

АЛГОРИТМ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОПРАВКИ НА КИНЕМАТИЧЕСКУЮ АНГАРМОНИЧНОСТЬ В ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Л. А. Грибов и Н. И. Прокофьева

Предлагается пригодный для молекул произвольного строения алгоритм вычисления производных от матрицы кинематических коэффициентов по колебательным координатам и удобная для практических расчетов форма кинетического оператора с учетом кинематической ангармоничности.

Существенные недостатки, свойственные основанным на разложении в ряд теории возмущений методам расчета ангармонических уровней энергии для колебаний многоатомных молекул, привели к идее отказа от этих методов и замене их техникой, базирующейся на вариационном принципе и прямой диагонализации оператора полной энергии. Насколько нам известно, впервые такой подход был независимо предложен в работах [1, 2]. В дальнейшем подобным способом была выполнена серия расчетов ангармонических колебаний малых многоатомных молекул [3, 4], показавших полную пригодность и большую универсальность вариационной процедуры для решения ангармонических задач и определения параметров потенциальной поверхности в теории колебаний молекул. В работах [5, 6] исследовался вопрос о связи нового и обычного методов, а также вопрос о влиянии и виде различных членов в операторе кинетической энергии. В работе [7] была рассмотрена важная проблема о форме оператора кинетической энергии в точных колебательных (естественных или их комбинациях) координатах в том случае, когда размерность пространства произвольна. Однако несмотря на все эти успехи, не было предложено удобного алгоритма вычисления коэффициентов в операторе кинетической энергии в точных колебательных координатах, который отличался бы достаточной общностью и в то же время удобством при проведении соответствующих вычислений на ЭВМ.

Укажем, в чем состоит задача.

Кинетическая часть оператора Шредингера в криволинейных обобщенных координатах произвольной размерности, таких, что скорости изменения их линейно связаны с декартовыми скоростями атомов, имеет, как было показано в работе [7], вид

$$\hat{T}_{\text{кин.}} = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j}^n \left(\frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{\partial \ln J}{\partial q_i} \right) \tau_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j}, \quad (1)$$

что по форме совпадает с общеизвестной формулой для соответствующего оператора, выведенной при формальном преобразовании пространства при переходе от $3N$ декартовых координат атомов N -атомной молекулы к такому же числу обобщенных криволинейных координат.

В выражении (1) якобиан J равен $J = [D(T)]^{-1/2}$, где $D(T)$ — детерминант матрицы кинематических коэффициентов τ_{ij} в выражении для

классической кинетической энергии, представляемой квадратичной формой $T_{\text{кин.}} = \sum_{i,j} p_i \tau_{ij}(q) p_j / 2$.

Существует несколько возможных способов преобразовать формулу (1), выбирая различные представления производных от логарифма якобиана. Выражения такого типа можно найти в цитированной выше литературе. В частности, можно показать, что дополнительное слагаемое, возникающее за счет логарифма якобиана, можно перенести в потенциальную (не содержащую дифференцирования) часть полного оператора Шредингера. Тогда кинетический оператор принимает совсем простой вид, использованный в работах [3, 4]. При решении соответствующих обратных задач о параметрах потенциальных поверхностей, представляемых в форме ряда по колебательным координатам, можно, как показали конкретные расчеты, вообще не учитывать явно такой поправки к потенциальной части, если не стремиться к особой точности. При более корректном подходе поправка за счет производных $\partial \ln J / \partial q_i$ должна, конечно, учитываться. В любом случае необходимо вычислять производные от кинематических коэффициентов по колебательным координатам. На первый взгляд эта операция не может вызвать затруднений, так как хорошо известно, что все эти коэффициенты могут быть явно выражены через длины связей и углы между ними для молекул любой сложности. Однако на самом деле положение иное. Действительно, число различных формул для кинематических коэффициентов, особенно при использовании произвольных координат (плоских, неплоских, изгибов линейных участков, линейных комбинаций естественных), становится слишком большим, а сами формулы, в особенности же для производных, весьма громоздки. Не случайно даже при решении гармонической задачи при использовании ЭВМ подобными формулами сейчас не пользуются [8]. Тем более это нерационально для ангармонического случая. С полной уверенностью можно сказать, что на этом пути удобной расчетной схемы, пригодной для молекул произвольного строения и сложности, построить нельзя. Необходимо искать другие способы, чему и посвящена настоящая статья.

Будем исходить из выражения (1), переписав его в форме

$$\hat{T}_{\text{кин.}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial q_i} \tau_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j} + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{i,j} \frac{1}{D(T)} \frac{\partial D(T)}{\partial q_i} \tau_{ij}(q) \frac{\partial}{\partial q_j}. \quad (2)$$

В качестве колебательных координат примем сразу нормальные координаты гармонического приближения, представляющие собой линейные комбинации естественных с соответствующим образом найденными постоянными коэффициентами. Матрица кинематических коэффициентов в этих координатах будет иметь вид

$$T = \tilde{L}_p \mathbf{B} \tilde{\mathbf{E}} \mathbf{L}_p, \quad (3)$$

где $\mathbf{B}$ — обычная матрица перехода от декартовых скоростей атомов к скоростям изменения естественных координат и $\mathbf{L}_p$ — матрица преобразования нормальных к естественным импульсам. Матрица $\mathbf{L}_p$ автоматически определяется при решении гармонической задачи. Важно отметить, что матрица $\mathbf{L}_p$ может быть как квадратной, так и прямоугольной, если система естественных координат избыточна. Произведение $(\mathbf{B} \tilde{\mathbf{E}} \mathbf{B})$ зависит от выбранных естественных координат и, значит, и матрица (3) также зависит от колебательных координат. Для нахождения явного вида этой зависимости представим матрицу T в (3) в виде ряда по колебательным координатам. Получим, учитывая выбор матрицы $\mathbf{L}_p$,

$$T = I + \sum_k \tilde{L}_p \left[\left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial Q_k} \right)_0 \mathbf{E} \tilde{\mathbf{B}}_0 + \mathbf{B}_0 \mathbf{E} \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}}{\partial Q_k} \right)_0 \right] \mathbf{L}_p Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,n} \tilde{L}_p \left[\left(\frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial Q_k \partial Q_n} \right)_0 \mathbf{E} \tilde{\mathbf{B}}_0 + \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial Q_k} \right)_0 \mathbf{E} \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}}{\partial Q_n} \right)_0 + \left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial Q_n} \right)_0 \mathbf{E} \left(\frac{\partial \tilde{\mathbf{B}}}{\partial Q_k} \right)_0 + \mathbf{B}_0 \mathbf{E} \left(\frac{\partial^2 \tilde{\mathbf{B}}}{\partial Q_k \partial Q_n} \right)_0 \right] \mathbf{L}_p Q_k Q_n \quad (4)$$

(ограничиваемся двумя членами разложения).

Скалярные произведения вида $(\partial \mathbf{B} / \partial Q_k) \mathbf{E} \mathbf{B}$ и другие инварианты относительно вращения молекулы как целого и поэтому можно зафиксировать в пространстве некоторое отвечающее равновесному состоянию молекулы расположение всех ортов естественных координат, входящих в матрицу $\mathbf{B}$, и вычислять производные $\partial \mathbf{B} / \partial Q_k$, $\partial^2 \mathbf{B} / \partial Q_k \partial Q_n$ около этого положения. Для вычисления производных от элементов матрицы $\mathbf{B}$ воспользуемся тем, что из всегда верного выражения $\|\dot{\mathbf{r}}\| = \mathbf{E} \mathbf{B} \mathbf{L}_p \|\dot{\mathbf{Q}}\|$, где $\|\dot{\mathbf{r}}\|$ — столбец декартовых скоростей атомов и $\|\dot{\mathbf{Q}}\|$ — столбец скоростей нормальных координат, без дополнительных допущений следует, что

$$\|\dot{\mathbf{e}}\| = S^{-1} (\Delta \mathbf{E} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{L}_p - \mathbf{E}' \mathbf{L}_q) \|\dot{\mathbf{Q}}\|. \quad (5)$$

Здесь $\mathbf{L}_q$ — матрица перехода от нормальных координат к естественным, $\mathbf{E}'$ — прямоугольная матрица, в каждой строке которой отличен от нуля только один элемент, равный орту данной связи и расположенный в клетке, отвечающей номеру координаты, имеющей смысл растяжения данной связи. Матрица Δ определяет порядок вычитания друг из друга радиус-векторов атомов при формировании каждого вектора связи.

На основании (5) для полных дифференциалов векторов $\mathbf{e}_m$ (ортов связей) имеем

$$\|\mathbf{de}\| = S^{-1} (\Delta \mathbf{E} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{L}_p - \mathbf{E}' \mathbf{L}_q) \|d\mathbf{Q}\|. \quad (6)$$

Стало быть, матрица $S^{-1} (\Delta \mathbf{E} \tilde{\mathbf{B}} \mathbf{L}_p - \mathbf{E}' \mathbf{L}_q)$ представляет собой матрицу частных производных всех ортов связей по координатам Q_k . Поскольку эти производные выражаются снова через элементы матрицы $\mathbf{B}$, то не составляет труда найти и вторые производные от векторов $\mathbf{e}_m$ по координатам Q_k и т. д.

Знание способа вычисления производных от ортов связей позволяет найти производные и других ортов, входящих в состав матрицы $\mathbf{B}$. Для угловых координат надо найти производные

$$\frac{\partial}{\partial Q_k} (\mathbf{f}_{mn} / S_m) = - \frac{1}{S_m^2} l_{mk} \mathbf{f}_{mn} + \frac{1}{S_m} \frac{\partial}{\partial Q_k} \mathbf{f}_{mn},$$

где l_{mk} — элемент матрицы $\mathbf{L}_q$, отвечающий номеру столбца данной нормальной координаты и номеру строки соответствующей естественной координаты изменения длины связи.

Для нелинейных участков производные от векторов $\mathbf{f}_{mn}$ проще всего вычислять по формуле

$$\frac{\partial \mathbf{f}_{mn}}{\partial Q_k} = \frac{1}{\sin \theta_{mn}} \left[\left(\frac{\partial \mathbf{e}_m}{\partial Q_k} \times \mathbf{e}_n \right) \times \mathbf{e}_m + \left(\mathbf{e}_m \times \frac{\partial \mathbf{e}_n}{\partial Q_k} \right) \times \mathbf{e}_m + (\mathbf{e}_m \times \mathbf{e}_n) \times \frac{\partial \mathbf{e}_m}{\partial Q_k} \right],$$

сразу получающейся дифференцированием выражения

$$\mathbf{f}_{mn} = \frac{1}{\sin \theta_{mn}} (\mathbf{e}_m \times \mathbf{e}_n) \times \mathbf{e}_m.$$

При вычислении производных от векторов $\mathbf{f}_{mn}$ для линейных участков следует воспользоваться приемом, принятым в валентно-оптической теории интенсивностей в СКР [9]. Имеем тогда

$$\frac{\partial \mathbf{f}_{mn}}{\partial Q_k} = - \left(\mathbf{f}_{mn} \frac{\partial \mathbf{e}_m}{\partial Q_k} \right) \mathbf{e}_m.$$

Строки матрицы $\mathbf{B}$, относящиеся к неплоским координатам, содержат векторы $\mathbf{n}$ (нормали) и $\mathbf{g}$. Последние в двугранных углах играют ту же роль, что векторы $\mathbf{f}$ в обычных валентных углах. Поэтому вычисления производных от них по координатам может быть произведено аналогичным путем.

Таким образом, методы вычисления производных от элементов матрицы $\mathbf{B}$ по нормальным координатам указаны. Существенно, что при этом могут быть использованы величины, определяемые уже в гармонии

ческом приближении при нахождении частот колебаний и их интенсивностей в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния.

Вычисляя производные $\partial V/\partial Q_k$ в окрестности положения равновесия, можно найти численно все коэффициенты в разложении матрицы T в ряд по нормальным координатам гармонического приближения.

Далее целесообразно учесть следующее. Если рассматриваются колебания не очень большой амплитуды, то значение производной $\partial D(T)/\partial Q_k$ будет с хорошей точностью отвечать таковому, взятому при равновесном положении. Тогда

$$\frac{\partial D(T)}{\partial Q_k} = \sum_{i,j} A_{ij} \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial Q_k} = \sum_i \frac{\partial \tau_{ii}}{\partial Q_k},$$

так как все миноры матрицы T для недиагональных элементов в координатах Q_k равны нулю, а все главные миноры, включая и $D(T)$, равны единице. При необходимости можно учесть и высшие производные от определителя $D(T)$, причем при вычислении их около положения равновесия также сохраняются только производные от диагональных элементов матрицы T . Таким образом, мы получаем существенное упрощение при вычислении всей кинетической части уравнения Шредингера, которая окончательно будет иметь вид

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{кин.}} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_k \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k,n,m} \left(\frac{\partial \tau_{kn}}{\partial Q_m} \right)_0 \frac{\partial}{\partial Q_k} Q_m \frac{\partial}{\partial Q_n} - \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{h,n,m,l} \left(\frac{\partial^2 \tau_{kn}}{\partial Q_m \partial Q_l} \right)_0 \frac{\partial}{\partial Q_k} Q_m Q_l \frac{\partial}{\partial Q_n} + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{k,n} \left(\frac{\partial}{\partial Q_k} \text{Sp } T \right)_0 \times \\ & \times \left[\delta_{kn} + \sum_m \left(\frac{\partial \tau_{kn}}{\partial Q_m} \right)_0 Q_m \right] \frac{\partial}{\partial Q_n} \end{aligned} \quad (7)$$

(с точностью до членов второго порядка малости).

Соответствующее преобразование потенциальной части вызвать затруднения не может. Дальнейшее решение ангармонической задачи можно проводить вариационными методами в базисе собственных функций гармонического приближения совершенно аналогично тому, как это делалось в работах [3, 4], либо преобразовать уравнение так, чтобы исчезли члены с первыми производными. Как известно, это всегда можно сделать [10], совершив дополнительную замену переменных. Впрочем, это, возможно, окажется невыгодным, так как может привести к усложнению потенциальной части при некоторых формах ее.

Литература

- [1] Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 31, 842, 1971.
- [2] J. Suzuki. Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3277, 1971.
- [3] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. ДАН СССР, 217, 307, 1974.
- [4] Л. А. Грибов, Г. В. Ховрин. Опт. и спектр., 36, 475, 1098, 1974.
- [5] Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский. Опт. и спектр., 41, 545, 1976.
- [6] Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский, Г. В. Ховрин. Опт. и спектр., 42, 856, 1977.
- [7] Л. А. Грибов, Н. И. Прокофьева. Опт. и спектр., 44, 1032, 1978.
- [8] В. А. Дементьев, В. И. Смирнов, Л. А. Грибов. Фортран-программы для расчетов колебаний молекул. Деп. ВИНТИ, № 4018, 1976.
- [9] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. «Наука», М., 1972.
- [10] Э. Камке. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. «Наука», М., 1965.

Поступило в Редакцию 4 апреля 1978 г.