

ПРОСТАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. А. Грибов

УДК 544.15+544.174

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской АН,
119991, Москва, ул. Косыгина, 19, Россия; e-mail: l_gribov@mail.ru

(Поступила 22 июня 2018)

Предложена очень простая по логике и удобная для программирования математическая модель для описания и исследования оптических спектров многоатомных молекул в диапазоне от ИК до УФ, включая ридберговскую область, с помощью компьютерного экспериментирования. При заданной геометрии молекулы варьируемыми параметрами являются только элементы матриц силовых постоянных для основного и электронно-возбужденных состояний и глубины ям. Функции для электронов задаются наборами главных квантовых чисел для радиальных составляющих в водородоподобном атоме. Модель позволяет решать как прямые, так и обратные задачи.

Ключевые слова: квантовая теория спектров молекул, гауссов потенциал, численные решения.

A very simple by logic and convenient to program mathematical model for describing and investigating by computer simulation the optical spectra of polyatomic molecules in the range from IR to UV including the region of Rydberg states is proposed. For a given geometry of the molecule, only the elements of the force constant matrices for the ground and electronically excited states, as well as the depth of the wells are the variable parameters. Functions for electrons are given by sets of principal quantum numbers for the radial components in a hydrogen-like atom. The model allows solving both direct and inverse problems.

Keywords: quantum theory of molecular spectra, Gaussian potential, numerical solutions.

Постановка задачи. Как известно, весь опыт применения базовых физических положений для выбора оптимальных характеристик при создании объектов с желаемыми свойствами базируется на так называемом математическом моделировании. Основными требованиями к математическим моделям являются, во-первых, возможность решения прямых задач, т. е. получения в качестве выходных данных характеристик, аналогичных результатам натуральных экспериментов, во-вторых, возможность решения так называемых обратных задач. Это позволяет сделать заключение о внутренних характеристиках объекта, не наблюдаемых непосредственно. Последнее требование выполняется, если в модели используются наглядные и физически обоснованные параметры, малые изменения которых однозначно приводят к малому изменению выходных данных.

Теория молекулярных спектров многоатомных молекул начала разрабатываться на самых первых этапах создания квантовой теории строения и свойств молекул. Приведем важное соображение Н. Бора, высказанное при обсуждении принципа дополнительности: “Мы должны быть вообще готовы к тому, что всестороннее освещение одного и того же предмета может потребовать различных точек зрения, препятствующих однозначному описанию” [1].

Сейчас хорошо освоена область низких энергий, в частности расчеты ИК и КР спектров. Значительно хуже обстоит дело с электронно-возбужденными состояниями, даже не очень высоковозбужденными. Получившие широкое распространение *ab initio* подходы не очень успешно работают при решении задач о колебательной структуре электронных спектров. Проблема прежде всего в выборе

A SIMPLE MATHEMATICAL MODEL OF OPTICAL SPECTRA OF POLYATOMIC MOLECULES

L. A. Gribov (V. I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 19 Kosygin Str., Moscow, 119991, Russia; e-mail: l_gribov@mail.ru)

базиса. Теорию колебаний атомов большой амплитуды также нельзя считать завершённой, хотя определенный прогресс имеется [2]. Именно поиск моделей — центральная проблема современной теории молекулярных спектров. Настоящая статья является попыткой ее решить.

Общая часть. Молекула как объект, во-первых, устойчива, во-вторых, имеет определенную область локализации в пространстве. Эта область может быть точно охарактеризована геометрически, если задать расстояния между атомами, углы между прямыми, проведенными от данного атома к двум другим, и т. д. Такая характеристика инвариантна относительно перемещения объекта в пространстве и поворотов как целого. Геометрическая структура не является жесткой, но ее атомы движутся около положений равновесия. Если эти движения не очень сильные и определенная геометрия сохраняется, то можно считать, что процесс происходит в потенциальной яме.

При очень сильном возбуждении трудно приписать объекту определенную геометрию, но если молекула еще не распалась, можно считать, что она занимает ограниченную область пространства, т. е. находится в потенциальном ящике. Такие рассуждения приводят к выводу, что общий потенциал (далее пользуемся этим термином) целесообразно выбрать в форме ящика с дном, в определенном месте которого располагается яма (рис. 1). Задачи с таким потенциалом не решаются аналитически, но легко решаются численно, в частности, с помощью программ, входящих в пакет Chebfun [3].

На рис. 1 показаны получающиеся уровни энергии и волновые функции. Видна группа очень близко расположенных уровней (стохастические состояния) и дискретные уровни в яме.

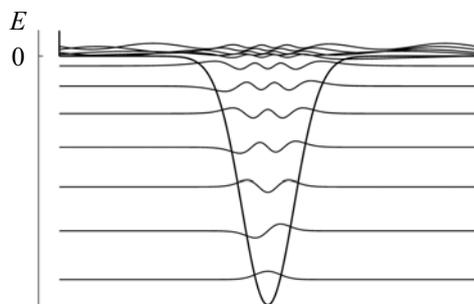


Рис. 1. Потенциал в форме ящика с опрокинутой гауссовой функцией в центре дна ящика; видны близкие уровни энергии, отвечающие области ящика, и дискретные уровни, а также волновые функции “гармонической” формы внутри гауссовой ямы

Введенный потенциал пригоден для описания состояний сложной системы от равновесного до почти распада. При этом учитывается, что если яма узка и неглубока, то дискретные уровни в ней вообще не образуются и между уровнями стохастических состояний и дискретными существует энергетическая щель. Яма не должна иметь вертикальных стенок, а должна непрерывно переходить в плоскость дна ящика.

Воспользуемся потенциалом для ямы в виде опрокинутой гауссовой кривой [4, 5]. Учтем, что основную долю в общую энергию молекулы вносит энергия электронно-ядерного взаимодействия. Примем глубину ямы D равной этой энергии. Для ее определения воспользуемся гамильтонианом вида [6, 7]

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n (m^{-1} + M_n^{-1}) \frac{\partial^2}{\partial s_n^2} - \sum_n \frac{Z_n}{s_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{n \neq k} \frac{\partial}{\partial s_n} \cos(k, n) \frac{\partial}{\partial s_k} = \hat{H}' + \Delta \hat{H}.$$

Здесь s_n — расстояние от электрона массой m до n -го атома массой M_n ; $\cos(k, n)$ — косинус угла между отрезками, проведенными от электрона к паре ядер; Z_n — заряд ядра. Оператор \hat{H}' содержит два первых слагаемых в \hat{H} . Усреднив оператор \hat{H} по собственным функциям φ_n оператора \hat{H}' , получим

$$\bar{\hat{H}} = \sum_n E_n + \Delta E,$$

где E_n — радиальная энергия притяжения электрона к n -му ядру,

$$\Delta E = \sum_{n,k} \int \Phi \frac{\partial}{\partial s_n} \left(\frac{s_n^2 + s_k^2 - 2S_{kn}^2}{s_n^2 s_k^2} \right) \frac{\partial}{\partial s_k} \Phi ds,$$

$\Phi = \prod_n \varphi_n$, интегрирование ведется по всем переменным s_n ; S_{kn} — расстояние между атомами с номерами k и n , которые считаются неподвижными.

Как уже указывалось, примем глубину гауссовой ямы $D = \bar{H}$. Чтобы полностью определить потенциал, считаем, что показатель экспоненты равен $\sum_{i,j} u_{ij} q_i q_j$ и просто совпадает с потенциалом для гармонических колебаний атомов в естественных координатах q_i изменений длин связей, валентных углов и др. по сравнению с равновесными значениями.

Решаем задачу о колебаниях атомов в молекуле с гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial q_i} \tau_{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} - D \exp\left(-\sum_{i,j} u_{ij} q_i q_j\right).$$

Считаем, что компоненты $\tau_{ij} = \text{const}$ и отвечают гармоническому приближению. Сохранить условие $\tau_{ij} = \text{const}$ и правило вычислений этих элементов можно и в случае, когда колебания не малы по амплитуде. Координаты q вводятся как проекции изменений длин связей и др. на неподвижные орты \mathbf{e}_i и единичные векторы \mathbf{f}_{ij} (см. [8, 9]). Каждое из слагаемых содержит квадратичные формы. Они одновременно приводятся к диагональному виду, причем первая — к единичному. Такая операция аналогична операции о переходе к нормальным координатам Q_i в обычной задаче о малых колебаниях молекул. Получим

$$\hat{H}_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_l \frac{\partial}{\partial Q_l^2} - D \exp\left(-\sum_l \lambda_l Q_l^2\right),$$

однако переменные не разделяются. Выделим вспомогательные гамильтонианы, зависящие от одной переменной:

$$\hat{H}_{\text{vib}}^{(l)} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_l^2} - D \exp(-\lambda_l Q_l^2).$$

Уровни энергии и волновые функции χ_l рассчитываются точно с помощью программы Chebfun [3]. То, что в результате функции не представляются в аналитическом виде, не имеет значения при последующих вычислениях, при которых всегда используются представления непрерывных кривых наборами дискретных значений.

Примем произведения $\prod_l \chi_l$ функций для всех l в качестве базисных и составим энергетическую матрицу H , отвечающую оператору \hat{H}_{vib} . Все матричные элементы легко вычисляются. Отметим, что базисные функции отвечают условиям полноты. Найденные в результате диагонализации с построенной таким образом энергетической матрицей уровни энергии и волновые функции нельзя считать чисто колебательными, хотя задача и ставится как задача о состояниях ядер. Положения уровней и соответствующие функции будут зависеть от глубины ямы, а она полностью определяется при отдельном решении задачи о состояниях электронов. Уровни энергии для этой задачи отвечают заданным наборам главных квантовых чисел.

Оператор электронной задачи является слагаемым в общем электронно-колебательном операторе [6]. Поэтому собственные функции для уровней энергии, получающиеся в результате решения с гауссовыми потенциалами, должны иметь вид произведений электронной функции на колебательную. Учитывая это, можно считать, что собственные функции, полученные при решении задач с разными глубинами ям, обладают свойствами ортогональности и их можно относить к набору одного общего гамильтониана. Уровни эти располагаются вниз от общего начала, отвечающего минимальной энергии состояния системы в ящике.

Будем выбирать свои “ямные” потенциалы для различных электронных состояний. Общую картину электронно-колебательных уровней получим наложением друг на друга систем уровней энергии в ямах. Они отсчитываются от одного и того же начала — наименьшей энергии стохастического состояния в потенциальном ящике.

При обычном подходе общая задача об электронно-колебательных уровнях энергии также решается с помощью ряда задач для отдельных электронных состояний. Другое дело, что форма потенциальной поверхности никак не конкретизируется. Обратим внимание еще раз на то, что волновые функции потенциалов-ям имеют вблизи минимума тот же вид, что и функции для обычной гармонической задачи (см. рис. 2, а).

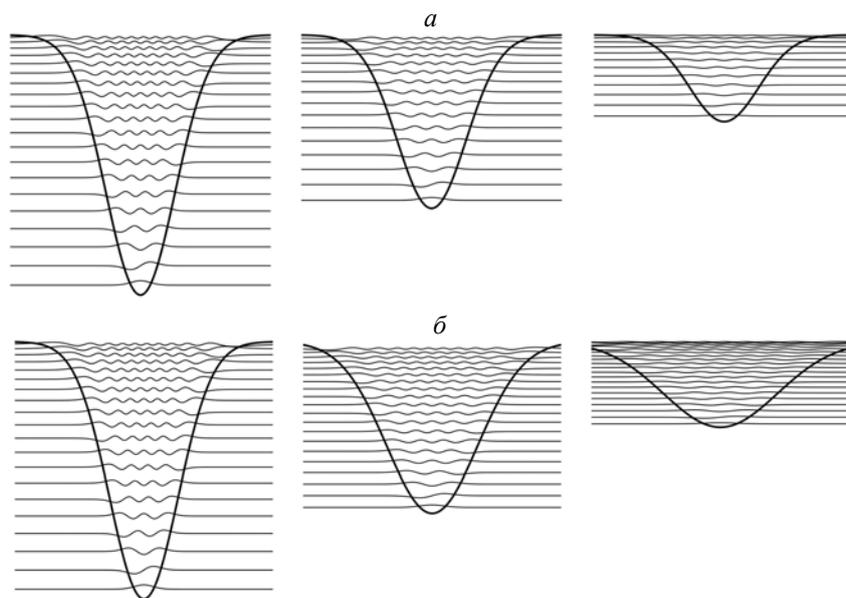


Рис. 2. Уровни энергии и волновые функции внутри гауссовых ям, полученные при решении одномерной задачи с потенциалом $V(Q) = -D \exp(-\lambda Q^2)$: *a* — слева направо уменьшается глубина ям D , но сохраняется значение λ ; *б* — слева направо уменьшается глубина ям D и увеличивается полуширина λ

Однако необходимо иметь в виду, что обычная гармоническая задача — фактически задача о состояниях системы в ящике с бесконечно высокими стенками. Это приводит к тому, что энергии получаются положительными и их просто прибавляют к электронным. Между тем энергии стационарных состояний должны быть отрицательными. Это автоматически получается при решении задачи с гауссовыми потенциалами.

Еще один важный момент. Из общих физических соображений ясно, что постепенное возбуждение молекулы (подъем вверх по лестнице уровней) должно делать молекулу менее устойчивой (амплитуды колебаний ядер увеличиваются), уровни энергии должны сближаться. Это легко передается с помощью описываемой модели. На рис. 2 показаны уровни энергии и волновые функции для разных электронных состояний: ямы имеют разную глубину. На рис. 2, *a* показан результат, когда показатели экспонент не меняются. Чем меньше глубина ямы, тем ближе друг к другу расположены колебательные уровни энергии.

Если принять, что изменяются и силовые постоянные (уменьшаются) при переходе с нижних электронных состояний на более высокие, то картина становится еще более ясной (см. рис. 2, *б*). Уровни сильно сближаются друг с другом. Это ведет к увеличению вероятностей химических реакций с участием возбужденных состояний, что и наблюдается в экспериментах.

Результат модельного расчета для трех электронных состояний показан на рис. 3. Как и должно быть, дискретность (квантованность) наблюдается для нижних энергетических состояний. При возбуждении уровни энергии сближаются и перекрываются. Появляется энергетическая зона, нижнюю границу которой можно определить расчетным путем. Модель учитывает важнейший результат: число уровней в яме зависит от ее глубины и формы. Насколько известно автору, раньше в теории спектров это не принималось во внимание. На рис. 3 число уровней в самой глубокой яме 20, во второй 16, в верхней 12.

Для того чтобы математическая модель была пригодной для компьютерного эксперимента необходимо, чтобы вариация параметров модели около некоторых выбранных точек отсчета приводила к однозначно связанному с ней изменению выходных данных. В данном случае для каждого m -го электронного состояния вводятся параметры $D_m = \tilde{H}^{(m)} = \sum_n E_n^{(m)} + \Delta E^{(m)}$. Суммы $\sum_n E_n^{(m)}$ (как и геометрия молекулы) задаются изначально при постановке задачи и определяются наборами главных квантовых чисел. При компьютерном экспериментировании варьируются $\Delta E^{(m)}$ относительно началь-

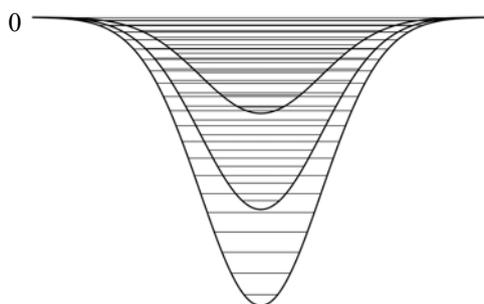


Рис. 3. Расположение уровней энергии в общей модели молекулы с рядом электронных состояний

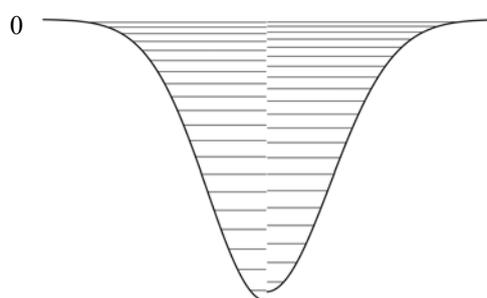


Рис. 4. Изменение расположения уровней энергии при небольшой вариации параметров потенциала (D , λ); правая “лестница” — результат решения задачи с исходными значениями параметров, левая — с измененными

ного значения $\Delta E^{(m)} = 0$. Параметры потенциальных ям u_{ij} — обычные силовые постоянные, использование которых хорошо отработано в общей теории колебаний молекул [8, 10, 11]. Ничего больше при формировании модели делать не требуется. На рис. 4 показано изменение положения уровней энергии при небольшой вариации параметров модели.

Заключение. Предложена модель, удовлетворяющая общим требованиям построения математических моделей, пригодных для инженерных решений с целью проектирования натуральных объектов с желаемыми свойствами, базирующаяся на использовании потенциальной функции для электронного состояния в форме ямы в виде “опрокинутой” многомерной гауссовой кривой. Глубина ее принимается равной энергии притяжения электронов к ядрам, а полуширина определяется по параметрам, играющим роль силовых постоянных в обычной теории колебаний.

- [1] Н. Бор. Избранные научные труды. Т. 2, Москва, Наука (1971)
- [2] Л. А. Грибов, А. П. Павлючко. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул, Москва, Наука (1998)
- [3] <http://www.chebfun.org>
- [4] Л. А. Грибов, И. В. Михайлов. Бутлеровские сообщения, **51**, № 7 (2017) 47—54
- [5] Л. А. Грибов. Журн. структ. химии, **59**, № 3 (2018) 527—529
- [6] Л. А. Грибов. Вариативность базовых положений квантовой теории молекул, Москва, Нобель Пресс (2015)
- [7] Л. А. Грибов. ХВЭ, **48**, № 4 (2014) 259—266
- [8] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, Москва, Наука (1972)
- [9] М. А. Ельяшевич, Л. А. Грибов. Докл. АН СССР, **166**, № 5 (1966) 1080—1083
- [10] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул, Москва-Ленинград, ГИТТЛ (1949)
- [11] Л. А. Грибов. Колебания молекул, Москва, Книжный дом “ЛИБРОКОМ” (2009)