. Созданы программы для ПК, позволяющие оперировать с моделями достаточно крупных (20—30 атомов) молекул.

Хотя подход к решению ангармонических задач и необходимая техника достаточно развиты и производство конкретных вычислений обеспечено созданием сервисных программ для ЭВМ, однако это не означает, что не представляет интереса изучение других возможностей для анализа более частных, но весьма распространенных и важных для практики проблем, тем более для очень крупных (до 100 и более атомов) систем.

В данной статье рассматривается ситуация, когда движения ядер при колебаниях становятся существенно ангармоническими, но еще не достигают области диссоциации. Такая постановка задачи означает, что анализируются состояния, отвечающие по энергиям приблизительно $2/3$ расстояния от минимума ямы. Ясно, что тогда ангармонизм уже должен проявляться достаточно сильно, но молекула еще остается устойчивой. Такому подходу отвечает модель потенциальной ямы, существенно отличной от параболической, но имеющей все же бесконечно высокие стенки. Это соответствует наиболее распространенному случаю так называемых "жестких" молекул.

Покажем, что метод расчета колебаний атомов для такой ямы оказывается достаточно простым даже для очень сложных молекулярных систем.

* E-mail: dementiev@geokhi.ru

МЕТОД РЕШЕНИЯ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ НЕСИММЕТРИЧНОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ "ЯМЫ"

Требование наглядности представления о потенциальной поверхности сложной молекулярной системы приводит к необходимости охарактеризовать эту поверхность в системе соответствующих колебательных координат. Важно при этом иметь в виду, что введение ангармонического потенциала лишь приближенно отвечает принципу адиабатичности и является модельным при постановке задачи о колебаниях молекулы [2].

Отсюда следует, что удовлетворительное согласие с экспериментом может быть получено только на полуэмпирической основе с обязательной коррекцией параметров с помощью обратных задач, которые, конечно, требуют решения и прямых для соответствующих моделей.

Для записи уравнения Шредингера необходимо, в первую очередь, получить выражение для кинетического оператора. Общий кинетический оператор в любых криволинейных координатах имеет, как известно, вид (см., например, [1])

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} (\text{Det}T)^{0,25} \frac{\tilde{\partial}}{\partial q} (\text{Det}T)^{-0,5} T \frac{\partial}{\partial q} (\text{Det}T)^{0,25}. \quad (1)$$

Здесь T — матрица кинематических коэффициентов; $\frac{\partial}{\partial q}$ — матрица-столбец операторов дифференцирования по выбранным координатам. Примем в качестве таких координат естественные.

Выражение (1) может быть переписано в форме:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial q} - \tilde{F} \right) \cdot T \left(\frac{\partial}{\partial q} + F \right) = -\frac{\hbar^2}{2} \left[\left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial q} T \frac{\partial}{\partial q} \right) - \left(\tilde{F}TF - \frac{\tilde{\partial}}{\partial q}TF + \tilde{F}T \frac{\partial}{\partial q} \right) \right]. \quad (2)$$

Здесь F — матрица-столбец с элементами $F_n = \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial q_n} \ln(\text{Det}T)$.

Вторая скобка представляет собой так называемый недифференциальный кинематический оператор. В [1] показано, что этот оператор для колебаний средней амплитуды не играет большой роли. Поэтому, поскольку вся задача формируется как модельная, этим оператором можно пренебречь. Тогда

$$\hat{T}_{\text{мод}} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{\tilde{\partial}}{\partial q} T \frac{\partial}{\partial q} \right). \quad (3)$$

Видно, что оператор $\hat{T}_{\text{мод}}$ приобретает вид, по структуре аналогичный классическому оператору кинетической энергии в импульсном представлении.

Матрица $T = T(q) = (\mathbf{B}M^{-1}\tilde{\mathbf{B}})$, где M^{-1} — диагональная матрица обратных масс атомов; \mathbf{B} — матрица преобразования скоростей движения атомов в декартовой лабораторной системе координат в скорости изменений естественных координат: $\dot{q} = \mathbf{B}\dot{r}$ [3]. Снова пользуемся матричными обозначениями.

Матрица T всегда может быть записана в форме $T(q) = T(0) + \Delta T(q)$. Первое слагаемое в этой сумме вычисляется для равновесной геометрии молекулы при любом выборе естественных координат, включая зависимые, если они вводятся. Второе может быть представлено в виде степенного ряда по колебательным координатам и учтено при последующем решении [1].

Ограничимся случаем "жестких" молекул, для которых имеется лишь одна достаточно глубокая потенциальная яма. Учтем теперь, что ни уровни энергии, ни собственные функции при любой формулировке ангармонической задачи не могут входить как слагаемые и множители соответственно в выражения для уровней энергии и собственных функций для уравнения Шредингера с оператором общего вида $\hat{H}_{\text{эя}}$, в котором электронные и ядерные переменные не разделяются. Это можно сделать только для одного электронного терма, когда соответствующая

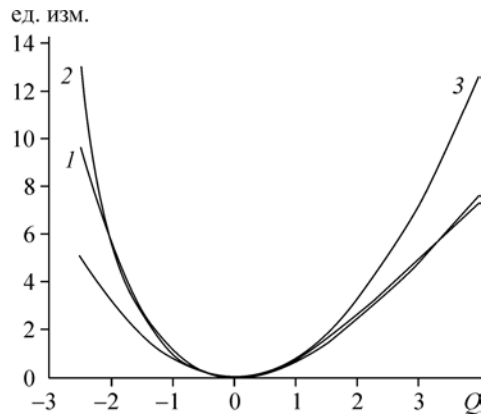


Рис. 1. Аппроксимация функции Морзе (1) деформированной параболой Пешля—Теллера (2). Показана нормальная парабола (3) с тем же параметром α , что и у параболы 2

ему потенциальная яма является параболической. В этом и заключается смысл адиабатического приближения.

Во всех остальных случаях колебательная задача формируется с самого начала как самостоятельная, независимо от электронной [2].

В этом случае вполне можно принять $T(q) = T(0) = \text{const}$.

Обратимся к потенциальной части. Пусть поверхность потенциальной энергии $E(q)$ описывается любой имеющей желаемый физический смысл функцией. В качестве таковой может быть рекомендована, например, функция, предложенная в [1]. В ней для концевых связей используется морзевская форма. Упругие свойства остальных связей и валентных углов можно описать степенными рядами.

Очевидно, что какой бы ни была функция $E(q)$, все равно в области минимума потенциальной ямы ее можно принять равной $E(q) = \frac{1}{2} \tilde{q} U q$. Здесь U — матрица силовых постоянных, которые всегда можно найти, зная свойства функции $E(q)$.

Решим теперь задачу о гармонических колебаниях с матрицами $T(0)$ и U . В результате произойдет разделение переменных и найдутся нормальные координаты, связанные с исходными естественными соотношениями $q = LQ$. Пользуясь этим соотношением, всегда можно построить сечения поверхности $E(q)$ вдоль всех нормальных координат Q_k .

Ясно, что минимумы кривых $E(Q)$ для любых сочетаний будут совпадать с минимумом потенциальной функции в естественных координатах. Формы соответствующих кривых могут быть различными: приближенно параболическими, но с заметной асимметрией, типа Морзе (яма с выходом на диссоциацию) и др.

Если вначале ограничиться задачей о вычислении значений не очень высоких уровней, т.е. учетом ангармонизма для основных переходов и первых обертонов, то можно воспользоваться аппроксимацией сечения потенциалом Пешля—Теллера ("скошенная парабола") [4, 5].

В этом случае параболическая функция $U = \alpha x^2$ заменяется функцией $U' = \frac{1}{4} \{ \alpha^{-1} + 4xb^{-1} \}^2 b^2$. Здесь b — параметр деформации.

Результат аппроксимации на примере функции Морзе показан на рис. 1.

Решим одномерную задачу об уровнях энергии и волновых функциях для осциллятора с потенциалом $U'(Q)$ для одного сечения функции $E(Q)$. Решение это известно [4, 5] и замечательно тем, что уровни энергии такого осциллятора совпадают с уровнями энергии гармонического осциллятора с потенциалом $U = \alpha x^2$. Собственные функции, конечно, оказываются другими, но также легко находятся. Вид их показан на рис. 2. Прodelывая такие

Рис. 2. Решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме Морзе: 1 — потенциальная функция, 2 — уровень энергии частицы, 3 — волновая функция частицы, 4 — производная от волновой функции.

Решение для данного уровня энергии частицы в потенциальной яме, представленной параболой Пешля—Теллера, количественно совпадает с этим решением

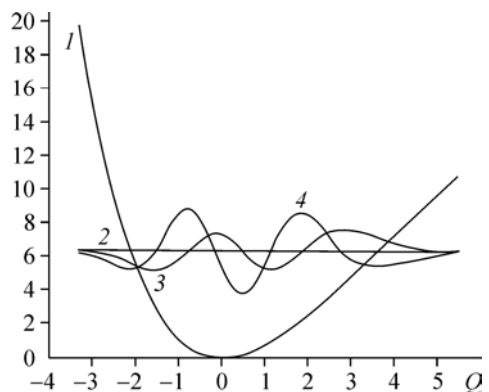
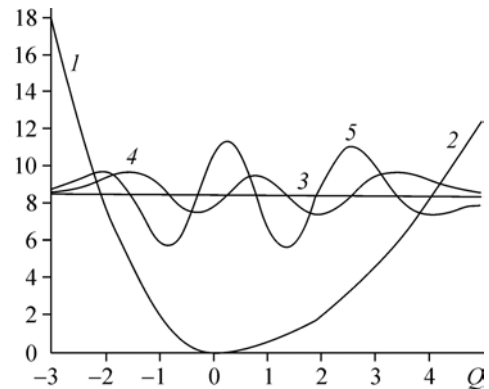


Рис. 3. Решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме, представленной двумя сопряженными параболой: 1 — парабола с параметром $\alpha = 4$, 2 — с параметром $\alpha = 0,5$, 3 — уровень энергии, 4 — волновая функция частицы, 5 — производная от волновой функции



операции для всех подходящих сечений поверхности $E(Q)$, получим сразу для уровней энергии многоатомной молекулы выражение, по виду в точности совпадающее с выражением $E = \hbar \sum_k \omega_k (v_k + 1/2)$, отвечающим обычной гармонической задаче. Полная собственная функция также представляется в форме произведения $\Psi = \prod_k \psi_k$, однако функция ψ_k

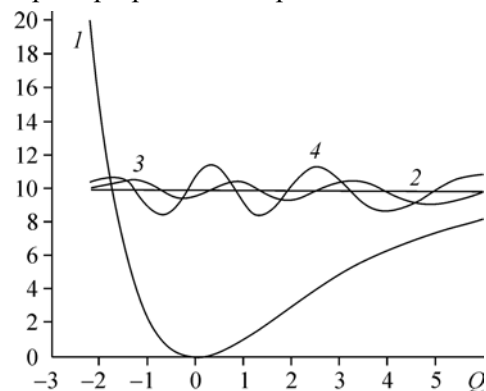
для каждой нормальной координаты уже не является осцилляторной.

Частоты ω_k , конечно, не будут совпадать с теми, которые получились бы, если просто воспользоваться вторыми производными от функции Морзе в ее минимуме. При этом различие оказывается весьма существенным (30—40%). Поэтому можно сделать вывод, что для потенциалов Морзе предлагаемое решение даже для нижних уровней энергии является гораздо более адекватным, чем общепринятое гармоническое с параметром параболы, отвечающим значению второй производной.

Важно, что получаются "ангармонические" уровни энергии и частоты основных колебаний, хотя формула для E остается "гармонической". Результат интересен еще и тем, что не только получаются более адекватные задаче значения ω_k , но, поскольку одновременно находятся и волновые функции с заметной асимметрией, должны измениться и значения матричных элементов для оптических переходов. Для некоторых форм кривых для сечений полезными могут оказаться аппроксимирующие потенциалы, составленные из двух сопряженных парабол различной крутизны.

Решение квантовой задачи об уровнях энергии и волновых функциях может быть легко найдено хорошо известным "методом сшивки". Результаты компьютерного моделирования показаны на рис. 3. Видно, что в областях, близких к стенкам потенциала, собственные функции близки к гармоническим, хотя в целом "гармоническая симметрия" функций для ямы, конечно, отсутствует. Модельные расчеты показали также, что параметры решений гладко зависят от параметра крутизны одной из парабол. Это позволяет целенаправленно управлять процедурой поиска решений в зависимости от характеристик потенциала.

Вполне может оказаться, что форма кривой сечения такова, что аппроксимировать ее какой-то сравнительно простой аналитической функцией не удастся. Тогда можно воспользоваться просто численным решением одномерного уравнения Шредингера с произвольным потенциалом. Современные вычислительные средства с подобными задачами легко справляются. Пример приведен на рис. 4.



Проведенные нами компьютерные эксперименты со всей определенностью показали, что какой бы при-

Рис. 4. Решение уравнения Шредингера для частицы в потенциальной яме Морзе, ограниченной при $Q = 6$ бесконечно высоким барьером: 1 — потенциальная энергия, 2 — уровень энергии частицы, 3 — волновая функция частицы, 4 — производная от волновой функции.

Видно, что во всех решениях, представленных на рис. 2 — 4, поведение волновой функции возле барьера мало зависит от поведения потенциала между барьерами и от характера второго барьера, ограничивающего потенциальную яму

чудливой формы ни была потенциальная яма, но если какая-то из ее стенок похожа на параболу, то около этой стенки решение имеет вид функции, отвечающей поворотной точке в задаче о гармоническом осцилляторе.

Изложенная выше постановка ангармонической проблемы позволяет управлять результатом вычислений, варьируя параметры потенциальной функции $E(q)$ в естественных координатах. Тем самым обеспечивается возможность решения обратных задач.

Сохранение вида собственной функции ангармонической задачи в форме произведения одномерных сомножителей приводит к сохранению всех этапов вычисления матричных элементов для оптических переходов между уровнями энергии для колебаний системы любой сложности. В самом деле, легко видеть, что заменится лишь способ вычисления матричных элементов для первых степеней нормальных координат Q_k и их квадратов Q_k^2 . Вместо общеизвестных аналитических выражений для функций гармонического осциллятора получим набор одномерных интегралов, без труда определяемых численными методами. Тем самым проблема построения теоретической кривой спектрального распределения коэффициента поглощения (ИК спектра) решается полностью.

В заключение заметим, что найденные предложенным методом собственные функции могут оказаться очень удобными при численных оценках вероятностей безызлучательных переходов при химических превращениях [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 04-03-32087 и № 04-07-90078.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
2. Грибов Л.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. Об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2005. – XLIX, № 2. – С. 137 – 142.
3. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – М.: Наука, 1972.
4. Pöschl G., Teller E. // Zs. F. Phys. – 1993. – 83. – S. 143.
5. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Изд-во Эдиториал УРСС, 2001.
6. Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. – М.: Изд-во Эдиториал УРСС, 2001.