

УДК 543.539.1:541

**НОВАЯ ФОРМА ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО ГАМИЛЬТониАНА  
И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ**

© 2010 Л.А. Грибов\*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 3 июня 2009 г.*

Предложена новая форма гамильтониана, в котором с самого начала вводятся дополнительные условия о локализации движений ядер в области, отвечающей структурному изомеру. В гамильтониане для задачи о состояниях электронов появляется потенциал, учитывающий действие "размазанного" положительного заряда.

**Ключевые слова:** многоатомная молекула, разделение движений, усредненный потенциал, дополнительные ограничения.

**ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ**

Гамильтониан, включающий только фундаментальные парные кулоновские взаимодействия между частицами, для многоатомной молекулы имеет вид

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

Обозначения понятны. Вопрос о решении уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) в самом общем виде рассмотрен Жислиным [1–3]. Им показано, что описываемая гамильтонианом (1) система положительных и отрицательных частиц может находиться в стационарных состояниях. Эта стационарность (см. [4]) обеспечивается тем, что при любом отклонении относительного расположения ядер от некоторого начального электронная оболочка перестраивается таким образом, что возникают силы, возвращающие ядра к положению равновесия. Молекула, поэтому, существует как находящаяся в динамическом равновесии система. В ней всегда присутствуют колебания около фиксированных точек в пространстве относительных координат ядер. Поэтому точно разделить движения электронов и ядер в принципе нельзя, так как это не соответствует самому изучаемому объекту. Экспериментально состояниям равновесия отвечают так называемые структурно-изомерные формы. Для системы  $C_6H_6$  это, например, бензол, призмат, бициклопропил и др. Всего же около 100 возможных достаточно устойчивых форм. Обычно считают, что это разные молекулы одного и того же атомного состава. Экспериментальные факты сравнительно легкого перехода одной изомерной формы в другую (метилацетилен и аллен, например) указывают на то, что правильнее связывать изомерные структуры со стационарными состояниями одной и той же находящейся в ограниченном замкнутом пространстве совокупности атомов. Это вполне согласуется с выводами Жислина.

Ясно, что искать эти формы (для 30–40 атомных молекул их число составляет десятки миллионов), решая уравнение Шредингера с гамильтонианом (1), бессмысленно. Задача, следовательно, недоопределена. Практика показывает, что приемлемое решение можно найти, если с самого начала искать его для выделенной области, выбирая вполне определенную геометрию системы. Например, для совокупности  $C_6H_6$  — близкую фигуре молекулы бензола. На основе первых принципов квантовой теории априори указать такие геометрические структуры нельзя. Надо пользоваться сведениями из других областей науки. В этом состоит принципиальная ог-

---

\* E-mail: gribov@geokhi.ru

раниченность квантовой теории, которая оказывается применимой для уточнения модели, расчетов спектров и т.д., но не для решения собственно структурных задач в теории строения молекул.

Ввести дополнительные условия для доопределения задачи при использовании уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) не удастся. Проблема еще усложняется, если надо учитывать химические преобразования и оценивать вероятности переходов между структурными изомерами или реакционными формами.

Трудности снимаются, если перейти к матричному формализму и свести задачу к определению матричных элементов. Такой подход использован в общей теории молекулярных процессов, подробно изложенной в монографии [ 5 ]. Формализм Шредингера и матричный выступают в этом случае как взаимодополняющие (в смысле принципа дополнительности Н. Бора): с помощью матриц можно составить общее для всех состояний, включая и структурно-изомерные, уравнение, а с использованием гамильтониана (1) найти матричные элементы. Такая операция может быть выполнена разными способами, что и приводит к различным вариантам постановки квантовой задачи.

Оказывается, что, анализируя матричные элементы, можно не только с самого начала ввести ограничения на область поиска желаемых уравнений, но и сформировать новый гамильтониан для чисто электронной задачи.

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Будем рассуждать следующим образом. Пусть задан гамильтониан вида (1). Примем в качестве исходного условия, что совокупность атомов заведомо может существовать, например, в виде определенного структурного изомера. Это можно учесть, полагая, что движения атомов ограничиваются ямой с центром, отвечающим относительному расположению ядер изомерной формы с потенциалом простейшего вида

$$W(Q) = \frac{1}{2} \tilde{Q} \Lambda Q.$$

Здесь  $Q$  — матрица-столбец нормальных координат;  $\Lambda$  — диагональная матрица квадратов частот нормальных колебаний. Тильда означает транспонирование. Конкретно такой потенциал можно ввести, опираясь на экспериментальные данные о геометрии молекулярной системы и частоты в ИК спектре, а затем уточнить его средствами решения обратных задач.

Ничего не изменится, если к гамильтониану (1) прибавить и отнять функцию  $W(Q)$ . Тогда можно записать  $\hat{H}_{эя} = \hat{T}_э + V_{ээ} + V_{эя} + V_{яя} - W(Q) + \hat{T}_я + W(Q)$  и выделить оператор  $\hat{H}_я(Q) = \hat{T}_я + W(Q)$ .

Для простоты считаем, что собственные функции действительны: обычный случай в теории строения молекул. Запишем матричный элемент, маркируя собственные функции оператора  $\hat{H}_я$  индексами  $i$  и  $j$ :

$$\int \Psi_я^{(i)} \hat{H}_{эя} \Psi_я^{(j)} dQ = \delta_{ij} V_{ээ} + \int \Psi_я^{(i)} V_{эя} \Psi_я^{(j)} dQ + \int \Psi_я^{(i)} V_{яя} \Psi_я^{(j)} dQ - \int \Psi_я^{(i)} W(Q) \Psi_я^{(j)} dQ + \delta_{ij} E_я^{(i)}. \quad (2)$$

Здесь  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера. Сразу видно, что можно выделить отвечающий электронным движениям потенциал

$$V_э^{(i)} = V_{ээ} + \int \Psi_я^{(i)2} V_{эя} dQ. \quad (3)$$

Такой оператор отличается от обычно употребляемого наличием слагаемого в форме интеграла. Это слагаемое имеет простой смысл энергии движения электронов не в поле точечных кулоновских центров (ядер), а в поле распределенного положительного заряда.

Решение задачи о состоянии электронов возможно и при такой форме потенциала электрон-ядерного взаимодействия. На это было обращено внимание в монографии [ 6 ]. Конкретизируем задачу и разложим зависящий от декартовых координат ядер оператор  $V_{эя}$  в ряд по нормальным координатам  $Q$  оператора  $\hat{T}_я$  в окрестности точки, отвечающей геометрии молекулы, принятой за равновесную.

Ограничимся квадратичным слагаемым. Тогда

$$\begin{aligned} V_{\text{я}}(\mathbf{R}) &= V_{\text{я}}(0) + \left( \frac{\partial V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}} \right)_0 \mathbf{R} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{R}} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}^2} \right)_0 \mathbf{R} = \\ &= V_{\text{я}}(0) + \left( \frac{\partial V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}} \right)_0 E \tilde{\mathbf{B}} L_p Q + \frac{1}{2} \tilde{Q} \tilde{L}_p \mathbf{B} E \left( \frac{\partial^2 V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}^2} \right)_0 E \tilde{\mathbf{B}} L_p Q. \end{aligned} \quad (4)$$

В (4) символом  $V_{\text{я}}(0)$  обозначен обычный потенциал притяжения всех электронов к неподвижным ядрам, расположенным в точке минимума выбранной ямы  $W(Q) = \frac{1}{2} \tilde{Q} \Lambda Q$ ; символы

$\left( \frac{\partial V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}} \right)_0$  и  $\left( \frac{\partial^2 V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}^2} \right)_0$  обозначают матрицу-строку первых производных от функции  $V_{\text{я}}$  по декартовым координатам ядер и квадратную симметричную матрицу вторых производных от функции  $V_{\text{я}}$ . Производные  $\left( \frac{\partial V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}} \right)_0$  и  $\left( \frac{\partial^2 V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}^2} \right)_0$  легко вычисляются и приводят к потенциалам,

содержащим слагаемые вида

$$z_\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha 0}|^{-3} \quad \text{и} \quad z_\alpha (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha 0}) |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha 0}|^{-3}.$$

Здесь  $z_\alpha$  — заряд ядра с индексом  $\alpha$ ;  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го электрона. Возникает сингулярность, которую можно устранить, аппроксимируя получающиеся слагаемые суммами гауссовых экспонент.

В (4) учтено, что при разложении появляются отклонения координат ядер от начальных и что в этом случае такие отклонения описываются уравнением

$$\mathbf{R} = E \tilde{\mathbf{B}} L_p Q.$$

В произведении  $E \tilde{\mathbf{B}} L_p Q$  матрица  $E$  — диагональная и содержит безразмерные обратные массы атомов;  $\mathbf{B}$  — матрица перехода от декартовых координат атомов в лабораторной системе к внутренним естественным координатам  $q (q = \mathbf{B}\mathbf{R})$ ;  $L_p$  — матрица перехода от импульсов сопряженных нормальным координатам к импульсам, отвечающим естественным координатам ( $p = L_p P$ );  $Q$  — столбец нормальных координат (см. [7, 8]). В дальнейшем будем пользоваться обозначением  $\left( \frac{\partial V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}} \right) E \tilde{\mathbf{B}} L_p = \left( \frac{\partial V_{\text{я}}}{\partial Q} \right)$  и, соответственно,  $\tilde{L}_p \mathbf{B} E \left( \frac{\partial^2 V_{\text{я}}}{\partial \mathbf{R}^2} \right)_0 E \tilde{\mathbf{B}} L_p = \left( \frac{\partial^2 V_{\text{я}}}{\partial Q^2} \right)_0$ .

Аналогично поступим со слагаемым  $V_{\text{яя}}$ .

В результате выражение (2) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \int \Psi_{\text{я}}^{(i)} \hat{H}_{\text{я}} \Psi_{\text{я}}^{(j)} dQ &= \delta_{ij} [V_{\text{яя}} + V_{\text{я}}(0)] + \left( \frac{\partial V_{\text{я}}}{\partial Q} \right)_0 \langle i | Q | j \rangle + \frac{1}{2} \left\langle i \left| \tilde{Q} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{я}}}{\partial Q^2} \right)_0 Q \right| j \right\rangle + \\ &+ \delta_{ij} V_{\text{яя}}(0) + \left( \frac{\partial V_{\text{яя}}}{\partial Q} \right)_0 \langle i | Q | j \rangle + \frac{1}{2} \left\langle i \left| \tilde{Q} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{яя}}}{\partial Q^2} \right)_0 Q \right| j \right\rangle - \frac{1}{2} \delta_{ij} \langle i | \tilde{Q} \Lambda Q | j \rangle + \delta_{ij} E_{\text{я}}^{(i)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для  $i = j$  получим

$$\begin{aligned} \int \Psi_{\text{я}}^{(i)} \hat{H}_{\text{я}} \Psi_{\text{я}}^{(i)} dQ &= V_{\text{яя}} + V_{\text{я}}(0) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{я}}}{\partial Q^2} \right)_0 \langle i | Q^2 | i \rangle + V_{\text{яя}}(0) + \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{яя}}}{\partial Q^2} \right)_0 \langle i | Q^2 | i \rangle - \frac{1}{2} \tilde{\lambda} \langle i | Q^2 | i \rangle + E_{\text{я}}^{(i)}. \end{aligned} \quad (6)$$

В матрицах  $\left(\frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q^2}\right)_0$  и  $\left(\frac{\partial^2 V_{\text{яя}}}{\partial Q^2}\right)_0$  сохранятся только диагональные элементы. Символ  $\langle i|Q^2|i\rangle$

означает матрицу-столбец. Сумма  $\sum = V_{\text{эя}}(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q^2}\right)_0 \langle i|Q^2|i\rangle - \frac{1}{2} \tilde{\lambda} \langle i|Q^2|i\rangle$  есть число.

Если его ввести в оператор, то собственные функции не изменятся, а собственные числа просто будут содержать аддитивную добавку. Это позволяет при выборе гамильтониана для электронно-ядерных состояний просто пренебречь этой суммой.

В результате на основании (6) можно ввести зависящий только от электронных координат оператор

$$\hat{H}_3^{(i)} = \hat{T}_3 + V_{\text{эя}} + V_{\text{эя}}(0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q^2}\right)_0 \langle i|Q^2|i\rangle. \quad (7)$$

Для определенности индекс  $i$  примем соответствующим нулевым колебаниям. Тогда гамильтониан в уравнении Шредингера, отвечающем задаче с априори введенным ограничением на движения ядер, приобретает форму:

$$\hat{H}_{\text{эя}} = \hat{H}_3^{(0)} + \hat{H}_{\text{я}}. \quad (8)$$

Переменные (координаты электронов и ядер) в таком гамильтониане разделяются точно, и собственные функции являются соответствующими произведениями. Конечно, можно выбрать другой набор колебательных квантовых чисел (индекс  $i$ ). Получим другой гамильтониан, но той же формы.

Гамильтониан (7) для электронной задачи является существенно более общим, чем общепринятый, в котором отсутствует дополнительное слагаемое

$$\left(\frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q^2}\right)_0 \langle i|Q^2|i\rangle.$$

Обратим внимание на то, что мы нигде не воспользовались условием малости отношения массы электрона к массе ядра, т.е. обычным условием Борна—Оппенгеймера [9] и адиабатическим приближением.

Решение электронно-ядерной задачи с помощью уравнения Шредингера с гамильтонианом (7) приведет к уровням энергии и волновым функциям, отвечающим для электронно-колебательных оптических переходов приближению Франка—Кондона. Кроме того, не получится наблюдающееся в эксперименте распределение частот и интенсивностей для колебательной структуры электронной полосы. В уравнениях с разделяющимися переменными этот недостаток будет сохраняться всегда. Можно, конечно, для каждого электронно-возбужденного состояния вводить свою "яму", что требует отказа от описания спектра молекулы с помощью одного уравнения.

Более естественным является путь построения единой энергетической матрицы с ненулевыми недиагональными элементами.

Вернемся к уравнению с гамильтонианом (1). При  $i \neq j$  (см. (5)) зависящие от нормальных координат матричные элементы будут иметь значения, отвечающие правилам отбора для координаты в задаче о гармоническом осцилляторе. В результате могут сохраниться слагаемые, содержащие  $\langle i|Q|j\rangle$ , но исчезнуть слагаемые с  $\langle i|Q^2|j\rangle$  и  $E_{\text{я}}^{(i)}$ . Составим матричный элемент, ограничившись линейными членами разложения:

$$\begin{aligned} & \int \Psi_3^{(k)} \left( \int \Psi_{\text{я}}^{(i)} \hat{H}_{\text{эя}} \Psi_{\text{я}}^{(j)} dQ \right) \Psi_3^{(n)} dr = \\ & = \delta_{kn} \delta_{ij} (E_3^{(k)} + E_{\text{я}}^{(j)}) + \left\langle k \left| \left(\frac{\partial V_{\text{эя}}}{\partial Q}\right)_0 \right| n \right\rangle \langle i|Q|j\rangle + \delta_{kn} \left(\frac{\partial V_{\text{эя}}}{\partial Q}\right)_0 \langle i|Q|j\rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

Можно считать, что  $\psi_3^{(k)}$  и  $E_3^{(k)}$  есть решения задачи об электронах с оператором (7) при  $i = 0$ . Выражение (9) позволяет легко вычислить матричные элементы для энергетической матрицы, отвечающей одной молекуле, для любых сочетаний индексов  $k, n, i$  и  $j$ .

Энергетическая матрица будет симметричной, так как при  $k \neq n, i = j$  и при  $k = n, i \neq j$  исчезают слагаемые  $E_3^{(k)}$  и  $E_3^{(i)}$ , а все остальные слагаемые инвариантны относительно перестановки индексов.

При диагонализации энергетической матрицы образующиеся диагональные элементы будут содержать поправки, зависящие от матричных элементов нормальных координат. Получающиеся собственные функции будут иметь вид линейной комбинации

$$\psi_{\text{эя}}^{(k,i)} = \sum_{k,i} c_i^{(k)} \psi_3^{(k)} \psi_{\text{я}}^{(i)}.$$

При конкретных расчетах целесообразно воспользоваться приближенным выражением для собственных чисел симметричной матрицы  $A$  порядка  $N$  с элементами  $a_{ij}$

$$\lambda_i = a_{ii} + \sum_{j \neq i}^N a_{ij} \operatorname{tg} \left[ \frac{1}{2} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left( \frac{2a_{ij}}{a_{ii} - a_{jj}} \right) \right].$$

Это отвечает одному проходу вдоль строки в методе вращений Якоби. В работе [10] показано, что эта формула дает лучшие результаты, чем 2-й порядок теории возмущений Рэлея—Шредингера. При наличии вырождения ( $a_{ii} \approx a_{jj}$ )

$$\lambda_i = a_{ii} + \sum_{j \neq i}^N a_{ij}.$$

Выше была рассмотрена задача об одной структурно-изомерной форме существования системы с заданным числом электронов и ядер. Вопрос о многих изомерных формах детально рассмотрен в монографии [5], к которой и отсылаем читателей.

## ВЫВОДЫ

Предложена такая постановка квантовых задач для молекулярных систем, в которой, в отличие от традиционной, первичной является задача о колебаниях атомов в "ямах", отвечающих структурным изомерам. Вводится гамильтониан молекулы, в котором с самого начала учитывается локализация движений ядер в заданной области существования структурной изомерной формы и явно присутствуют слагаемые, связанные с взаимодействием электронов с "размазанным" положительным зарядом. При этом непосредственно решается неадиабатическая проблема.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жислин Г.М. // Тр. Моск. матем. об-ва. – 1960. – № 9. – С. 81.
2. Жислин Г.М. // Теор. и матем. физика. – 1971. – № 7. – С. 332.
3. Антонец М.А., Жислин Г.М., Шерешевский П.А. // Там же. – 1973. – № 16. – С. 235.
4. Feinman R.P. // Phys. Rev. – 1939. – **56**. – P. 340.
5. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига/URSS, 2006.
6. Новосадов Б.К. Методы решения уравнений квантовой химии. Основы теории молекулярных орбиталей. – М.: Наука, 1988.
7. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – Изд. 2. – М.: Наука, 1972.
8. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: Изд-во ЛКИ/URSS, 2008.
9. Born M., Oppenheimer R. // Ann. Phys. – 1927. – **84**. – P. 457.
10. Gribov L.A., Novosadov B.K., Nikitin O.Yu., Raitblat L.T. // J. Mol. Struct. – 1989. – **188**. – P. 175.