

УДК 543.539.1:541

О НЕКОТОРЫХ БАЗОВЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ ПРИ ПОСТАНОВКЕ КВАНТОВЫХ ЗАДАЧ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

© 2010 Л.А. Грибов*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 19 июня 2009 г.*

Обсуждаются некоторые базовые вопросы, связанные с постановкой квантовых задач в теории строения и свойств молекулярных объектов. Обращается внимание на то, что для анализа сложных систем необходимо использовать дополнительную информацию из других областей науки с тем, чтобы доопределить проблему. Показывается, что практически пригодные для прогноза формулировки квантовых задач получаются только при сочетании операторного (дифференциальные уравнения) и матричного формализма, причем эти подходы не эквивалентны, но находятся во взаимодополняющих отношениях. Предлагается естественная структура электронно-колебательных волновых функций в виде линейной комбинации строго определенных базисных.

Ключевые слова: многоатомные молекулы, квантовые задачи, дополнительность, уравнение Шредингера, матрицы.

ВВЕДЕНИЕ

Одно из главных направлений развития науки и технологий в XXI веке, несомненно, будет связано с интенсивным освоением мира молекул, молекулярных ассоциатов, нанообъектов и т.д. Невероятное количество различных возможностей — от создания новых материалов до молекулярных машин и приемно-преобразующих информационных устройств — делает мир микроструктур исключительно перспективным. Ясно, что активное вторжение в этот мир возможно только при развитии не только фундаментальной науки, но и инженерного оформления, позволяющего с помощью компьютерных экспериментов сузить область поиска и с высокой степенью вероятности прогнозировать свойства проектируемого объекта.

Традиционно молекулярными объектами занимались химики. Ими накоплен громадный эмпирический материал, на базе которого успешно решается большое число чрезвычайно важных задач. К сожалению, чисто химические знания при всем их богатстве и искусстве представителей химической науки не позволяют направленно решать упомянутые выше новые проблемы. Здесь уже требуется опора на квантовую физику и информатику.

В соответствующей области науки, обобщенно называемой квантовой химией, не только решен целый ряд принципиальных вопросов, но и создано большое число вычислительных приемов и комплексов программ для ЭВМ [1, 2], что позволяет уже сейчас сделать многие расчеты массовыми. Это не значит, однако, что остается только совершенствовать компьютеры. Более того, все в большей степени ощущаются застой в развитии квантовой химии и необходимость вернуться к обсуждению некоторых базовых проблем, прежде всего связанных с постановкой квантовых задач. Недостаточное понимание этих вопросов может сильно мешать выбору наиболее рациональных направлений движения от фундаментального знания к инженерному умению и приводить к непроизводительной трате сил и времени на решение задач, принципи-

* E-mail: gribov@geokhi.ru

ального значения не имеющих. Рассмотрению некоторых базовых проблем квантовой теории молекулярных объектов посвящена эта статья.

Уже на основе классической физики можно утверждать, что устойчивая система из положительных и отрицательных зарядов может существовать, если величины зарядов не являются постоянными, а зависят от относительного расположения частиц. Оперировав понятием "электронного облака", или непрерывно распределенного в пространстве отрицательного заряда, внутри которого находятся ядра, легко показать, что устойчивость молекулы получается тогда, когда плотность отрицательного заряда в разных участках пространства согласованно меняется так, чтобы при любых смещениях ядер от некоторого начального взаимного расположения возникали возвращающие силы, стремящиеся восстановить ситуацию. Понятно, что при таких условиях вся совокупность ядер как нераспадающаяся может находиться только в состоянии динамического равновесия, т.е. в состоянии незатухающих колебаний около определенной точки. В сущности, задача квантовой механики заключается в том, чтобы такое "дыхание" электронного "облака" описать так, чтобы предсказать устойчивость и свойства заданной совокупности электронов и ядер. Об этом писал еще очень давно Р.П. Фейнман [3].

Отсюда следует, что никакие уравнения, в которых раздельно рассматриваются электронные и ядерные движения, не являются адекватными общей задаче о молекуле как неразрывной совокупности электронов и ядер. Например, традиционное приближение Борна—Оппенгеймера [4] позволяет оценить влияние движений ядер на электронные характеристики, но не дает возможности описать собственно колебания молекул, т.е., например, ИК спектры.

Казалось бы, все просто: необходимо сформулировать общее уравнение Шредингера и найти способ его решения. При этом классическое представление о том, что существуют только парные кулоновские взаимодействия между электронами и ядрами, сохраняется и в уравнении Шредингера при записи его потенциального слагаемого. Но достаточно ли этого, и все ли сведется к чисто математической проблеме поиска решения такого уравнения? Обсудим этот вопрос.

Сразу укажем, что задача теоретического описания строения и процессов превращений молекул на базе квантовой теории всегда включает два этапа:

- 1) получение численных характеристик наблюдаемого различными методами геометрического строения молекул и более сложных молекулярных образований;
- 2) анализ процессов внутри одной молекулярной системы (взаимодействие с внешним полем и спонтанное излучение) и структурных превращений — реакций изомер-изомер, синтез и разложение.

Возможность включения последних в список реакций определяется тем, что при любых процессах выполняется принцип близкодействия и не меняется полный атомный состав объекта. Это позволяет трактовать любые превращения как результат перестановки атомов относительно друг друга внутри общей ограниченной области пространства. В результате такой перестановки образуется либо снова устойчивая форма (структурный изомер), либо слабо связанный легко распадающийся димер. Такая постановка проблемы, естественно, приводит к описанию состояний системы в терминах заселенностей уровней энергии, отвечающих набору допустимых стационарных состояний.

Если ввести понятия вероятностей переходов между уровнями под действием внешних полей и безызлучательных переходов при реакциях, то кинетика развивающихся от некоторого начального состояния процессов в очень большом числе случаев описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = Pn. \quad (1)$$

Здесь $\frac{dn}{dt}$ — матрица-столбец скоростей изменения заселенностей (n) уровней энергии молекулярного ансамбля, состоящего как из исходных молекул, так и продуктов реакции; P — квадратная матрица (она может включать зависящие от времени элементы) вероятностей всевоз-

возможных переходов. В простейшем случае $P = \text{const}$ и невырожденная. Тогда получим:

$$n = \exp(Pt)n_0.$$

Здесь n_0 — начальные заселенности уровней молекул ансамбля. Значения элементов столбца n_0 определяются постановкой эксперимента. Такой подход позволяет естественным образом ввести понятие траектории реакции, потоков энергии и информации и т.д. [5].

ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О РАСЧЕТЕ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ

Проблема устойчивости в целом нейтральной совокупности электронов и ядер в общем виде была рассмотрена Г.М. Жислиным [6—8]. Им было показано, что находящаяся в ограниченном пространстве нейтральная по суммарному заряду совокупность взаимодействующих по закону Кулона электронов и ядер может находиться в стационарных состояниях, отвечающих уравнению Шредингера с гамильтонианом наиболее общего вида,

$$\hat{H} = \hat{T}_э + \hat{T}_я + V_{ээ} + V_{эя} + V_{яя} \quad (2)$$

(обозначения понятны).

Для достаточно сложных систем экспериментально такие состояния проявляются, в частности, в виде структурных изомеров (метилацетилен и аллен, например), которые обычно рассматриваются как отдельные молекулы одного и того же атомного состава. Результат Жислина доказывает, что никаких специфических химических взаимодействий между образующими молекулы частицами нет. Поэтому можно сказать, что сам факт существования молекул обосновывается на базе первых принципов квантовой теории. Наличие же структурных изомеров показывает, что квадраты волновых функций для стационарных состояний должны иметь максимумы при определенных относительных расположениях ядер (геометрии изомеров).

К сожалению, этим и ограничиваются априорные возможности квантовой теории. Связано это с тем, что для 30—40 атомных систем могут существовать десятки миллионов структурно-изомерных форм (для простой совокупности C_6H_6 уже более сотни: бензол, призан, бициклопропил и др.). Поэтому без введения с самого начала ограничений на область поиска устойчивых молекулярных образований решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (2) бессмысленно. Задача является недоопределенной. Дополнительные условия вводятся на основании данных эксперимента, химических правил, аналогий и др. [9].

Математически наложение дополнительных условий наиболее естественно вводить с помощью задаваемой в пространстве относительных координат ядер потенциальной ямы, минимум которой отвечает априорному представлению о геометрии выбранного изомера или димера для реакций синтеза или разложения. Тем самым выделяется некоторая область пространства (окрестность точки минимума введенного потенциала), внутри которой и ищется решение молекулярной задачи.

После этого можно, отправляясь от начальной точки, уточнить геометрические характеристики устойчивой структурной формы. Заметим, что при таком подходе задачи как для основного, так и для возбужденных состояний даже одного изомера решаются как отдельные. Полученные таким образом решения уже не будут отвечать оператору (2). Опыт показывает, однако, что подобный алгоритм приводит к результатам, неплохо согласующимся с экспериментами.

Не следует такой прием рассматривать как способ поиска приближенного решения общего уравнения Шредингера с оператором (2), так как получаемые волновые функции имеют локальный характер и их нельзя распространять на всю область возможных значений координат.

Сказанное приводит к выводу, что ни о каких так называемых точных решениях общей электронно-ядерной задачи не может быть и речи. Действительно, оказывается, что при практических вычислениях на каждом шаге приходится вводить эмпирические поправки с тем, чтобы достичь согласия с экспериментом: масштабирующие множители для задач о колебаниях, пользоваться полуэмпирическими методами для нахождения уровней энергии электронов и др.

Вернемся к оператору (2). В нем выделяется слагаемое

$$\hat{H}_э = \hat{T}_э + V_{ээ} + V_{эя}.$$

Заметим, что такое выражение нельзя использовать в качестве гамильтониана некоторого уравнения Шредингера, так как при записи последнего требуется, чтобы как операторы \hat{T}_3 , так и $V_{э3}$ и $V_{я3}$ содержали только одни переменные (координаты). Для $V_{э3}$ это условие выполняется лишь тогда, когда ядра неподвижны. Зафиксируем положение ядер в лабораторной системе декартовых координат (R). В той же системе координат текущие координаты электронов обозначим символом r . В этом случае получается оператор $\hat{H}_3(r, R)$, который отвечает задаче о движении электронов в поле неподвижных кулоновских центров. Решение этой задачи приводит к набору дискретных уровней энергии и всегда возможно [10]. При этом потенциальная часть в такой задаче (назовем ее электронной) содержит только фундаментальные взаимодействия. Слагаемое

$$\hat{H}_я = \hat{T}_{эя} + V_{яя}$$

зависит от координат ядер и также содержит лишь фундаментальные взаимодействия. Однако в отличие от \hat{H}_3 оператор $\hat{H}_я$ не отвечает устойчивой совокупности частиц.

Поступим следующим образом. Зафиксируем значение слагаемого $V_{яя}$ для того же расположения ядер, что и в задаче о движении электронов, и присоединим такое слагаемое к оператору \hat{H}_3 . К собственным числам его просто аддитивно прибавится значение $V_{яя}$, а собственные функции не изменятся.

Воспользуемся дополнительными соображениями и выберем расположение ядер, отвечающее априорно заданной геометрии объекта, например, для системы C_6H_6 , близкой к геометрии молекулы бензола. Если теперь варьировать в электронной задаче расположение ядер в некоторой окрестности выбранной исходной геометрии системы, то получим верное для любого конкретного случая (точка в пространстве декартовых координат ядер R) соотношение

$$\hat{H}_3(r, R)\Psi_3(r, R) = E_3(R)\Psi_3(r, R).$$

Здесь r — текущие декартовы координаты электронов. При изменении R получим

$$\int \Psi_3(r, R)\hat{H}_3(r, R)\Psi_3(r, R)dr = E_3(R).$$

Здесь и ниже будем считать, что все функции Ψ_3 и далее $\Psi_я$ действительны. В квантовой химии так и бывает. Заметим, что задача решается для конечного набора точек R , и поэтому $E_3(R)$ также образует дискретный набор величин.

Очень важно, что значения собственных чисел $E_3(R)$ не будут зависеть от поступательных и вращательных движений системы как целого, а только от относительных расположений ядер. Опишем их координатами Q , явно не связанными с координатами R . Тогда

$$E_3(R) = E_3(Q).$$

Может оказаться, что значения $E_3(Q)$ имеют минимум в некоторой точке Q . Примем ее за начало отсчета координат Q . Тогда всегда можно считать, что

$$E_3(Q) = E_3(0) + \Delta E_3(Q).$$

Пока говорилось только о решении задачи о движениях электронов. Существование ИК спектров показывает, что вполне можно считать, что относительные движения ядер совершаются внутри некоторой потенциальной ямы. Записывая оператор $\hat{T}_я$ в относительных координатах, получим гамильтониан

$$\hat{H}_я(Q) = \hat{T}_я(Q) + W(Q).$$

Здесь $W(Q)$ — потенциал для движения ядер. Фундаментальные взаимодействия явно не присутствуют. Решая независимо от электронной колебательную задачу с гамильтонианом $\hat{H}_я(Q)$, получим дискретный набор собственных функций $\Psi_я(Q)$ и значений $E_я(Q)$. Между решениями электронной задачи и задачи о движении ядер можно установить связь, если конкретизировать выбор потенциала $W(Q)$. Для этого образуем матричный элемент

$$\begin{aligned} H_{эя} &= \int \Psi_3(r, R)\Psi_я(Q)[\hat{H}_3(r, R) + \hat{T}_я(Q)]\Psi_3(r, R)\Psi_я(Q)drdQ = \\ &= \int \Psi_я(Q)[E_3(Q) + \hat{T}_я(Q)]\Psi_я(Q)dQ. \end{aligned}$$

Выше говорилось, что значения $E_3(Q)$ всегда относятся к дискретному набору точек R . Этот набор, кроме того, определен в ограниченной области пространства. Отсюда следует, что выражение

$$E_3(Q) + \hat{T}_я(Q)$$

не образует гамильтониана. Можно, однако, потребовать, чтобы потенциал $W(Q)$ был выбран так, чтобы для точек R , при которых решались электронные задачи, значения $W(Q)$ и $E_3(Q)$ совпадали наилучшим образом. Если значения $E_3(Q)$ приближенно укладываются на некоторую поверхность в виде ямы, то всегда можно построить $W(Q)$ в форме параболоида:

$$W(Q) = \frac{1}{2} k Q^2.$$

Подставляя в формулу $H_{эя}$ вместо $E_3(Q)$ функцию $[E_3(0) + W(Q)]$ и ограничиваясь функцией $\Psi_3(r, 0)$, найдем, что

$$H_{эя} = E_3(0) + E_я \quad \text{при} \quad \Psi_{эя} = \Psi_3(r, 0) \Psi_я(Q).$$

Получается аналогия с задачей, в которой гамильтониан записывается в разделяющихся электронных и ядерных переменных.

Как уже говорилось, описанный алгоритм поиска уровней энергии и собственных функций электронно-ядерной задачи приводит, при некоторой дополнительной корректировке, к вполне разумным результатам. В этом случае решение одной задачи с гамильтонианом (2) заменяется решением многих частных задач. К одному общему уравнению все свести нельзя, но вполне можно построить общую энергетическую матрицу, используя найденные для отдельных областей пространства функции $\Psi_{эя} = \Psi_3 \Psi_я$ в качестве базисных в линейной комбинации, отвечающей обобщающей функции $\Psi_{эя}$. Это отвечает процедуре Бубнова—Галёркина.

Получается, что проблема с самого начала должна ставиться как матричная, причем конкретные численные значения ее элементов будут зависеть от того, каким образом они вычисляются или задаются.

Пока говорилось об одной молекулярной структуре. Теперь учтем, что устойчивая совокупность ядер и электронов может находиться в разных достаточно долго живущих и интерпретируемых как различные молекулы формах. В общей теории такие формы (структурные изомеры) можно рассматривать как различные квазистационарные состояния одной и той же нераспадающейся совокупности заряженных частиц: ядер и электронов. Экспериментально установлено, что возможны спонтанные переходы между такими структурами. Например, легко происходит переход молекулы метилацетилена в аллен. Это уже химическая реакция. При реакции происходят сильные изменения взаимного расположения ядер. Это также можно учесть с помощью матричного формализма.

Простейшая, но вполне пригодная для получения общих выводов, энергетическая матрица, аналогичная уравнению Шредингера с оператором (2), будет иметь блочный вид с диагональными матрицами-блоками с элементом

$$E_{эя}^{(kv)} = E_3^{(k)}(0) + E_я^{(k)}(v)$$

и недиагональными блоками с элементами

$$h_{kn} = \frac{1}{2} (E_{эя}^{(k,v)} + E_{эя}^{(n,v)}) S_{(k,v)}^{(n,v)}.$$

Здесь $E_3^{(k)}(0)$ — значение энергии для одного из минимумов задачи о движении электронов в поле неподвижных ядер (это может быть как основное состояние, так и электронно-возбужденное) и $E_я^{(k)}(v)$ — зависящие от квантовых чисел v колебательные уровни энергии для k -го электронного состояния. Существенно, что отвечающие $E_3^{(k)}(0)$ относительные расположения ядер (геометрии изомера в основном и возбужденных состояниях) будут различными. Символом $S_{(k,v)}^{(n,v)}$ обозначен интеграл перекрытия собственных функций вида $\Psi_{эя}^{(k,v)} = \Psi_3^{(k)}(0) \Psi_я^{(k,v)}$.

Функции $\psi_{\text{я}}^{(k,v)}$ отвечают гармонической задаче, тогда

$$S_{(k,v)}^{(n,v)} = \int \psi_{\text{э}}^{(k)}(0) \psi_{\text{э}}^{(n)}(0) dr \cdot \int \psi_{\text{я}}^{(k,v)} \psi_{\text{я}}^{(k,v)} dQ.$$

Алгоритмы вычислений с учетом [11, 12] изложены в [5, 13]. Пользуясь вариантом [14] теории возмущений и считая $h_{\text{эя}}^{(k,v)}$ малыми, можно записать для собственных значений основного состояния:

$$E_{\text{эя}}^{(k,v)} = E_{\text{эя}}^{(k,v)}(0) + \sum_{n \neq k} h_{kn} \text{tg} \left[\frac{1}{2} \text{arctg} \left(\frac{2h_{kn}}{E_{\text{эя}}^{(k,v)} - E_{\text{эя}}^{(n,v)}} \right) \right] \quad (3)$$

и показать, что в результате взаимодействия основного и первого электронно-возбужденного состояния получится эффект, аналогичный сгущению верхних уровней энергии в обычной задаче об ангармонических колебаниях ядер молекул в морзевском потенциале. Именно поэтому для оценки ангармонических эффектов оказывается применимой модель движения ядер в яме с многомерным ангармоническим потенциалом. Для возбужденных электронных состояний такой подход может оказаться неприменимым из-за наличия близких уровней энергии и существенных взаимодействий между соответствующими состояниями.

При воздействии на молекулу внешних возмущений могут происходить переходы между уровнями энергии. Эти эффекты проявляются в оптических спектрах в различных диапазонах: от далекого ИК до УФ. Переходы "сверху вниз" могут быть и спонтанными. При наличии двух или более структурно-изомерных или реакционных (димеры) форм возможно появление вырожденных или квазивырожденных состояний. Это приведет к смешиванию базисных функций или состояний комбинирующих структур и к спонтанным превращениям одной структуры в другую, т.е. к химической реакции. Резкое возрастание смешивания волновых функций подструктур будет происходить в области резонанса их уровней энергии. В простейшем случае двух резонирующих состояний для квадрата общей волновой функции получим выражение

$$\Psi(t)^2 = \Psi_1^2 \cos^2 \omega t + \Psi_2^2 \sin^2 \omega t.$$

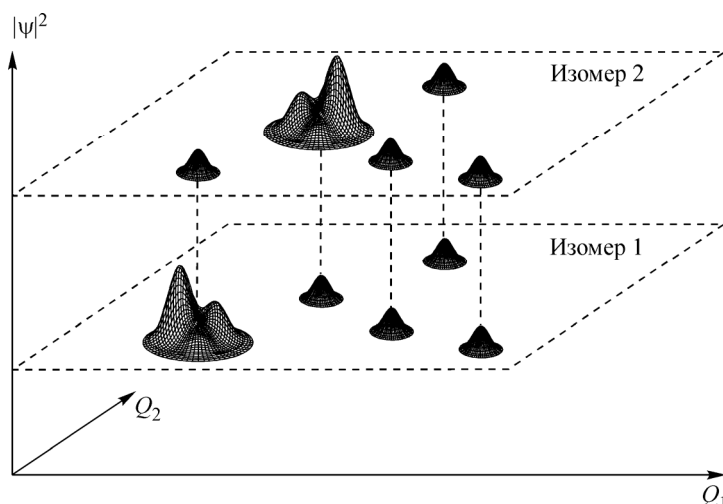
Здесь Ψ_1 и Ψ_2 — стационарные собственные функции резонирующих состояний подструктур; ω — частота квантовых биений. В хорошем приближении ее можно принять равной $\omega = ES/\hbar$, где E — значение уровня энергии; S — интеграл перекрывания функций Ψ_1 и Ψ_2 .

Важно отметить, что при резонансе всегда должен быть полный переход от исходного изомера к комбинирующему, независимо от величины ω . Она определяет скорость (вероятность) химического преобразования. В свою очередь, эта скорость связана с расстоянием между минимумами "ям" изомеров. Подробно весь подход описан в [5].

Изложенная выше схема решения проблемы об уровнях энергии и волновых функциях как отдельных систем с одинаковым набором атомов, так и взаимодействий их состояний полностью подобна задачам о спектрах молекул. Отличие от чисто спектральных задач в том, что в случае резонансов уровней энергии комбинирующих форм и, следовательно, вырождений и квазивырождений допускаются безызлучательные (при неизменной энергии) переходы между состояниями подсистем. При этом точно известны в линейной комбинации базисных функций начальные условия для выбора коэффициентов (элементов в столбце $c(t=0)$), так как эти условия отвечают наблюдаемой устойчивой исходной структуре.

Обсуждаемый путь расчета является наиболее последовательным и строгим. Он приводит к форме волновых функций, которую можно назвать естественной. Схематический вид квадратов этих функций показан на рисунке. Конкретные значения коэффициентов при входящих в линейную комбинацию функциях и значения матричных элементов зависят от числа базовых функций, учитываемых при постановке задачи. В этом смысле результат никогда не является точным. Более того, при выборе базисного набора и при вычислении матричных элементов приходится делать довольно много допущений. Вся история развития расчетных методов показывает, что успех достигается лишь при рациональном выборе упрощенных моделей. Практически ценные результаты на пути простого экстенсивного развития чисто математических про-

Схематическое изображение квадратов общей волновой функции многоатомной молекулы при наличии изомерных форм



цедур не могут быть получены. Невозможность решения уравнения с оператором вида (2) приводит к тому, что выбор моделей с самого начала делается с учетом способа формирования матрицы.

Бытует утверждение, что матричный и операторный подходы эквивалентны. Этот взгляд базируется на том, что если задан гамильтониан \hat{H} , то всегда можно свести дифференциальное уравнение к матричному. Если базисные функции принадлежат к одному полному ортонормированному набору, то расширение базиса ведет к уточнению значений собственных чисел и функций гамильтониана \hat{H} , так как процедура отвечает разложению функций в сходящийся ряд. Это условие, как правило, в квантовой химии не выполняется. К счастью, переход к матрицам возможен и тогда, когда базисные функции не принадлежат к полному набору. В этом случае, однако, увеличение числа функций в базисе может не привести к более точным выражениям для собственных функций оператора \hat{H} , а, более того, ухудшить их.

Конечный базис всегда приводит к конечным матрицам, в то время как для любого гамильтониана число собственных значений и функций бесконечно.

Но это еще не главное. С точки зрения формальной логики эквивалентными являются такие ситуации, когда из исходного положения A однозначно следует положение B и наоборот. Вот тут и обнаруживается, что если задача формулируется путем задания всех параметров в гамильтониане \hat{H} , то переход к матрицам возможен, если указан точный способ вычисления возникающих матричных элементов. Обратное неверно, так как если задача ставится как матричная и по каким-то соображениям задаются матричные элементы, то построить эквивалентное уравнение Шредингера нельзя! Чтобы пояснить сказанное, рассмотрим следующую вполне физическую постановку задачи: имеется нераспадающаяся совокупность атомов в основных состояниях с энергиями, отвечающими в тех или иных приближениях собственным энергиям этих атомов без учета их вхождения в молекулу. Это вполне отвечает Периодическому закону Менделеева. Знание таких энергий позволит заполнить диагональ энергетической матрицы. Взаимодействия атомов можно без ограничения общности охарактеризовать набором недиагональных элементов. Тогда сформулированная выше задача о молекуле вполне точно отражается в математической форме. Весь вопрос в том, откуда взять численные значения матричных элементов. Различные способы это сделать и приводят к различным вариантам так называемых полуэмпирических методов в квантовой химии.

Другой подход (*ab initio*, DFT) основан на введении отвечающей постановке задачи гамильтониана \hat{H} , что предполагает задание потенциала и др. Одно к другому не сводится. Различие в подходе хорошо иллюстрируется обоснованием так называемого метода атом-атомных потенциалов и, далее, всех вариантов методов молекулярной механики. Этот метод, базирую-

щийся на представлении о парных взаимодействиях атомов, нельзя обосновать, опираясь на формализм Шредингера. Отправляясь от матричного формализма, это сделать очень легко [15].

Ограничимся этими замечаниями и перейдем к вопросу о виде адекватных дифференциальным матричных уравнений.

МАТРИЧНЫЕ УРАВНЕНИЯ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛ

Начнем со стационарной задачи. Имеем уравнение $\hat{H}\Psi = E\Psi$. Ищем решение в форме линейной комбинации неортогональных базисных функций. Пусть $\Psi = \tilde{c}\phi$, где ϕ — столбец базисных функций и \tilde{c} — строка искоемых коэффициентов. Подстановка дает

$$(\hat{H}\tilde{\phi})c = E\tilde{c}c. \quad (4)$$

Выражение $(\hat{H}\tilde{\phi})$ есть матрица-строка, так как оператор \hat{H} действует одинаково на все функции ϕ_k . Умножим (4) слева на ϕ и проинтегрируем по пространственным координатам. Это приведет к уравнению

$$Hc = ES c, \quad (5)$$

где H — эрмитова (чаще всего симметричная вещественная) матрица с элементами

$$h_{km} = \int \phi_k \hat{H} \phi_m d^3 r$$

и S — симметричная матрица интегралов перекрывания. Обе матрицы S и H одним и тем же преобразованием

$$L = L_S \Lambda_S^{-1/2} L_H$$

приводятся к диагональному виду

$$\tilde{L}SL = I \text{ и } \tilde{L}HL = \Lambda_H.$$

Вот здесь заметим следующее. При переполненном базисе (это вполне может быть, например, при увеличении числа АО на одном центре) матрица S может стать особенной, и тогда матрица $\Lambda_S^{-1/2}$ отсутствует. Можно, однако, поставить задачу по-другому (см. [16]). Поскольку ортогональное преобразование L_S , диагонализующее матрицу S , существует всегда, даже если матрица особенная, то можно сформировать прямоугольную матрицу $L_S^{(\neq 0)}$, которая состоит из столбцов (собственных векторов) матрицы L_S , отвечающих ненулевым собственным числам. Тогда имеет место преобразование

$$\tilde{L}_S^{(\neq 0)} S L_S^{(\neq 0)} = \Lambda_S^{(\neq 0)}.$$

Здесь $\Lambda_S^{(\neq 0)}$ — диагональная матрица ненулевых собственных чисел матрицы S . Это позволяет образовать также прямоугольную матрицу

$$\tilde{L}_S^{(\neq 0)} (\Lambda_S^{(\neq 0)})^{-1/2},$$

приводящую матрицу S к единичной, но размера, равного числу ненулевых собственных чисел матрицы S .

Преобразование

$$(\Lambda_S^{(\neq 0)})^{-1/2} \tilde{L}_S^{(\neq 0)} H L_S^{(\neq 0)} (\Lambda_S^{(\neq 0)})^{-1/2} = H'$$

уменьшает размеры матрицы H , не нарушая ее симметрии. Дальнейшее ортогональное преобразование

$$\tilde{L}_H H' L_H = \Lambda_H$$

приводит матрицу H' к диагональному виду, сохраняя единичность матрицы S . Полная матрица L преобразований

$$\tilde{L}SL = I \text{ и } \tilde{L}HL = \Lambda_H$$

равна

$$L = L_S^{(\neq 0)} \Lambda_S^{-1/2} L_H.$$

Вся последовательность действий отвечает переходу от вектора c к вектору c' , такому, что $c = Lc'$ и $c' = L'c$. Матрица L' также прямоугольная и равна

$$L' = \tilde{L}_H (\Lambda_S^{(\neq 0)})^{1/2} \tilde{L}_S^{(\neq 0)}.$$

Тогда $L'L = I$. Заменяя в равенстве $Hc = ESc$ вектор c на c' и умножая его слева на \tilde{L} , получим

$$\tilde{L}HLc' = E\tilde{L}SLc' \quad \text{и} \quad \Lambda_H c' = Ec'. \quad (6)$$

Равенство (6) выполняется, если величины E равны величинам Λ_H , т.е. должны иметь смысл значений уровней энергии решаемого уравнения Шредингера (4).

Для нестационарного уравнения

$$i\hbar \dot{\Psi} = \hat{H}\Psi, \quad (7)$$

но при $\hat{H} = \text{const}$, считая также, что базис $\varphi = \text{const}$, а зависят от времени только элементы столбца c , придем к матричному уравнению:

$$i\hbar S \dot{c} = Hc.$$

Далее

$$i\hbar SL \dot{c}' = HLc'$$

и, поступая так же, как и выше,

$$i\hbar \dot{c}' = \Lambda_H c'.$$

Отсюда для элементов вектора c' получим

$$c'_k = c'_k(0) \exp\left(-i \frac{\lambda_H^{(k)}}{\hbar} t\right).$$

Если квантовая система находится в одном из стационарных состояний, то для одного k -го индекса $c'_k(0) = I$, а для других $c'_n(0) = 0$ ($n \neq k$). Соотношение $c = Lc'$ позволяет найти и начальные значения элементов столбца c .

В исходном базисе φ — собственная функция

$$\Psi(t) = \tilde{\varphi}c(t) = \tilde{\varphi}Lc' = \tilde{\varphi}L \left[\delta \exp\left(-i \frac{\lambda_H^{(k)}}{\hbar} t\right) \right] c'(0).$$

Матрица $[\delta \dots]$ — диагональная матрица с элементами $\delta_k = \exp\left(-i \frac{\lambda_H^{(k)}}{\hbar} t\right)$.

При $c'_k(0) = 1$ и $c'_n(0) = 0$ для ($k = n$) получим

$$\Psi_k(t) = \tilde{\varphi}l_k \exp\left(-i \frac{\lambda_H^{(k)}}{\hbar} t\right),$$

где l_k — k -й столбец матрицы L .

В задачах о химических реакциях в качестве начального выбирается одно из состояний, отвечающее собственной функции исходной реакционной структуры [5]. Тогда $c'(0) = L'c(0)$. Функция $\Psi(t)$ должна быть принята в форме

$$\Psi(t) = \tilde{\varphi}L \left[\delta \exp\left(-i \frac{\lambda_H^{(k)}}{\hbar} t\right) \right] L'c(0).$$

Это приведет к появлению квантовых биений.

Рассмотрим теперь задачу, в которой оператор $\hat{H} = \hat{H}(r, t)$ зависит от времени. В этом случае базисные функции следует принять в форме

$$\varphi_k = \varphi_k^{(0)} \exp\left(-i \frac{\lambda_H^{(k)}}{\hbar} t\right).$$

Выше отмечалось, что при решении задач при $\hat{H} = \text{const}$ функции $\varphi_k^{(0)}$ базисного набора могут быть зависимыми. Базисные функции, содержащие экспоненты, всегда независимы. Поскольку при выборе $\varphi_k^{(0)}$ и экспонент возможен значительный произвол, то целесообразно и функции $\varphi_k^{(0)}$ выбирать независимыми. Это можно сделать, если в качестве $\varphi_k^{(0)}$ принять независимые линейные комбинации функций подходящего оператора стационарной задачи, при постановке которой допускается использование "избыточного" базиса.

Будем считать поэтому, что функции $\varphi_k^{(0)}$ независимы. Конечно, нужно, чтобы базис вводился с учетом физической природы задачи.

Ищем решение уравнения Шредингера

$$i\hbar \dot{\Psi} = \hat{H}(r, t)\Psi$$

в форме

$$\Psi(t) = \tilde{\varphi}(r)[\delta \dots]c(t).$$

Здесь $[\delta \dots]$ — диагональная матрица с элементами $\delta_k = \exp\left(-i \frac{\lambda_H^{(k)}}{\hbar} t\right)$. Все $\lambda_H^{(k)} \neq 0$. Производная по времени от функции равна

$$\dot{\Psi} = \tilde{\varphi}(r) \left(-\frac{i}{\hbar} \Lambda_H\right) [\delta \dots]c(t) + \tilde{\varphi}(r)[\delta \dots]\dot{c}(t),$$

отсюда

$$i\hbar \dot{\Psi} = \tilde{\varphi}(r)\Lambda_H[\delta \dots]c(t) + i\hbar\tilde{\varphi}(r)[\delta \dots]\dot{c}(t) = \hat{H}(r, t)\tilde{\varphi}[\delta \dots]c(t). \quad (8)$$

Умножая (8) слева на φ и затем на $[\delta \dots]^*$ и интегрируя по пространственным координатам, получим, учитывая перестановочность диагональных матриц Λ_H и $[\delta \dots]$, уравнение:

$$([\delta \dots]^* S[\delta \dots])\Lambda_H c(t) + i\hbar([\delta \dots]^* S[\delta \dots])\dot{c}(t) = \{([\delta \dots]^* H(r, t)[\delta \dots])\}c(t). \quad (9)$$

В (9) матрица $[\delta \dots]^*$ комплексно сопряженная к матрице $[\delta \dots]$. Матрицы $([\delta \dots]^* S[\delta \dots])$ и $([\delta \dots]^* H(r, t)[\delta \dots])$ — эрмитовы сопряженные. Их собственные числа действительны. Напомним, что базисные функции в виде произведений $\varphi_k \exp\left(-i \frac{\lambda_H^{(k)}}{\hbar} t\right)$ всегда можно ввести как независимые. Поэтому, в частности, у матрицы $([\delta \dots]^* S[\delta \dots])$ все собственные числа вещественны.

Перепишем уравнение (9) в виде:

$$\begin{aligned} & i\hbar Y^* ([\delta \dots]^* S[\delta \dots])Y(Y^* \dot{c}) = \\ & = Y^* ([\delta \dots]^* H(r, t)[\delta \dots])Y(Y^* c) - Y^* ([\delta \dots]^* S[\delta \dots])Y(Y^* \Lambda_H Y)(Y^* c). \end{aligned} \quad (10)$$

Примем матрицу Y унитарной, отвечающей преобразованию

$$Y^*([\delta \dots]^* S[\delta \dots])Y = \Lambda_S,$$

где Λ_S — диагональная матрица собственных чисел эрмитовой матрицы

$$([\delta \dots]^* S[\delta \dots]) \text{ и } Y^* Y = Y^* Y = I.$$

Все элементы матрицы Λ_S вещественны. Совершая замену переменных

$$Y^* \dot{c} = \dot{c}' \text{ и } Y^* c = c' \text{ (} Y = \text{const),}$$

найдем:

$$i\hbar \Lambda_S \dot{c}' = H'(r, t)c' - \Lambda_S \Lambda_H' c' \quad (11)$$

и

$$i\hbar \Lambda_S^{1/2} \dot{c}' = \Lambda_S^{1/2} H'(r, t)c' - \Lambda_S^{1/2} \Lambda_H' c'. \quad (12)$$

В (11) матрица

$$H'(r,t) = Y^*([\delta \dots]^* H(r,t)[\delta \dots])Y \quad \text{и} \quad \Lambda'_H = Y^* \Lambda_H Y.$$

Сделаем еще одну замену переменных $\Lambda_S^{1/2} c' = c''$ или $c' = \Lambda_S^{-1/2} c''$. Равенство (12) тогда примет вид

$$i\hbar \dot{c}'' = \Lambda_S^{-1/2} H'(r,t) \Lambda_S^{-1/2} c'' - \Lambda_S^{1/2} \Lambda'_H \Lambda_S^{-1/2} c'' = \{\Lambda_S^{-1/2} H'(r,t) \Lambda_S^{-1/2} - \Lambda_S^{1/2} \Lambda'_H \Lambda_S^{-1/2}\} c''. \quad (13)$$

Матрицы в скобках — эрмитовы. Получается снова матричное уравнение вида

$$i\hbar \dot{c}'' = H'' c''. \quad (14)$$

Это уравнение и следует принять в качестве уравнения непосредственно соответствующего уравнению

$$i\hbar \dot{\Psi} = \hat{H}(r,t) \Psi.$$

Все выкладки показывают, что адекватные дифференциальным матричные уравнения могут быть построены при весьма произвольном наборе базисных функций как для случая $\hat{H} = \text{const}$, так и $\hat{H} = \hat{H}(r,t)$. Это позволяет с самого начала выбирать различными способами матричную форму математического описания выбранной физической модели явления, либо задавая сразу численные значения матричных элементов, либо оценивать их с помощью моделей в зависимости их от пространственных координат и времени. Конечно, необходимо это делать так, чтобы не нарушать эрмитовости матрицы H'' .

МОДЕЛИ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛ

Выше подробно говорилось о том, что найти решение уравнения Шредингера с гамильтонианом общего вида (2) для сложной молекулы вообще нельзя.

Можно, однако, с помощью определенных алгоритмов и дополнительных сведений о правилах валентности, запрещенных структурных элементах и др. (эти сведения давно используются в экспертных системах для генерации возможных изомерных форм (см. [9]), сформировать энергетическую матрицу, охватывающую все учитываемые состояния одной изомерной структуры и ряда изомеров.

Конечно, формировать эту матрицу можно различными способами. Различие будет проявляться в способах вычислений матричных элементов. Получаемые варианты выбора энергетической матрицы нельзя рассматривать как более точные или менее точные. Это разные постановки квантовой задачи, отвечающие разным моделям.

Здесь уместно сделать еще одно замечание. Выше было показано, что если даже ограничиться одним изомером, то все равно его электронно-колебательные функции будут представляться линейными комбинациями функций, в которых электронные составляющие, отвечающие решениям стационарных электронных задач в точках минимумов $E_3^{(k)}(Q)$ будут сдвинуты по отношению друг к другу. Если этот сдвиг, как это обычно и бывает в сложных молекулах, невелик, то такие функции можно получить обычным методом разложения в ряд по нормальным координатам основного состояния центрированных в одной точке электронных функций для разных состояний. Тогда вместо линейной комбинации можно построить зависящие от колебательных координат функции $\Psi_3^{(k)}(r,Q)$ и использовать их для построения базиса. Подход напоминает подбор гауссовых аппроксимаций при выборе АО в обычной электронной задаче.

Такие функции $\Psi_{3\alpha} = \Psi_3(r,Q)\Psi_\alpha(Q)$, которыми часто пользуются, снова не будут собственными функциями уравнения с оператором (2), а лишь более или менее близкими к нему в малой области около минимума $E_3(Q)$, когда можно считать, что

$$\Psi_3 = \Psi_3(0) + \left(\frac{\partial \Psi_3}{\partial Q} \right)_0 Q.$$

Это соответствует адиабатическому приближению.

Если просто пренебречь всеми недиагональными элементами, то вместо одной задачи получим множество независимых задач для отдельных частных случаев. На основе каких-то общих соображений нельзя показать, что один способ построения энергетической матрицы является более точным, чем другой.

Понятие точности в квантовой теории строения и свойств молекул требует разъяснения. Это и было сделано в специальной статье [17]. Практическая ценность той или иной модели определяется степенью перекрытия областей локализации двух нечетких множеств: множества вычисленных значений изучаемых характеристик и множества экспериментальных данных. К сожалению, такая работа проводится очень редко, что и порождает многочисленные, сплошь и рядом не имеющие особого смысла ширококвещательные претендующие на значимость заключения.

ВЫВОДЫ

Подведем итог. При любой постановке квантовых задач о пространственных структурах молекул можно лишь уточнять эти структуры, но не прогнозировать их "с самого начала". Такой прогноз сейчас делается не на основе "первых принципов" квантовой теории, а на базе эмпирических правил валентности, структурной химии и др. Это приводит к разрыву последовательной логики чисто физического описания развития мира от появления элементарных частиц и атомов до следующего уровня организации материи — мира молекул. Разрыв этот сейчас не заполнен. Квантовая задача, в которой используется уравнение Шредингера в общем виде с учетом лишь фундаментальных кулоновских взаимодействий между заряженными частицами, является недоопределенной. Наложение необходимых дополнительных условий не эквивалентно введению обычных краевых.

Все рассмотрение проблем постановки квантовых задач в теории строения и свойств молекул со всей определенностью показывает, что успех может быть достигнут только на пути, при котором матричный формализм и формализм дифференциальных уравнений находятся во взаимодополняющем сочетании. С помощью матричного формализма можно описать проблему самого общего вида, а на базе уравнения Шредингера можно оценить значения матричных элементов. В полном соответствии с принципом дополненности Н. Бора уклонение в одну крайность может привести к утрате сведений о внутреннем содержании матричных элементов общей энергетической матрицы, а уклонение в другую — к невозможности поставить задачу так, чтобы она отвечала наиболее общему представлению о молекуле как о совокупности взаимодействующих друг с другом по закону Кулона электронов и ядер. Важно отметить, что после решения матричного уравнения можно снова вернуться к формализму Шредингера и построить распределенные в пространстве волновые функции.

Любая полезная для прогноза строения и свойств молекул теория может быть создана только на основе сочетания матричного и операторного (дифференциальные уравнения) подходов. Ранее на это обращалось специальное внимание в [17]. Все время необходимо переходить от понятий волновой механики с непрерывными волновыми функциями к матрицам с дискретными собственными векторами и от них снова к функциональным выражениям, так как именно последние оказываются наиболее удобными для вычислений вероятностей оптических переходов между уровнями энергии, дипольных моментов и др. Неизбежная потеря явного учета лишь фундаментальных взаимодействий между ядрами атомов на этапе задания матричных элементов при использовании "матричного языка" приводит к необходимости введения разного рода модельных выражений, большого числа параметров и к решению обратных задач. Именно с помощью последних на основе обработки достаточно больших массивов экспериментальных данных можно создать таблицы параметров молекулярных моделей, пригодных для описания различных свойств молекулярных объектов и массовых расчетов на инженерном уровне. Именно это и надо иметь в виду при создании такого аппарата, который наиболее рационален для перехода от фундаментального знания к инженерному умению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 03. – USA, Pittsburgh PA, Gaussian Inc., 2003.
2. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347.
3. *Feinman R.P.* // Phys. Rev. – 1939. – **56**. – P. 340.
4. *Born M., Oppenheimer R.* // Ann. d. Phys. – 1927. – **84**. – P. 457.
5. *Грибов Л.А., Баранов В.И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига / URSS, 2006.
6. *Жислин Г.М.* // Тр. Моск. матем. общества. – 1960. – № 9. – С. 81.
7. *Жислин Г.М.* // Теор. и матем. физика. – 1971. – № 7. – С. 332.
8. *Антонец М.А., Жислин Г.М., Шерешевский П.А.* // Там же. – 1973. – № 16. – С. 235.
9. *Эляшберг М.Е.* // Успехи химии. – 1999. – **68**, № 7. – С. 579.
10. *Новосадов Б.К.* Методы решения уравнений квантовой химии. Основы теории молекулярных орбиталей. – М.: Наука, 1988.
11. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. Изд. 2. – М.: Наука, 1972.
12. *Грибов Л.А.* Колебания молекул. – М.: Изд-во ЛКИ/URSS, 2009.
13. *Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю.* Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. – М.: Наука, 1997.
14. *Gribov L.A., Novosadov B.K., Nikitin O.Yu., Raitblat L.T.* // J. Mol. Struct. – 1989. – **188**. – P. 175.
15. *Грибов Л.А.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 2. – С. 311.
16. *Gribov L.A., Novosadov B.K.* // J. Mol. Struct. – 1986. – **136**. – P. 175.
17. *Грибов Л.А.* // Рос. хим. журнал. – 2005. – **49**, № 2. – С. 137.