

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРОЩЕНИЯ АЛГОРИТМА РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ МНОГОАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ В ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТАХ С УСРЕДНЕНИЕМ ОПЕРАТОРА КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Л. А. Грибов

УДК 544.15+544.174

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

(Поступила 14 октября 2019)

Предлагается простой, пригодный для массового практического применения алгоритм расчета электронно-колебательных уровней энергии многоатомной молекулы. Подход основан на использовании естественных координат и усреднении матрицы кинематических коэффициентов в операторе кинетической энергии, что позволяет исключить из данного оператора недифференциальное слагаемое, сильно усложняющее математическую процедуру.

Ключевые слова: квантовая химия, электронно-колебательные уровни энергии, естественные координаты, оператор кинетической энергии.

A simple algorithm for calculating the electron-vibrational energy levels of a polyatomic molecule, suitable for mass practical use, is proposed. The approach is based on using natural coordinates and averaging the matrix of kinematic coefficients in the kinetic energy operator. This allows us to exclude from this operator the non-differential term, which greatly complicates the mathematical procedure.

Keywords: quantum chemistry, electron-vibrational energy levels, natural coordinates, kinetic energy operator.

Постановка задачи. Опыт решения сложных задач, к которым относится и задача о спектрах многоатомных молекул, показывает, что исходя только из первых принципов такое решение невозможно. Приходится прибегать к использованию различных приближенных моделей и методов расчета. Это означает неизбежный переход к инженерному уровню описания. На основании мнения классиков науки Бора и Дирака [1, 2] можно сделать вывод, что поиск пригодного для практических целей способа решения задачи о спектрах многоатомной молекулы “из первых принципов” без каких-либо упрощений модели, а просто с помощью совершенствования математического аппарата лишен смысла. Одна из возможностей предлагается в настоящей работе.

Уровни энергии электронов. Как известно, выражение для кинетической энергии имеет квадратичный вид:

$$T_{\text{kin}} = \frac{1}{2} p' T p,$$

где p' — строка, p — столбец импульсов, сопряженных выбранным координатам; T — симметричная положительно определенная матрица так называемых кинематических коэффициентов. Соответствующий оператор в квантовой теории [3—12]:

$$\hat{T}_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2} (\det T)^{1/4} \hat{p}' T (\det T)^{-1/2} \hat{p} (\det T)^{1/4}.$$

ABOUT POSSIBLE SIMPLIFICATION ALGORITHM FOR CALCULATING ELECTRON-VIBRATION ENERGY LEVELS OF A POLYATOMIC MOLECULE IN NATURAL COORDINATES WITH THE KINETIC ENERGY OPERATOR AVERAGING

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

Матрица T не изменяется при переходе от классики к квантовой механике, но классические импульсы p заменяются на операторы $-i\hbar \frac{\partial}{\partial q_a}$, где q_a — одна из введенных координат. Выражение для оператора кинетической энергии приводится к виду

$$\hat{T}_{\text{kin}} = -\frac{1}{2} \hat{p}' T \hat{p} + F,$$

где F — оператор, не содержащий дифференцирования (недифференциальный кинематический оператор (НДКО)). Наличие этого слагаемого приводит к значительным математическим трудностям, что ставит под вопрос возможность разработки дальнейшей математической процедуры, во всяком случае для многоатомной молекулы сделать это пока не удалось. Практически пригодный метод оценки значений электронно-колебательных уровней энергии основан на том, что при $T = \text{const}$ слагаемое $F = 0$. Посмотрим, как это можно сделать.

Используем так называемые естественные координаты (длины связей, углы между ними, двугранные углы между плоскостями и др.), давно предложенные и применяемые в теории колебаний молекул [13, 14]. Эти координаты отличаются тем, что они локальны, соответствующие матричные элементы матрицы T также локальны и аналитически выражаются через координаты.

Матрица T в естественных координатах имеет блочный вид:

$$T = \begin{bmatrix} ee & ev & er \\ ve & vv & vr \\ re & rv & rr \end{bmatrix},$$

где e , v , r — координаты для электронов, колебаний и вращений. Учтем, что элементы недиагональных блоков $ev \sim M_n^{-1}$, $er \sim M^{-1}$, $vr \sim M^{-1}$, где M_n и M — массы n -го ядра и всей молекулы, а элементы диагонального блока $ee \sim m^{-1}$, где m — масса электрона. Это позволяет пренебречь в T недиагональными блоками, что соответствует адиабатическому приближению.

Рассмотрим один электрон и примем в качестве электронных координат расстояния s_n между электроном и ядрами. Тогда диагональные элементы блока (ee) равны $m^{-1} + M_k^{-1} \approx m^{-1}$, а недиагональные $m^{-1} \cos(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$, $m^{-1} \cos(\mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ и т. д., где 1, 2, 3 и т. д. — последовательно номера ядер; \mathbf{e}_i — единичные направляющие векторы, проведенные от электрона к ядрам.

Выделим в блоке (ee) диагональную часть. Рассмотрим гамильтониан

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n m^{-1} \frac{\partial^2}{\partial s_n^2} - \sum_n \frac{z_n}{s_n},$$

где z_n — заряды ядер. Такой гамильтониан соответствует задаче об аддитивном взаимодействии электрона со всеми положительно заряженными ядрами атомов молекулы. Собственные функции для соответствующей квантовой задачи имеют вид $\Psi_e = \prod_n \varphi_n$. Функции φ_n — радиальные составляющие атомных орбиталей, определяемые главными квантовыми числами. Учтем

$$\cos(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{s_1}{s_2} + \frac{s_2}{s_1} \right) - \frac{d_{12}^2}{s_1 s_2},$$

где d_{12} — расстояние между атомами 1 и 2. Аналогично для пары атомов 2 и 3 и т. д. Зафиксируем геометрию молекулы, тогда d_{12} и др. станут константами, а $\cos(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ и др. — функциями двух координат s_1 и s_2 и т. д.

Усредним матрицу \mathbf{T}_e блока (ee) по функциям Ψ_e . Элементы такой усредненной матрицы $\bar{\mathbf{T}}_e$ легко вычисляются и становятся константами. Оператор кинетической энергии для задачи об электроном с матрицей \mathbf{T}_e имеет вид

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} (\det \mathbf{T}_e)^{1/4} \left[\frac{\partial}{\partial s} \mathbf{T}_e (\det \mathbf{T}_e)^{-1/2} \right] \frac{\partial}{\partial s} (\det \mathbf{T}_e)^{1/4}.$$

Заменим в \hat{T}_e матрицу \mathbf{T}_e на матрицу $\bar{\mathbf{T}}_e$. Это, конечно, “навязанное” действие, но допустимое, если речь идет не о точной теории, а модельной (см. выше общую постановку проблемы). Матрица $\bar{\mathbf{T}}_e = \text{const}$, поэтому $F = 0$. При $m \ll M_k$ матрица $\bar{\mathbf{T}}_e$ — матрица с единицами на диагонали и косинусами вне ее.

Продиагоналируем матрицу \bar{T}_e и приведем к виду $\Lambda_e = L'\bar{T}_eL$. Матрица L — ортогональная и ее элементы безразмерны. Соответственно, заменим столбец $\frac{\partial}{\partial s}$ столбцом $\frac{\partial}{\partial S} = L' \frac{\partial}{\partial s_n}$. Элементы столбца $\frac{\partial}{\partial S}$ при $L = \text{const}$ имеют смысл матрицы градиентов в пространстве координат s_n .

Обратимся к оператору $W = -\sum_n z_n s_n^{-1} = Zs^{-1}$ (здесь Z — строка зарядов, s^{-1} — столбец обратных расстояний s_n^{-1}). Столбцы $s = LS$ и $S = L's$ имеют размерность длины, так как матрица L безразмерна. Используем важнейший результат: уровни энергии для пары взаимодействующих по Кулону частиц вообще не зависят от расстояния между частицами. Важна форма потенциала. Это позволяет для расчета уровней энергии электрона в поле ядер пользоваться модельным гамильтонианом вида

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_n \lambda_n^{(e)} \frac{\partial^2}{\partial S_n^2} - \sum_n z_n S_n^{-1}.$$

Уровни энергии выражаются в виде сумм энергий для каждого атома с заменой массы электрона на числа $\lambda_n^{(e)}$. Таким образом задача об электроне в поле ядер решается полностью. Для многих электронов в одноэлектронном приближении требуется просто учесть правило заполнения уровней.

Колебания. Рассмотрим задачу о колебаниях в молекуле, что связано с блоком (vv) . Обычно переход к числовой матрице T_v для такой задачи совершается путем замены всех величин в матричных элементах значениями для равновесной конфигурации молекулы. Приближимся к реальности, приняв во внимание, что все элементы матрицы T_v , кроме отвечающих длинам связей, содержат в качестве переменных обратные длины связей. Поэтому напрашивается лишь частичное усреднение.

Выберем в матрице T_v диагональные элементы для взаимодействия координаты самой с собой. Они постоянны и равны $(M_k^{-1} + M_{k'}^{-1})$, где k и k' — индексы атомов связи. Составим оператор

$$\hat{H}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k (M_{k_1}^{-1} + M_{k_2}^{-1}) \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + \frac{1}{2} \sum_k u_k q_k^2.$$

Здесь q_k — координата изменения длины связи. Собственные функции такого оператора известны и являются произведениями k функций гармонического осциллятора. Обозначим их χ_k . Параметры u_k выбираются по аналогии с типичными значениями силовых постоянных молекул. Другие элементы матрицы T_v выражаются через обратные массы атомов, обратные длины связей, скалярные произведения ортов связей и других ортов [13, 14].

Усреднение всех матричных элементов проводим по функциям $\Psi_v = \prod_k \chi_k$. Числовую матрицу \bar{T}_v получим, если все остальные величины, входящие в выражения для матричных элементов, принять равными их значениям для точки равновесия — минимума потенциальной энергии. Это также приближение, которое можно назвать адиабатическим в пространстве естественных координат.

Дальнейшие вычисления проводим обычным способом с учетом вида потенциала, который предполагается заданным при постановке задачи. Полная матрица \bar{T}_v после усреднения есть константа, и оператор кинетической энергии приводится к диагональной форме:

$$\hat{T}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \lambda_i^{(v)} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2},$$

где i — индекс нормальной координаты.

Блок (rr) для вращения также можно усреднить по нормальным координатам, но получаются многомерные интегралы. Поэтому, принимая колебания малыми, не проводим усреднения, хотя в принципе это возможно.

Заключение. В целом получается алгоритм, позволяющий рассчитывать, хотя и приближенно, значения электронно-колебательных уровней энергии молекулы произвольного размера. В качестве параметров выступает совокупность величин u_n . Общий результат, конечно, зависит от формы вводимого с самого начала потенциала. Как известно, эта форма не может быть единственной, что приводит решения задач о молекулах к неизбежному субъективизму.

-
- [1] **Н. Бор.** Избранные научные труды. Т. 2, Москва, Наука (1971)
 - [2] **П. А. М. Дирак.** УФН, **153**, N 1 (1987) 105—154
 - [3] **G. R. Gruber.** Found. Phys., **1**, N 3 (1971) 227—234
 - [4] **G. R. Gruber.** Int. J. Theor. Phys., **6**, N 1 (1972) 31—35
 - [5] **G. R. Gruber.** Int. J. Theor. Phys., **7**, N 4 (1973) 253—257
 - [6] **G. R. Gruber.** Found. Phys., **6**, N 1 (1976) 111—113
 - [7] **F. J. Bloore, L. Routh.** Nuovo Cimento, **25B**, N 1 (1975) 78—84
 - [8] **K. R. Browinsein.** Am. J. Phys., **44**, N 7 (1976) 677—679
 - [9] **Ю. И. Пономарёв.** Опт. и спектр., **45** (1978) 611—612
 - [10] **Ю. И. Пономарёв.** Изв. вузов. Физика, **21**, N 1 (1978) 147—148
 - [11] **В. Д. Кривченко.** УФН, **135**, N 2 (1981) 338—344 [**V. D. Krivchenkov.** Sov. Phys. Usp., **24**, N 10 (1981) 860—863]
 - [12] **P. Villasenor-Gonzalez, J. Cisneros-Parra.** Am. J. Phys., **49**, N 8 (1981) 754—756
 - [13] **М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов.** Колебания молекул, Москва, Наука (1972)
 - [14] **Л. А. Грибов.** Колебания молекул, Москва, ЛИБРОКОМ (2009)