

## УРАВНЕНИЕ ШРЁДИНГЕРА В ОБОБЩЕННЫХ (ЕСТЕСТВЕННЫХ) КООРДИНАТАХ ДЛЯ МОЛЕКУЛ

Л. А. Грибов

УДК 539.194

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

(Поступила 11 апреля 2019)

*Показана возможность использования упрощенного выражения для оператора кинетической энергии в обобщенных координатах при решении квантово-химических задач для больших молекул.*

**Ключевые слова:** квантовая химия, обобщенные координаты, оператор кинетической энергии.

*The possibility of using a simplified expression of the kinetic energy operator in generalized coordinates when solving quantum chemical problems for large molecules is shown.*

**Keywords:** quantum chemistry, generalized coordinates, kinetic energy operator.

Хорошо известно, что подавляющее число задач о движении в макромире ставится и решается не в декартовых координатах, а в обобщенных (криволинейных) с использованием уравнений Лагранжа. Причина понятна: с помощью обобщенных координат несравнимо проще вводить самые разнообразные потенциальные функции и учитывать особенности движений в объекте с целью достижения максимальной наглядности. Это необходимо для дальнейшего использования результата. Нет сомнения в том, что при описании микромира на основе уравнения Шрёдингера ситуация будет развиваться иначе. Такие определяющие действия, как выбор потенциала (для сокращения употребляем этот термин) и системы координат, совершаются в классической и квантовой механиках совершенно одинаково. Кроме того, если задан потенциал и выбраны координаты, то кинетические слагаемые как в уравнении Лагранжа, так и в уравнении Шрёдингера находятся без каких-либо дополнительных данных. Математическая форма кинетического слагаемого в уравнении Шрёдингера в обобщенных координатах найдена еще в начале “квантовой эры” [1]. Однако в дальнейшем этот подход не получил распространения.

Найдем преобразованный вид оператора кинетической энергии  $\hat{T}_{\text{кин}}$  в обобщенных координатах. Рассмотрим задачу о молекуле, т. е. об объекте с определенными ограничениями координат, определяемыми формой потенциальной ямы. В этом случае получаются дискретные значения собственных чисел. За пределами данной области волновые функции становятся константами и на физические характеристики объекта не влияют. Впервые математическая форма оператора  $\hat{T}_{\text{кин}}$  была получена на основе известного правила замены переменных в интеграле. Значительно позже в квантовой теории введена форма оператора импульса [2—11]. Это позволило получить простое правило построения кинетического слагаемого в уравнении Шрёдингера, опираясь на аналогию с классическим выражением для кинетической энергии  $T_{\text{кин}} = (1/2)p'Tp$ , где  $p'$  и  $p$  — строка и столбец сопряженных обобщенным координатам классических импульсов;  $T$  — квадратная симметричная положительно определенная матрица так называемых кинематических коэффициентов, она не изменяется при переходе от классики к квантовой механике и строится одинаково.

---

## THE SCHRÖDINGER EQUATION IN GENERALIZED (NATURAL) COORDINATES FOR 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)

Переход к уравнению Шрёдингера осуществляется простой заменой классических импульсов соответствующими операторами  $\hat{p}$  так, что  $\hat{T}_{\text{кин}} = (1/2)\hat{p}'T\hat{p}$ . Здесь в строке  $\hat{p}'$  содержатся операторы, сопряженные операторам  $\hat{p}$ . При переходе от декартовых координат  $r$  к обобщенным координатам  $q$  оператор импульса  $-i\hbar\partial/\partial r$  принимает вид  $-i\hbar J^{-1/2}\partial/\partial q$ , где  $J$  — якобиан преобразования координат. В результате оператор кинетической энергии после учета соотношения  $J = (\det \mathbf{B})^{-1}$  приводится к виду

$$\hat{T}_{\text{кин}} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial'}{\partial q} T \frac{\partial}{\partial q} + F.$$

Здесь  $T = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}'$ ;  $\mathbf{M}^{-1}$  — диагональная матрица обратных масс атомов;  $\mathbf{B}$  — матрица соотношения  $\dot{q} = \mathbf{B}\dot{r}$ ;  $\dot{r}$  — столбец декартовых скоростей атомов;  $F$  — функция (недифференциальный кинетический оператор).

При описании молекул наиболее удобны так называемые естественные координаты: длины связей, валентные и двугранные углы и др. Техника работы с такими координатами хорошо развита в теории колебаний молекул [12, 13], поэтому данный раздел квантовой теории молекул приобретает значение базового.

С использованием матричной символики  $F$  можно записать в виде

$$F(q) = \frac{\hbar^2}{2} \left[ f' T f - \frac{\partial'}{\partial q} (T f) \right],$$

где  $f$  — столбец с элементами

$$f_q = \frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial q} \ln(\det T) = \frac{1}{4} (\det T)^{-1} \frac{\partial}{\partial q} (\det T). \quad (1)$$

При вычислении производных от  $\det T \equiv d(q)$  применим формулу  $d'(q) = \sum_{k=1}^n d'_k(q)$ , где

$$d'_k(q) = \begin{vmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \dots & \tau_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tau'_{k1} & \tau'_{k2} & \dots & \tau'_{kn} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \tau_{n1} & \tau_{n2} & \dots & \tau_{nn} \end{vmatrix}.$$

Детерминант  $d'_k(q)$  есть детерминант матрицы  $T$ , в которой все элементы  $k$ -й строки заменены производными от них по колебательной координате  $q$ . В данном случае штрих означает производную. Выражения для  $F$  получаются, конечно, очень сложными, однако их можно получить с помощью компьютерных программ символьной математики, что в принципе позволяет записать оператор  $\hat{T}_{\text{кин}}$  в обобщенных координатах в явном формульном виде.

Приведем простой пример. Элемент матрицы  $T$  для угловой координаты  $\gamma$  в трехатомной молекуле имеет вид  $\tau_\gamma = \varepsilon_1 s_1^{-2} + \varepsilon_2 s_2^{-2} + \varepsilon_0 (s_1^{-2} + s_2^{-2} - 2s_1^{-1} s_2^{-1} \cos \gamma)$ , где  $\varepsilon_0$  — обратная масса частицы вершины угла между единичными векторами  $\mathbf{e}_{01}$  и  $\mathbf{e}_{02}$  (стороны угла);  $s_1, s_2$  — длины связей;  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  — обратные массы концевых атомов связей. Производная  $\partial \tau_\gamma / \partial s_1 = -2s_1^{-2} (\varepsilon_1 s_1^{-1} + \varepsilon_0 s_1^{-1} - \varepsilon_0 s_2^{-1} \cos \gamma)$ . Аналогично находится производная  $\partial \tau_\gamma / \partial s_2$ . Матрица  $T$  имеет вид:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_0 + \varepsilon_1 & \varepsilon_0 \cos \gamma & -\varepsilon_0 s_2^{-1} \sin \gamma \\ \varepsilon_0 \cos \gamma & \varepsilon_0 + \varepsilon_2 & -\varepsilon_0 s_1^{-1} \sin \gamma \\ -\varepsilon_0 s_2^{-1} \sin \gamma & -\varepsilon_0 s_1^{-1} \sin \gamma & \varepsilon_1 s_1^{-2} + \varepsilon_2 s_2^{-2} + \varepsilon_0 (s_1^{-2} + s_2^{-2} - 2s_1^{-1} s_2^{-1} \cos \gamma) \end{bmatrix}.$$

Хотя выражение для  $F$  получается громоздким, принципиально, что выражение для  $\hat{T}_{\text{кин}}$  может быть записано в виде, явно содержащем координаты и производные от них. В силу локальности координат в большом числе детерминантов-слагаемых  $d'_k$  появятся строки, целиком содержащие нули, что приведет к занулению большинства  $d'_k$ . Это резко упрощает общие выражения для  $F(q)$  и  $\hat{T}_{\text{кин}}$ .

В выражении (1) для  $f_q$  первый множитель  $(\det T)^{-1}$  монотонно уменьшается с ростом размера матрицы, тогда как второй множитель  $(\sum_{k=1}^n d'_k)$  всегда конечный. В простейшем случае, когда только один элемент матрицы  $T$  (например,  $\tau_{11}$ ) зависит от координаты  $q$ , имеем  $d'(q) = \tau'_{11} A_{11} = \text{const}$ , где  $A_{11}$  — алгебраическое дополнение элемента  $\tau_{11}$ . Следовательно, для больших молекул столбец  $f$  стремится к нулю и дополнительным членом  $F$  в общем выражении для оператора  $\hat{T}_{\text{кин}}$  можно пренебречь.

Матрица  $T$  независимо от конкретных выражений для ее элементов всегда может быть приведена к единичному виду с помощью преобразования  $\Lambda_\tau^{-1/2} L_p' T L_p \Lambda_\tau^{-1/2}$ , где столбцы матрицы  $L_p$  являются собственными векторами, а элементы диагональной матрицы  $\Lambda_\tau$  — собственными значениями матрицы  $T$ . Поэтому можно считать, что в новых координатах  $Q$  оператор всегда имеет вид  $\hat{T}_{\text{кин}} = \sum_i \partial^2 / \partial Q_i^2$ , тогда  $F = 0$ .

Любая потенциальная функция в окрестности заданной точки имеет вид квадратичной формы  $W = q'(\partial^2 W / \partial q^2)q$ . Поэтому естественным базисом является гармонический с учетом преобразования  $W = Q' \Lambda_\tau^{-1/2} L_p' W_Q L_p \Lambda_\tau^{-1/2} Q$ . Сравнительно просто решается задача и с другими потенциалами. Возможно, наиболее удобными и отвечающими реальной физической картине являются разновидности гауссовых потенциалов. В [14, 15] обоснована целесообразность введения гауссова потенциала при решении квантово-химических задач для молекул. Наряду с базовым потенциалом, имеющим вид  $-A \exp(-Q' \Lambda Q)$ , где  $A$  — глубина ямы (полная энергия электронно-ядерных взаимодействий),  $\Lambda$  — приведенная к диагональному виду матрица силовых постоянных, можно использовать и другие, например, несимметричные потенциалы  $-A \exp(-Q' \Lambda Q)$  или сшитые из двух гауссовых функций в точке минимума (рис. 1).

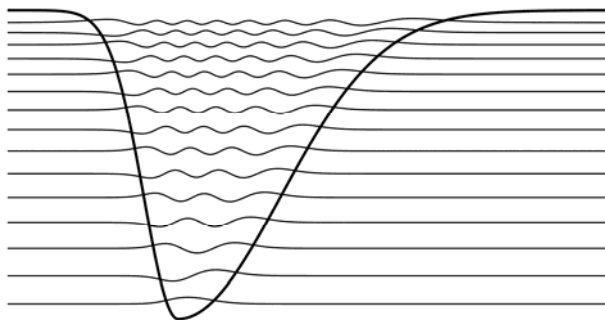


Рис. 1. Потенциал, полученный сшивкой двух различных гауссовых функций в точке минимума, и результаты решения соответствующего одномерного уравнения Шрёдингера

В общем случае можно поступить следующим образом. Функция  $W$  многомерна. Всегда можно найти ее сечения  $V(Q_i)$  при  $Q_i \neq 0$ ,  $Q_{i \neq j} = 0$  и построить серию уравнений с гамильтонианами

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} - V(Q_i).$$

Собственные функции таких гамильтонианов с произвольными потенциалами могут быть найдены, например, с помощью стандартных программ из пакета [16] и приняты в качестве базисных.

- [1] Э. Ферми. Квантовая механика, пер. с англ., Москва, Мир (1965) [E. Fermi. Notes on Quantum Mechanics, Chicago, The University of Chicago Press (1961)]
- [2] G. R. Gruber. Found. Phys., **1**, N 3 (1971) 227—234
- [3] G. R. Gruber. Int. J. Theor. Phys., **6**, N 1 (1972) 31—35
- [4] G. R. Gruber. Int. J. Theor. Phys., **7**, N 4 (1973) 253—257
- [5] G. R. Gruber. Found. Phys., **6**, N 3 (1976) 111—113
- [6] F. J. Bloore, L. Routh. Nuovo Cimento, **25B**, N 1 (1975) 78—84
- [7] K. R. Brownstein. Am. J. Phys., **44**, N 7 (1976) 677—679

- 
- [8] Ю. И. Пономарев. *Опт. и спектр.*, **45** (1978) 611—612
- [9] Ю. И. Пономарев. *Изв. вузов. Физика*, **21**, N 1 (1978) 147—148
- [10] В. Д. Кривченко. *УФН*, **135**, № 2 (1981) 338—344 [V. D. Krivchenkov. *Sov. Phys. Usp.*, **24**, N 10 (1981) 860—863]
- [11] P. Villasenor-Gonzalez, J. Cisneros-Parra. *Am. J. Phys.*, **49**, N 8 (1981) 754—756
- [12] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. *Колебания молекул*, Москва, Наука (1972)
- [13] Л. А. Грибов. *Колебания молекул*, Москва, ЛИБРОКОМ (2009)
- [14] Л. А. Грибов. *Журн. структ. химии*, **59**, N 3 (2018) 527—529 [L. A. Gribov. *J. Struct. Chem.*, **59** (2018) 503—505]
- [15] Л. А. Грибов. *Журн. прикл. спектр.*, **85**, N 6 (2018) 1006—1010 [L. A. Gribov. *J. Appl. Spectr.*, **85** (2018) 1128—1132]
- [16] <http://chebfun.org>