

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ

В работах [1-2] был предложен метод решения задачи о колебаниях многоатомных молекул, основанный на использовании разложения колебательного гамильтониана в ряд Тейлора–Дирихле по степеням переменных $y_i = 1 - e^{-a_i q_i}$ (смысл используемых обозначений см. ниже). Такое разложение представляется естественным обобщением на многомерный случай потенциалов Морзе [3] и Джеймса–Кулиджа–Вернонона [4], которые широко используются в теории колебаний двухатомных молекул. Суть метода сводится к следующему.

1. Предполагая, что колебательно–вращательное взаимодействие мало, запишем колебательный гамильтониан многоатомной молекулы в системе естественных координат q_i (см., например, [5]):

$$\hat{H}(q) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} g^{1/4} \frac{\partial}{\partial q_i} g^{-1/2} G_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j} g^{1/4} + V(q), \quad (1)$$

где G_{ij} – матрица кинематических коэффициентов, $g = \det G$, $V(q)$ – потенциальная энергия колебательных степеней свободы.

После простых преобразований данное выражение приводится к виду

$$\hat{H}(q) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial q_i} G_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j} + T(q) + V(q), \quad (2)$$

где $T(q)$ определяется соотношением

$$T(q) = \frac{5}{32} \hbar^2 g^{-2} \sum_{i,j} \frac{\partial g}{\partial q_i} G_{ij} \frac{\partial g}{\partial q_j} - \frac{\hbar^2}{8} g^{-1} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 g}{\partial q_i \partial q_j} G_{ij} - \frac{\hbar^2}{8} g^{-1} \sum_{i,j} \frac{\partial g}{\partial q_i} \frac{\partial G_{ij}}{\partial q_j} \quad (3)$$

Нетрудно видеть, что $T(q)$ зависит только от колебательных координат (но не от импульсов), поэтому два последних слагаемых в выражении (2) можно объединить, введя эффективный потенциал $U(q) = T(q) + V(q)$. Естественно, что эффективный потенциал зависит от масс атомов, составляющих молекулу и поэтому не обладает свойством инвариантности по отношению к изотопозамещению. Однако, в соответствии с оценками, полученными в работах [2,6] влияние слагаемого $T(q)$ на параметры потенциальной поверхности можно считать малым.

Таким образом, для колебательного гамильтониана многоатомной молекулы получаем выражение

$$\hat{H}(q) = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial q_i} G_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j} + U(q). \quad (4)$$

2. Дальнейшее решение задачи обычно предполагает разложение гамильтониана (4) в ряд Тейлора по малым отклонениям атомов молекулы от положения равновесия, после чего используются либо методы теории возмущений [7-8], либо метод разложения волновой функции по гармоническим базисным функциям с последующей численной диагонализацией матрицы колебательного гамильтониана [5, 9]. Основные трудности, возникающие при таком подходе, обусловлены плохой сходимостью как рядов теории возмущений, так и исходного базиса в методе численной диагонализации. Поэтому мы представим потенциальную функцию в виде ряда Тейлора–Дирихле

$$U(q) = \sum_{i,j} \alpha_{ij} y_i y_j + \sum_{i,j,k} \alpha_{ijk} y_i y_j y_k + \dots \quad (5)$$

где $y_i = 1 - e^{-a_i q_i}$ и a_i – дополнительные параметры, определяющие потенциальную поверхность молекулы.

Разложение (5) представляется естественным обобщением потенциала Кулиджа–Вернона на многомерный случай. Аналогично этому разложению представим и матрицу кинематических коэффициентов:

$$G_{ij}(q) = G_{ij}(0) + \sum_l \left. \frac{\partial G_{ij}}{\partial y_l} \right|_{y=0} y_l + \frac{1}{2} \sum_{l,k} \left. \frac{\partial^2 G_{ij}}{\partial y_l \partial y_k} \right|_{y=0} y_l y_k + \dots \quad (6)$$

3. В работах [1,2] для вычисления частот колебательных переходов были использованы методы теории возмущений. Представим теперь результаты решения колебательной задачи с использованием метода численной диагонализации. Для того, чтобы иметь возможность сравнения результатов, полученных различными методами, будем использовать для потенциальной функции трехатомной молекулы симметрии C_{2v} упрощенное выражение (см. [1])

$$U(q) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \geq i}}^3 \alpha_{ij} (1 - e^{-a_i q_i})(1 - e^{-a_j q_j}) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ j > i}}^3 \alpha_{ijj} (1 - e^{-a_i q_i})^2 (1 - e^{-a_j q_j})^2 \quad (7)$$

(подразумевается, что, в силу симметрии молекулы, $\alpha_{11} = \alpha_{22}$, $\alpha_{13} = \alpha_{23}$, $a_1 = a_2 = a$ и т. д.).

4. Исходя из вида потенциальной функции (7), полную колебательную волновую функцию молекулы представим в виде линейной комбинации

$$\Psi_{ijk}(q_1, q_2, q_3) = \sum_{l,m,n} a_{ijk,lmn} \Phi_l^{(1)}(q_1) \Phi_m^{(2)}(q_2) \Phi_n^{(3)}(q_3),$$

где $\Phi_n^{(\beta)}(q_\beta)$ – собственные функции осциллятора Морзе, соответствующие гамильтониану

$$\hat{H}^{(\beta)}(q_\beta) = -\frac{\hbar^2}{2} G_{\beta\beta}(0) \frac{\partial^2}{\partial q_\beta^2} + \alpha_{\beta\beta} (1 - e^{-\alpha_{\beta\beta} q_\beta})^2.$$

Как отмечалось в [5], при использовании вариационного метода могут варьироваться, в принципе, как параметры функций $\varphi_n^{(\beta)}(q_\beta)$, так и коэффициенты разложения $a_{ijk,lmn}$. Однако, варьирование только последних позволяет существенно упростить решение задачи, поскольку все матричные элементы в этом случае вычисляются в аналитическом виде с помощью общих выражений, полученных в [10].

Очевидно, что искомые волновые функции ψ_{ijk} будут автоматически ортогональными, если коэффициенты разложения $a_{ijk,lmn}$ являются собственными векторами ортогональной матрицы (ср. [5]). Действительно, имеем

$$\begin{aligned} \int \psi_{ijk}^* \psi_{pqt} d^3 q &= \int \left(\sum_{lmn} a_{ijk,lmn}^* \varphi_l^{(1)*} \varphi_m^{(2)*} \varphi_n^{(3)*} \right) \left(\sum_{fgh} a_{ijk,fgh} \varphi_f^{(1)} \varphi_g^{(2)} \varphi_h^{(3)} \right) d^3 q = \\ &= \sum_{lmn} a_{ijk,lmn}^* a_{pqt,lmn} \int |\varphi_l^{(1)}(q_1)|^2 dq_1 \int |\varphi_m^{(2)}(q_2)|^2 dq_2 \int |\varphi_n^{(3)}(q_3)|^2 dq_3 + \\ &+ \sum_{lmn, fgh} a_{ijk,lmn}^* a_{pqt, fgh} \int \varphi_l^{(1)*}(q_1) \varphi_f^{(1)}(q_1) dq_1 \int \varphi_m^{(2)*}(q_2) \varphi_g^{(2)}(q_2) dq_2 \times \\ &\quad \times \int \varphi_n^{(3)*}(q_3) \varphi_h^{(3)}(q_3) dq_3. \end{aligned}$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения равно единице при $ijk = pqt$ и равно нулю при $ijk \neq pqt$ в силу свойств собственных векторов ортогональной матрицы и нормированности собственных функций $\varphi_n^{(\beta)}(q_\beta)$. Второе же слагаемое обращается в нуль в силу ортогональности функций $\varphi_n^{(\beta)}(q_\beta)$. Поэтому вариационная задача для уравнения Шредингера, соответствующего гамильтониану (4) (с учетом разложений (6) и (7)), сводится к определению собственных чисел и собственных векторов ортогональной матрицы \mathbf{H} с элементами

$$\begin{aligned} H_{ijk,lmn} &= \int \psi_{ijk}^* \hat{H} \psi_{lmn} d^3 q = \int \psi_{ijk}^* (\hat{H}^{(0)} + \hat{W}) \psi_{lmn} d^3 q = \\ &= E_{ijk}^{(0)} \delta_{il} \delta_{jm} \delta_{kn} + \int \psi_{ijk}^* \hat{W} \psi_{lmn} d^3 q, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\hat{H}^{(0)}(q_1, q_2, q_3) = \sum_{\beta} \hat{H}^{(\beta)}(q_\beta)$, $E_{ijk}^{(0)}$ – собственные значения

оператора $\hat{H}^{(0)}$, а $\hat{W} = \hat{H} - \hat{H}^{(0)}$.

Как указывалось выше, все матричные элементы $H_{ijk,lmn}$ вычисляются в аналитическом виде. Мы не приводим здесь соответствующих выражений ввиду их довольно громоздкого вида. Отметим только, что эти выражения по

своей структуре не сложнее соответствующих выражений с гармоническими функциями и легко могут быть получены с помощью общих выражений работы [10].

Очевидно, что при использовании метода разложения по собственным функциям осциллятора Морзе нельзя использовать найденные в [1] параметры потенциальной поверхности и необходимо заново решить обратную спектральную задачу. Это обусловлено следующими обстоятельствами: а) в методе численной диагонализации автоматически учитываются члены более высокого порядка по малому параметру K^{-1} (см. [1]) и б) метод численной диагонализации позволяет автоматически учесть вклад резонансов Ферми, которым в работе [1] мы пренебрегли. Поскольку параметры потенциальной поверхности входят в выражения для матричных элементов линейным образом, то для их определения по экспериментальным данным (и тем самым решения обратной спектральной задачи) могут быть использованы методы, развитые в рамках традиционного подхода (см., например, [5,9], в частности, модифицированный соответствующим образом метод наименьших квадратов.

5. Результаты решения обратной спектральной задачи с помощью метода наименьших квадратов приводят для молекулы воды к следующим значениям параметров потенциальной поверхности (в см^{-1}):

$$\begin{array}{ll} \alpha_{11} = 45258, 03 & \alpha_{33} = 38094, 42 \\ \alpha_{12} = 993, 56 & \alpha_{13} = 4981, 96 \\ \alpha_{1122} = 2732, 76 & \alpha_{1133} = 9281, 33 \\ a_1 = 2, 1585410^8 & a_3 = 0, 7051410^8 \end{array}$$

В таблице 1 приведены частоты колебательных переходов молекулы H_2O , полученные численной диагонализацией матрицы (8) в сравнении с частотами, вычисленными в рамках теории возмущений в работе [1] и экспериментальными данными (см. [11]).

Анализ результатов, представленных в таблице 1, показывает, что метод численной диагонализации гамильтониана не дает возможности достичь той степени точности определения положения колебательных уровней энергии, которая может быть получена в рамках квантовомеханической теории возмущений. Результаты же определения параметров потенциальной поверхности оказываются близкими для обоих методов. Такая картина является типичной при использовании метода численной диагонализации в теории колебаний многоатомных молекул и обусловлена тем, что решение обратной спектральной задачи в этом методе требует одновременного варьирования всех коэффициентов потенциальной функции. Поскольку их число достаточно велико, то ошибки вычислений быстро накапливаются, особенно при использовании матриц достаточно большой размерности (мы использовали матрицу порядка 54×54).

Вместе с тем, необходимо отметить, что метод численной диагонализации обладает и рядом известных преимуществ, которые связаны, прежде всего, с возможностью автоматизации решения задачи и единстве подхода к расчету

спектров молекул различного типа. Кроме того, существенная в теории возмущений проблема последовательного учета резонансов, в этом методе решается автоматически в процессе счета.

6. Выясним теперь, каким образом изменятся результаты решения колебательной задачи, если вместо упрощенной потенциальной функции (7) использовать общее выражение (5). Для этого, в соответствии с результатами работы [1], ограничимся в разложении (5) квартичными, а в разложении (6) – квадратичными по y_i членами. Результаты решения прямой и обратной спектральных задач приведены в таблицах 2 и 3. В таблице 4 приводятся значения гармонических и ангармонических силовых постоянных, вычисленные на основании данных таблицы 2, в сравнении с результатами, полученными в работах [1,12].

Приведенные в таблицах 2–4 результаты позволяют утверждать, что хотя учет тех кубических и квартичных членов в выражении для потенциальной функции, которые не включены в выражение (7), и изменяет значения ангармонических силовых постоянных, однако форма потенциальной поверхности при этом меняется мало. Этот вывод подтверждает сделанное в работе [1] предположение о том, что потенциальная функция вида (7) обеспечивает достаточную точность решения задачи.

Библиографический список

1. Ефремов Ю.С., Жирнов Н.И. Колебательный спектр нелинейных трехатомных молекул. Метод парциальных осцилляторов Морзе. – *Опт. и спектр.*, 1980, т. 49, вып. 5, с. 876–884.
2. Ефремов Ю.С. Модель осцилляторов Морзе в теории колебаний малых молекул. – *Опт. и спектр.*, 1988, т. 64, вып. 5, с. 1021–1025.
3. Morse P.M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. – *Phys. Rev.*, 1929, v. 34, '1, p. 57–64.
4. Coolidge A.S., James H.M., Vernon E.L. On the Determination of Molecular Potential Curves from spectroscopic Data. – *Phys. Rev.*, 1938, v. 54, '9, p. 726.
5. Грибов Л.А., Ховрин Г.В. Определение потенциальной поверхности и анализ ангармонических колебаний молекулы воды. – *Опт. и спектр.*, 1974, т. 36, №3, с. 475–480.
6. Махнев А.С., Степанов Н.Ф., Панченко Ю.Н. Влияние кинематической ангармоничности на значения частот колебательных переходов молекулы воды. – *Вестн. МГУ, сер. Химия*, 1978, т. 19, №1, с. 16–19.
7. Nielsen H.H. The Vibration–Rotation Energies of Molecules. – *Rev. Mod. Phys.*, 1951, v. 23, '2, p. 90–136.
8. Nielsen H.H. The Vibration–Rotation Energies of Molecules. – In *Handbuch der Physik*. – Berlin: Springer–Verlag, 1959, v. 37/1, s. 173–192.
9. Грибов Л.А., Ховрин Г.В. Решение ангармонической задачи в теории колебаний многоатомных молекул методом разложения по гармоническим базисным функциям. – *ДАН СССР*, 1974, т. 217, №2, с. 307–310.
10. Ефремов Ю.С. К вычислению матричных элементов с собственными функциями осциллятора Морзе. – *Опт. и спектр.*, 1977, т. 43, вып. 6, с. 1174–1177.
11. Smith D.F., Overend J. Anharmonic force constants of Water. – *Spectrochim. Acta*, 1972, v. 28A, p. 471–483.
12. Скотников А.И. Решение обратной и прямой механических ангармонических задач для изотоппроизводных молекулы воды. Новые наборы спектроскопических параметров. – *Опт. и спектр.*, 1972, т. 45, вып. 3, с. 480–486.

Таблица 1.

Сравнение результатов расчета колебательного спектра молекулы воды, полученных в теории возмущений (1) и методом численной диагонализации (2)

Индекс уровня	Эксперимент	Расчет (1)	Расчет (2)	Индекс уровня	Эксперимент	Расчет (1)	Расчет (2)
010	1594,59	1595,26	1597,35	210	8761,50	8761,98	8771,39
020	3151,93	3151,06	3147,07	111	8807,05	8810,34	8821,50
030	4666,70	4667,44	4653,11	012	9000,14	9005,84	9007,24
040	6136,40	6144,28	6159,13	220	–	10284,0	10362,0
100	3657,05	3657,07	3656,39	121	10328,9	8	3
001	3755,97	3755,51	3753,21	022	0	10332,4	10347,6
110	5235,00	5234,91	5241,47	230	10523,0	4	1
011	5331,20	5333,35	5331,84	131	0	10527,9	10552,4
120	6775,00	6773,43	6780,61	032	–	4	7
021	6871,37	6872,01	6880,15	300	11813,4	11768,4	11846,5
130	8273,98	8272,78	8335,45	201	4	3	1
031	8373,90	8370,65	8392,03	102	12012,0	11816,7	11859,7
140	–	9731,66	9801,85	003	0	2	6
041	9833,50	9830,10	9863,15	310	10599,7	12012,2	12054,9
150	–	11151,6	11769,4	211	0	9	8
051	11248,4	7	5	112	10613,1	10595,1	12599,4
200	0	11250,1	11785,1	013	2	0	4
101	7201,40	1	4	320	10868,8	10604,5	10616,0
002	7249,80	7201,56	7200,19	221	0	7	9
	7445,00	7249,92	7247,03		11032,3	10868,4	10871,4
		7445,42	7446,33		6	0	0
					–	11033,4	11031,0
					12151,2	5	9
					2	12138,0	12240,4
					12407,6	9	9
					5	12147,5	12245,7
					12565,0	6	4
					1	12411,4	12499,5
					–	9	9
					13625,6	12576,4	12605,2
					5	6	4
						13642,7	13676,7
						4	5
						13652,2	13700,2
						3	6

Таблица 2.

Параметры потенциальной поверхности молекулы воды
(в см^{-1}), вычисленные методом прямой численной диагонализации
гамильтониана.

Параметр	Значение	Параметр	Значение
α_{11}	45283,15	α_{1111}	5231,25
α_{12}	- 992,76	α_{1112}	397,34
α_{13}	4995,07	α_{1113}	8202,65
α_{33}	38198,72	α_{1122}	398,79
α_{111}	- 5249,22	α_{1123}	4540,93
α_{112}	- 1169,05	α_{1133}	- 9283,11
α_{113}	4980,09	α_{1123}	- 7306,20
α_{123}	- 9653,78	α_{1333}	5516,21
α_{133}	4980,09	α_{3333}	- 7650,04
α_{333}	7664,14		
$a_1 = a_2$	$2,1587 \times 10^8$	a_3	$0,7053 \times 10^8$

Таблица 3.

Частоты колебательных переходов (в см^{-1}), вычисленные методом численной
диагонализации с использованием данных таблицы 2

Ин- декс уров- ня	Экс- пе- ри- мент	Рас- чет	Ин- декс уров- ня	Экспери- мент	Рас- чет	Ин- декс уров- ня	Экспери- мент	Рас- чет
010	1595	1594	130	8274	8302	131	11813	11823
020	3152	3140	031	8374	8368	032	12012	12018
100	3657	3657	210	8762	8768	211	12151	12195
001	3756	3755	111	8807	8800	112	12408	12445
030	4667	4662	012	9000	8999	013	12565	12585
110	5235	5235	220	-	10340	221	13626	13645
011	5331	5330	121	10328	10355	301	13831	13856
040	6136	6165	002	10523	10531	103	14319	14351
120	6775	6771	300	10600	10602	311	15348	15358
021	6872	6875	201	10613	10612	113	15833	15859
200	7201	7202	102	10869	10880	321	16822	16873
101	7250	7246	003	11032	11043	401	16899	16873
002	7445	7446	051	11248	11301	203	17495	17498

Таблица 4.

Квадратичные, кубические и квартичные силовые постоянные молекулы воды
(в единицах 10^2 Н/м, 10^{12} Н/м², 10^{22} Н/м³ соответственно)

<i>ij</i> <i>ijk</i>	<i>f</i>			<i>ijkl</i>	<i>f</i>		
	Расчет [¹]	Расчет [¹²]	Наш расчет		Расчет [¹]	Расчет [¹²]	Наш расчет
11	8, 37	8, 84	8, 38	1111	11, 38	18, 03	17, 05
12	-0, 09	-0, 12	-0, 09	1112	-0, 02	0, 16	0, 15
13	0, 15	0, 15	0, 15	1113	0, 03	0, 65	0, 14
33	0, 75	0, 76	0, 75	1122	-0, 18	0, 16	0, 053
111	-9, 04	-10, 13	-10, 10	1123	0	0, 18	0, 11
112	0, 034	-0, 048	-0, 045	1133	-0, 07	-0, 22	-0, 06
113	-0, 054	0, 166	0, 054	1233	0	-0, 01	-0, 01
123	0	-0, 105	-0, 105	1333	0, 003	0, 20	0, 03
133	-0, 018	0, 035	-0, 053	3333	0, 11	0, 02	0, 01
333	-0, 26	-0, 16	-0, 21				