

УДК 543.539.1:541

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ДИПОЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПРИ ПОСТАНОВКЕ КВАНТОВОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ С ОГРАНИЧЕНИЯМИ НА ДВИЖЕНИЯ ЯДЕР© 2011 Л.А. Грибов*¹, Н.И. Прокофьева²¹Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва²Московский государственный строительный университет

Статья поступила 10 ноября 2010 г.

На основании ранее предложенного уравнения Шредингера, отвечающего представлению о молекуле как о динамически устойчивой геометрической фигуре [1—3] и явно отражающего неразрывную связь электронных и ядерных движений при сохранении разделения переменных, получены выражения для матричных элементов дипольного перехода. Показано, что общее для всех состояний уравнение имеет матричную форму. Обращено внимание на появление имеющих простой смысл параметров, одновременно влияющих как на колебательные, так и на электронные составляющие общей волновой функции и электронно-колебательные уровни энергии. Это позволяет ставить и решать соответствующие обратные спектральные задачи.

К л ю ч е в ы е с л о в а: квантовая химия, квантовые уравнения, матричные элементы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В статье обсуждаются некоторые вопросы, являющиеся следствием изложенной в [1—3] новой постановки квантовых задач в теории строения и спектров молекул. Сразу оговоримся, что речь пойдет о многоатомных молекулах. Для таких объектов характерным является гигантское разнообразие форм (у 30—40-атомных систем число таких форм — структурных изомеров — может быть больше 10^8) при одном и том же атомном составе.

Напомним, прежде всего, как традиционно ставится задача. Невозможность для сложных молекул использовать для практических целей уравнение Шредингера общего вида (см. ниже (1)) заставила пойти по пути разработки алгоритма, основанного на классическом представлении о молекуле как такой системе, состоящей из положительно и отрицательно заряженных частиц, устойчивость которой определяется компенсацией действующих на ядра сил кулоновского отталкивания силами притяжения ядер к "размазанному", создаваемому электронами отрицательному заряду. Плотность отрицательного заряда меняется так, что при любом отклонении относительного расположения ядер от равновесного возникают соответствующие возвращающие силы. В свое время Р. Фейнман указывал [4], что роль квантовой теории и заключается в расчете плотности "электронного облака" и его поведения при смещении ядер.

Такой подход, который естественно назвать полуклассическим, так как в квантовой механике понятие силы отсутствует, и выдвигает в качестве первого шага общего алгоритма решение задачи (назовем ее чисто электронной) о состояниях электронов в поле неподвижных точечных положительных зарядов. При этом непрерывные смещения ядер приводят к непрерывной же зависимости уровней энергии E_e и волновой функции Ψ_e от относительных координат ядер. Зависимость эта, однако, не явная, так как координаты ядер не входят в Ψ_e , а параметри-

* E-mail: l_gribov@mail.ru

ческая. Выражение производной $\frac{\partial \Psi_e}{\partial Q}$ (Q — координаты ядер) должно поэтому содержать производные от координат электронов (r) по координатам ядер. Соотношения $r = F(Q)$ неизвестны, и находить производные $\frac{\partial \Psi_e}{\partial Q}$, как и $\frac{\partial E_e}{\partial Q}$, можно только методами конечных разностей. Фактически это означает отказ от непрерывности и переход к дискретности. Обычно этим пренебрегают и принимают общую функцию Ψ_{en} в форме $\Psi_{en} = \Psi_e(r, Q)\Psi_n(Q)$. Это отвечает адиабатическому приближению. Иногда его называют "мягким", в отличие от "жесткого", когда $\Psi_e = \Psi_e(r, 0)$. Заметим далее, что гамильтониан \hat{H}_{en} , собственные функции которого имели бы вид $\Psi_{en} = \Psi_e(r, Q)\Psi_n(Q)$, вообще отсутствует. Поэтому форма $\Psi_{en} = \Psi_e(r, Q)\Psi_n(Q)$ может быть использована лишь в приближенном выражении для энергии

$$\bar{E}_{en} = \int \Psi_{en} \hat{H}_{en} \Psi_{en} dr dQ$$

для таких относительных расположений ядер, которые близки к равновесным. Тогда, интегрируя по электронным координатам, можно с помощью итераций построить имеющий минимум потенциал для ядер. Так и поступают, не оговаривая те "логические скачки", которые становятся неизбежными как при введении базовых понятий, так и при формулировке решающих алгоритмов и создании соответствующих программ для ЭВМ.

Мы не будем обсуждать возникающие проблемы. Укажем лишь на то, что ни откуда не следует, что найденный при анализе $E_e = E_e(Q)$ потенциал для описания колебательных движений надо считать точным. Действительно, конкретные расчеты показывают, что его приходится корректировать, например, с помощью масштабирующих множителей. Кроме того, сама модель, при которой Ψ_e непрерывно зависит от ядерных координат, противоречит принципу стационарности, являющемуся базовым при постановке квантовых задач для описания устойчивых объектов.

Все эти соображения заставляют искать другие подходы, отличающиеся от общепринятых. Это и было сделано в работах [1—3]. Здесь мы продолжим развивать предложенное.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Начнем с напоминания о том, что вид гамильтониана при записи уравнения Шредингера или при формировании энергетической (гамильтоновой) матрицы должен являться отражением наглядного образа изучаемого объекта. Если объект по своей природе сложен и имеет множество экспериментально наблюдаемых проявлений, то уже при постановке задачи может возникнуть принципиальная неопределенность, связанная с дефиницией объекта. На возникающие при этом проблемы настойчиво указывал в свое время Н. Бор при обсуждении предложенного им принципа дополненности, определяющего фундаментальные основания общей методологии построения естественно-научного знания: "...мы должны быть готовы к тому, что всестороннее освещение одного и того же предмета может потребовать различных точек зрения, препятствующих однозначному описанию" [5]. Добавим к этому, что это положение с неизбежностью приводит к тому, что описание и обсуждение свойств сложных объектов (к ним относятся и молекулы) невозможно без создания развитой системы понятий и лексики языка, адекватного предмету изучения.

Для мира молекул появляется необходимость использования моделей разного уровня, причем таких, которые отвечают не только вполне определенным словесным определениям и требованиям наглядности, но и имеют четкие математические отображения. Наиболее общим определением понятия молекулы является следующее: молекула есть динамически устойчивая электрически нейтральная совокупность заданного числа и типов ядер и соответствующего числа электронов. Это модель в форме брутто-формулы. Бросается в глаза недостаточность такого определения, так как в нем, например, для совокупности C_6H_6 нет разницы между бензо-

лом и признаном. Адекватное такому определению уравнение Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{en}} = \hat{T}_{\text{e}} + \hat{T}_{\text{n}} + V \quad (1)$$

(V — потенциальное слагаемое, отвечающее кулоновским взаимодействиям между частицами), как и словесное выражение, приводит лишь к следствию о возможности стабильности объекта, но не конкретизирует его [6—9].

Более того, использовать такое уравнение для вычисления характеристик сложной молекулы не только практически невозможно, но и бессмысленно. В самом деле, уже говорилось, что для 30—40-атомной молекулы число отвечающих заданной брутто-формуле структурных изомеров может достигать десятков и более миллионов, причем их спектры перекрываются. Это означает, что теоретический результат, даже если его удастся получить, будет не адекватен реальной ситуации, где число одновременно существующих изомерных форм редко достигает пяти-шести!

Распространено мнение, что обсуждавшийся выше традиционный алгоритм решения проблемы, основанный на итерационном поиске в окрестности заданной точки (исходная геометрия молекулы) минимума суммарной энергии основного состояния для задачи об электронах в поле точечных зарядов-ядер и энергии ядерно-ядерного отталкивания (оптимизация геометрии молекулы) и последующем определении параметров соответствующей ямы для отдельного описания движения ядер, есть способ получения приближенного решения общей задачи с гамильтонианом (1). Действительно, при таком подходе ряд получаемых характеристик (длины связей и валентные углы, ИК спектры и др.) более или менее удовлетворительно согласуются с экспериментом. Бросается в глаза, однако, что полученное таким образом решение отвечает гамильтониану

$$\hat{H}_{\text{en}} = \hat{T}_{\text{e}} + V_{\text{ee}} + V_{\text{en}}(0) + \hat{T}_{\text{n}} + W_{\text{nn}},$$

где $V_{\text{en}}(0)$ относится к точке минимума ямы, а определяемый потенциал W_{nn} не содержит фундаментальных взаимодействий. Такой гамильтониан нельзя получить путем преобразований общего гамильтониана (1) и выделения в нем какой-то наиболее значимой части с тем, чтобы поиск более точного решения мог бы быть осуществлен с помощью одного из вариантов теории возмущений. Можно поэтому, следуя [10] и опираясь на результат согласия найденного по обычному алгоритму решения с экспериментом, рассматривать такое решение как приближенное частное решение общего уравнения

$$\hat{H}_{\text{en}} \Psi_{\text{en}} = E_{\text{en}} \Psi_{\text{en}}.$$

Остается неизвестной, однако, степень согласия такого решения с одним из общих. Эту степень можно оценить только путем сравнения одного множества с другим.

Посмотрим, что произойдет, если, как это и делается в химии, перейти к модели молекулы в виде структурной формулы. Заметим, что никакой прямой логической связи между этой моделью и моделью в виде брутто-формулы нет. Чтобы получить структурную формулу, надо воспользоваться дополнительными сведениями, накопленными в химии.

Математически структурную формулу можно отобразить матрицей смежности, что и используется в экспертных системах (см., например, [11, 12]). Легко видеть, что на основании такой матрицы смежности однозначно может быть построена и простейшая энергетическая (гамильтонова) матрица H . Можно конкретизировать математическую модель в форме такой энергетической матрицы, задав численные значения матричных элементов. Это позволяет уже получить вывод о расположении уровней энергии, уточнить структурную формулу и построить так называемую молекулярную диаграмму (см., например, [13]), где не просто указывается какой атом с каким связан, но и более детально численно характеризуются порядки химических связей.

Квантовая задача в этом случае формулируется как матричная: о собственных значениях (E) и векторах (C) матрицы H . Такой подход использован в хорошо известном методе Хюккеля. Перейти от уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) к уравнению $HC = CE$ метода Хюккеля

ля и обратно невозможно. Это просто разные, не сводимые друг к другу, постановки квантовых задач для молекул.

Модель еще более высокого уровня всегда содержит описание пространственной геометрической структуры молекулы. Обратим внимание на то, что такая модель отвечает не только спектральным, но и рентгеноструктурным или электронно-дифракционным экспериментам. Определение объекта — молекулы как пространственной фигуры — естественным образом приводит к тому, что и математическое отображение в виде уравнения Шредингера должно с самого начала опираться на фиксацию расположения ядер. В гамильтониане (1) такая фиксация не присутствует.

Заметим далее, что при решении чисто электронной задачи нельзя считать ядра неподвижными, так как это приведет к недопустимому расхождению с представлением о молекуле как о системе, устойчивость которой обеспечивается динамическими взаимодействиями электронов и ядер.

Отсюда следует, что нужно искать такие формы уравнения Шредингера или матрицы H , в которых явно допускаются движения ядер, но учитывается их квантованность. Такая постановка задачи и была предложена в [1—3].

Поскольку такой подход (не от электронной задачи к ядерной, а наоборот) непривычен, то напомним главное. Рассуждаем следующим образом. Удовлетворить априорному требованию о движении ядер около положений, отвечающих заданной геометрии молекулы, можно, если задать волновые функции Ψ_n , что, в свою очередь, естественно связать с потенциальной ямой, внутри которой и движутся ядра. Это приводит к задаче о состояниях связанных упругими силами материальных точек (ядер). Положению равновесия (минимум ямы) совокупности материальных точек как раз и отвечает заданная изначально фиксированная геометрия молекулы. Задача о движении ядер решается в системе внутренних относительных координат — отклонений от равновесия. Такие координаты получили название естественных (q). Если принять яму параболической, то можно перейти к нормальным координатам (Q). Вся техника решения задачи хорошо разработана [14, 15]. Параметры параболического потенциала $W(Q)$ можно найти, опираясь непосредственно на эксперимент (ИК и КР спектры, рентгеноструктурный анализ и др.) или оценить с помощью обычных квантово-химических расчетов.

Молекула есть объект, в котором отделить электроны от ядер нельзя. Поэтому возникает вопрос о том, можно ли при заданных условиях записать уравнение Шредингера и какой вид будет иметь это уравнение.

В работах [1—3] показано, что значение E_e будет отвечать чисто электронной энергии, если в качестве $\Psi_e(\mathbf{r})$ принять собственную функцию уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + \int \Psi_n^2(Q) V_{ne}(\mathbf{r}, Q) dQ. \quad (2)$$

Примем теперь во внимание, что функции $\Psi_n^2(Q)$ локализованы по построению в пространстве и существенно отличны от нуля только при определенных, соответствующих выбранной геометрической форме молекулы, положениях ядер в лабораторной системе декартовых координат \mathbf{R} . При этом движения молекулы как целого (поступательные и вращательные) не должны влиять на общий результат. Это позволяет произвольно расположить принятую для молекулы геометрическую фигуру по отношению к внешним декартовым осям и ограничиться только такими вариациями координат \mathbf{R} , которые выражаются через нормальные Q . Соотношения \mathbf{R} и Q известны [14, 15]. В результате можно конкретизировать потенциал V_e . Получим

$$V_e = \int \Psi_n^2(Q) V_{ne}(\mathbf{r}, Q) dQ = V_{ne}(\mathbf{r}, 0) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial^2 V_{ne}}{\partial Q_k^2} \right)_0 \langle \nu | Q_k^2 | \nu \rangle + \dots \quad (3)$$

Символ ν в (3) означает набор колебательных квантовых чисел. Учтены правила отбора для матричных элементов нормальных координат. Разложение ведется около дна ямы. Все рассуждения естественно приводят к гамильтониану в разделяющихся переменных. В дальнейшем ограничимся квадратичным слагаемым в разложении V_{ne} по Q . Это, вообще говоря, не принципиально. Можно взять и более сложный полином. Более того, для определения функции Ψ_n

можно вводить ангармонический потенциал, потенциал с инверсией (молекула NH_3 , например) и др. (см. [16]).

Общий гамильтониан уравнения Шредингера при описанной постановке задачи будет иметь вид

$$\hat{H}_{\text{en}}(\mathbf{r}, Q) = \hat{T}_{\text{e}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ee}}(\mathbf{r}) + V_{\text{en}}(\mathbf{r}, Q) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial^2 V_{\text{ne}}(\mathbf{r})}{\partial Q_k^2} \right)_0 \langle v | Q_k^2 | v \rangle + \hat{T}_{\text{n}}(Q) + W(Q), \quad (4)$$

тогда $E_{\text{en}}^{(j,v)} = E_{\text{e}}^{(j,v)} + E_{\text{n}}^{(v)}$ и $\Psi_{\text{en}}^{(j,v)} = \Psi_{\text{e}}^{(j,v)} + \Psi_{\text{n}}^{(v)}$.

Для разных совокупностей (v) колебательных квантовых чисел получаем разные уравнения Шредингера для электронно-ядерных состояний. Обратим внимание на то, что возникающая при этом зависимость функции $\Psi_{\text{e}}^{(j,v)}$, где j — индекс электронного состояния, имеет аналогию с обычным адиабатическим приближением, в котором электронная функция принимается линейно и непрерывно зависящей от нормальных координат. Принципиально, однако, что при квантованных состояниях ядер нельзя считать, что электроны движутся в поле точечных зарядов — атомов, но надо учитывать взаимодействие электронов с "размазанным" по закону $[\Psi_{\text{n}}^{(v)}]^2$ положительным зарядом. При обычном подходе зависимость Ψ_{e} от нормальных координат учитывается только при вычислении дипольного матричного элемента для оптического перехода. Уровни же энергии получаются простым суммированием решаемых фактически независимо уравнений для электронов (притяжение к расположенным "в центре ямы" ядрам) и колебаний ядер. В результате различие в отсчитываемых от частоты 0—0 электронно-колебательного перехода колебательных компонент тонкоструктурного УФ спектра и ИК спектра приходится передавать, считая что "яма" электронно-возбужденного состояния отлична от "ямы" основного (уширена и сдвинута). Хорошо известны, однако, трудности поиска параметров новой "ямы" [17]. Это является одним из главных препятствий создания пригодных для массовых расчетов методов прогноза вида тонкоструктурных электронно-колебательных спектров молекул.

При вычислении уровней энергии на основе уравнений с гамильтонианом (4) при выбранном наборе совокупностей колебательных квантовых чисел (индекс v) сразу получаются уровни, которые можно назвать электронно-колебательными. Электронная составляющая в (4) зависит от квантованного состояния ядер.

Приближение Франка—Кондона сохраняет смысл только для 0—0 электронно-колебательного перехода и других переходов, но без изменения совокупности колебательных квантовых чисел. Матричные элементы для оптических переходов с изменением индекса v сразу становятся отличными от нуля за счет "колебательной" составляющей. Например,

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle_{00,0}^{11,1} = \langle \boldsymbol{\mu}_{\text{e}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{n}} \rangle_{00,0}^{11,1} = s_{\text{e}00}^{01} \langle 0 | \boldsymbol{\mu}_{\text{n}} | 1 \rangle,$$

где $s_{\text{e}00}^{01} = \int \Psi_{\text{e}}^{(0,0)} \Psi_{\text{e}}^{(0,1)} d\mathbf{r}$ — интеграл перекрытия "электронных" волновых функций. Эти функции не ортогональны, так как отвечают разным по построению слагаемым в общем гамильтониане (4). Интеграл легко вычисляется, так как сомножители "центрированы" в одной точке и могут быть найдены в форме ЛКАО.

Для ИК перехода получим

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle_{00,0}^{01,1} = s_{\text{e}00}^{01} \langle 0 | \boldsymbol{\mu}_{\text{n}} | 1 \rangle.$$

Здесь влияние электронной составляющей общей функции $\Psi_{\text{en}}^{(j,v)}$ проявляется в интеграле $s_{\text{e}00}^{01} \neq 0$. Составляющая $\boldsymbol{\mu}_{\text{e}}$ оператора $\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\text{e}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{n}}$ исчезает. Опыт обычных расчетов ИКС показывает, однако, что вклад $\boldsymbol{\mu}_{\text{e}}$ надо учитывать. Для этого и вводится непрерывная зависимость Ψ_{e} от ядерных координат. По-видимому, если уровни энергии и волновые функции получать, просто решая набор уравнений с гамильтонианом (4), то передать все особенности эксперимента не удастся. Это, однако, можно сделать, если с помощью совокупности уравнений с гамильтонианами вида (4) найти базисные функции и построить единую энергетическую (гамильтонову)

матрицу, охватывающую все учитываемые при постановке задачи электронно-ядерные состояния.

Введение недиагональных элементов в такой матрице (см. ниже) приведет к линейной комбинации базисных функций. При этом в случае близких значений диагональных элементов произойдет заметное смешивание базисных функций. Учитывая это, можно сформировать квазидиагональные блоки энергетической матрицы для разных совокупностей базисных функций (указаны соответствующие индексы v и j для колебательных и электронных задач). Например, можно взять следующие функции для основного электронного состояния: (00,0); (01,1); (02,2); (03,3); Для первого электронно-возбужденного состояния получим: (10,0); (11,1); (12,2); (13,3);

Обозначение (01,1) отвечает основному состоянию для электронной задачи с гамильтонианом (4), когда совокупность колебательных квантовых чисел относится к первому фундаментальному уровню колебательной задачи. Обозначение (11,1) относится к первому электронно-возбужденному и первому фундаментальному для колебаний. Остальные обозначения аналогичны.

Выбранный базис будет ортонормирован, что достигается за счет ортогональности либо электронных, либо ядерных сомножителей в общей функции $\Psi_{\text{en}}^{(j,v)} = \Psi_{\text{e}}^{(j,v)} \Psi_{\text{n}}^{(v)}$.

При любых значениях недиагональных элементов в энергетической матрице в силу ее симметричности (см. ниже) получим набор также ортогональных собственных функций вида $\Psi_{\text{en}} = \sum_k c_k \Psi_{\text{e}}^{(j,v)} \Psi_{\text{n}}^{(v)}$. Здесь индекс k отвечает набору значений j для решения электронной задачи и совокупности колебательных квантовых чисел (v) для ядерной задачи.

Для матричного элемента дипольного перехода между двумя (штрих и два штриха) уровнями энергии основного электронного состояния (ИК спектр) получим при описанном выборе базисных функций:

$$\langle \mu \rangle' '' = \langle \mu_{\text{e}} + \mu_{\text{n}} \rangle' '' = \sum_v c'_v c''_v \overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_v + \sum_{\substack{v,l \\ v \neq l}} c'_v c''_l s_{\text{ev}}^l \langle \mu_{\text{n}} \rangle_v^l. \quad (5)$$

Здесь $c'_v c''_v$ и c''_l — элементы в ЛК базисных функций основного состояния для комбинируемых (штрих и два штриха) состояний; индексы v и l относятся к разным совокупностям колебательных функций: $\psi_{\text{n}}(0)$; $\psi_{\text{n}}(1)$; $\psi_{\text{n}}(2)$ и т.д. В электронных сомножителях $\Psi_{\text{e}}(j,v)$ меняются только индексы $v(l)$, т.е. имеем последовательность $\psi_{\text{e}}(0,0)$; $\psi_{\text{e}}(0,1)$; $\psi_{\text{e}}(0,2)$ и т.д.

Представим теперь $\langle \mu_{\text{e}} \rangle_i = \langle v | \mu_{\text{e}} | v \rangle$ в виде

$$\overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_v = \left(\overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_v - \overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_0 \right) + \overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_0 = \Delta \overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_v + \overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_0.$$

Тогда в выражении (5) выделится сумма $\sum_v c'_v c''_v \overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_0 = 0$ в силу ортогональности собственных векторов для блока энергетической матрицы.

Окончательно получим

$$\langle \mu \rangle' '' = \sum_{v \neq 0} c'_v c''_v \Delta \overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_v + \sum_{\substack{v,l \\ v \neq l}} c'_v c''_l s_{\text{ev}}^l \langle \mu_{\text{n}} \rangle_v^l. \quad (6)$$

Символ s_{ev}^l означает интеграл перекрытия $s_{\text{ev}}^l = \int \Psi_{\text{e}}^{(0,v)} \Psi_{\text{e}}^{(0,l)} dr \neq 0$. Функции $\Psi_{\text{e}}^{(0,v)}$ и $\Psi_{\text{e}}^{(0,l)}$ (это уже отмечалось выше) соответствуют гамильтонианам вида (4) с разными наборами колебательных квантовых чисел и поэтому не ортогональны.

В (6) получается слагаемое, содержащее приращения электронной составляющей дипольного момента молекулы. Просматривается аналогия с обычным подходом, где производная $\left(\frac{\partial \mu_{\text{e}}}{\partial Q_k} \right)_0$ появляется из-за вводимой зависимости Ψ_{e} от ядерных координат. Надо, однако, иметь в виду, что получить значение $\Delta \overline{\langle \mu_{\text{e}} \rangle}_v$ разложением в ряд $\langle \mu_{\text{e}} \rangle$ по координатам Q нельзя из-за

дискретности $\langle \mu_e \rangle$. Можно считать, что $\Delta \langle \mu_e \rangle_v \approx \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial Q} \right)_0 Q$ и ввести соответствующее модельное представление. В результате получаются обычные выражения матричных элементов для ИК оптических переходов.

Квазидиагональный блок в общей матрице H можно сформировать и для группы состояний, в которых функции $\psi_e = \psi_e(j, v)$. Нетрудно заключить, что "лестницы" уровней, которые условно можно отнести к одному электронному состоянию с одним индексом j , при разных j будут различными.

Мы не будем выписывать формулы для матричных элементов оптических переходов между уровнями разных электронных состояний. Это сделать несложно, учитывая форму соответствующих ЛК. Укажем лишь, что в соответствующих выражениях сразу появятся как матричные элементы типа $\langle 10 | \mu_e | 00 \rangle$, $\langle 11 | \mu_e | 01 \rangle$ и др., так и элементы, содержащие слагаемое μ_n . Обнаруживается аналогия с приближением Герцберга—Теллера в обычной теории электронно-колебательных спектров.

Отметим еще один важный момент. Если ввести недиагональные матричные элементы, отвечающие взаимодействиям между уровнями энергии для "электронных" блоков (субматриц), то вне зависимости от знаков таких элементов в результате взаимодействия верхних уровней для блока основного состояния с нижними первого возбужденного значения энергий возбужденных состояний основного электронного будут уменьшаться, и уменьшатся разности энергий таких уровней (эффект сгущения уровней). Для уровней энергии первого электронно-возбужденного такой эффект будет наблюдаться для нижних уровней. В обычной теории первое воспринимается как влияние ангармонизма и учитывается моделью движения ядер в "ангармонической" яме, а второе — с помощью "уширения" соответствующей ямы. На это уже обращалось внимание в [18]. При обычном подходе как то, так и другое требует решения отдельных задач. В развиваемом в настоящей статье методе все сказанное получается автоматически.

Обратимся теперь к вычислению недиагональных матричных элементов. Для этого вернемся к гамильтониану (4), но учтем, что слагаемое $\left[V_{en}(\mathbf{r}, 0) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial^2 V_{ne}(\mathbf{r})}{\partial Q_k^2} \right)_0 \langle v | Q_k^2 | v \rangle \right]$ получено путем разложения в ряд по Q_k интеграла $\int \Psi_n^2(Q) V_{ne}(\mathbf{r}, Q) dQ$. Выражение $E_{ne}^{(j,v)} = E_e^{(j,v)} + E_n^{(v)}$ отвечает диагональному элементу матрицы H для оператора

$$\hat{H}_{ne}(\mathbf{r}, Q) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{en}(\mathbf{r}, 0) + \sum_k \left(\frac{\partial V_{en}(\mathbf{r})}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k, k' \\ k \neq k'}} \left(\frac{\partial^2 V_{en}(\mathbf{r})}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right)_0 Q_k Q_{k'} + \hat{T}_n(Q) + W(Q).$$

Отсюда сразу следует, что недиагональный элемент при использованном базисе $(\Psi_{ne}^{(j,v)} \Psi_n^{(v)})$ должен иметь простой вид

$$h_{jv,v}^{ml,l} = \sum_k \left\langle ml \left| \left(\frac{\partial V_{en}(\mathbf{r})}{\partial Q} \right)_0 \right| jv \right\rangle \langle v | Q_k | l \rangle.$$

Здесь индекс $m \neq j$ относится к электронной задаче и индекс $l \neq v$ определяет набор колебательных квантовых чисел. Матрица H получается симметричной. Тем самым поставленная задача решена полностью. Очень важно, что параметрами, влияющими на положения всех уровней энергии и на матричные элементы оптических переходов, являются лишь характеристики ограничивающей движения ядер потенциальной ямы. Это дает возможность ставить и решать обратные спектральные задачи. Сохранение целого ряда свойств структурных элементов в сложных молекулах позволяет ожидать, что многие входные параметры будут обладать свойством переносимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем итог. Предложен метод решения квантовой задачи о спектре многоатомной молекулы, в котором с самого начала вводится условие о движении ядер в "яме", отвечающей выбранной геометрической структуре молекулы. Введена новая форма общего электронно-колебательного гамильтониана. Указан способ построения энергетической (гамильтоновой) матрицы. Показано, что спектральные закономерности, обычно учитываемые с помощью задания своих "ям" для электронно-колебательных спектров и ангармонических потенциалов, получаются с помощью предложенного алгоритма автоматически. Вся задача формулируется как последовательная квантовая (дискретность волновых функций) и не требует представления о непрерывной зависимости электронной волновой функции от нормальных координат (полуклассическое приближение). Алгоритм прост в вычислительном отношении.

Все рассуждения приводят к выводу, что общая постановка квантовой задачи для молекул возможна только при сочетании матричного и дифференциального подходов, которые находятся во взаимодополняющих соотношениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. // Журн. прикл. 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. Feinman R.P. // Phys. Rev. – 1939. – 56. – P. 340.
5. Бор Н. Избранные научные труды. – Т. 2. – М.: Наука, 1971.
6. Жислин Г.М. // Тр. Моск. матем. общества. – 1960. – 9.
7. Жислин Г.М. // Теор. мат. физ. – 1971. – 7, № 3. – С. 332.
8. Антонец М.А., Жислин Г.М., Шерешевский П.А. // Теор. мат. физ. – 1973. – 16, № 2. – С. 235.
9. Вугальтер С.А., Жислин Г.М. // Теор. мат. физ. – 1983. – 55, № 1. – С. 66.
10. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 4. – С. 631.
11. Эляшберг М.Е., Грибов Л.А., Серов В.В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. – М.: Наука, 1980.
12. Эляшберг М.Е. // Успехи химии. – 1999. – 68, № 7. – С. 577.
13. Пикок Т. Электронные свойства ароматических и гетероароматических молекул. – М.: Мир, 1969.
14. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельшиевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – Изд. 2. – М.: Физматлит, 1972.
15. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: Книж. дом "ЛИБРОКОМ", 2009.
16. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. // Журн. структур. химии. – 2011. – 52, № 5. – С. 1001.
17. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. – М.: Наука, 1997.
18. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 3. – С. 379.