

УДК 539.194.01

**О ЧИСЛЕННОМ РЕШЕНИИ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ
ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНТЕГРАЛЬНОГО ОПЕРАТОРА
ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ****Л.А. Грибов, Б.К. Новосадов***Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН, Москва*
E-mail: l_gribov@mail.ru*Статья поступила 29 марта 2012 г.*

Описан алгоритм численного решения предложенного в [1—5] уравнения Шредингера, в котором оператор электронно-ядерного взаимодействия имеет интегральную форму по ядерному распределению, а само уравнение записывается в разделяющихся переменных электронов и ядер.

Ключевые слова: уравнение Шредингера, гамильтониан молекулы, квантовая химия, численное решение.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Напомним некоторые важные особенности общепринятого решения задачи об уровнях энергии и волновых функциях для многоатомной молекулы.

Уже неоднократно отмечалось, что уравнение Шредингера с оператором

$$\hat{H}_{en} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en} + \hat{T}_n + V_{nn} \quad (1)$$

(индекс e относится к электронам, а индекс n — к ядрам), где учитываются только кулоновские взаимодействия частиц, не отражает конкретную химическую структуру молекулы и поэтому его фактически никогда для сложных молекул и не решают. Пользуются отвечающим классике модельным подходом, согласно которому устойчивость той или иной структурно-изомерной формы определяется равенством действующей на любое ядро кулоновской силы отталкивания от других ядер и противоположно направленной силы притяжения к непрерывно распределенному в пространстве молекулы отрицательному заряду ("облако" электронов).

Условие такого равенства сил приводит к поиску минимума функции

$$F = V_{nn}(Q) + E_0(Q),$$

где E_0 — уровень энергии для основного состояния в уравнении с гамильтонианом

$$\hat{H}_{en} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{en}. \quad (2)$$

Задача решается при фиксированных положениях ядер. Изменение их взаимного расположения приводит к параметрической зависимости E_0 и V_{nn} от относительных координат ядер — Q . Точка, при которой силы ядерно-ядерного отталкивания точно компенсируются силами электронно-ядерного взаимодействия, определяется условием $\frac{\partial F(Q)}{\partial Q} = 0$. Здесь и ниже простой

символ дифференцирования по Q введен с целью упрощения записи. Дифференцирование ведется, разумеется, по многим переменным.

Если $\frac{\partial F(Q)}{\partial Q} = 0$ (это условие отвечает минимуму $F(Q)$), то в поле $F(Q)$ возникает устойчивое равновесие и "яма", кривизну которой в минимуме можно найти и составить новое уравнение с гамильтонианом

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F(Q)}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2.$$

Это позволяет рассчитать уровни энергии и определить функции для колебаний ядер.

Видно, во-первых, что задачи об электронах и ядрах решаются независимо, общего уравнения нет и поэтому обычно используемые функции $\Psi_{en} = \Psi_n \Psi_e$ вообще не соответствуют электронно-ядерной задаче. Во-вторых, поскольку функционалы $F(Q)$ для различных электронно-возбужденных состояний также различны, то для того, чтобы найти множество уровней энергии для электронно-колебательных состояний надо решать различные уравнения Шредингера. Это приводит к значительным трудностям, прежде всего, при расчетах вибронных спектров [6].

С целью обойти эти трудности и сделать постановку всей задачи более строгой было в [1—5] предложено уравнение Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H}_{en} = \hat{T}_e + V_{ee} + \int V_{en} \Psi_n^2(Q) dQ + \hat{T}_n + W_{nn}. \quad (3)$$

Здесь W_{nn} — потенциал, отвечающий упругим взаимодействиям ядер (такая модель непосредственно следует из экспериментов по определению пространственных структур молекул); Ψ_n — функция, описывающая квантовую "размазанность" ядер. Для так называемых "жестких" молекул, когда имеются только колебательные движения ядер, в самом простом случае Ψ_n можно принять неизменной и отвечающей состоянию нулевых колебаний. Тогда оператор (3) сразу описывает все состояния системы (электронно-колебательные) с явным учетом квантованности движений ядер и, что важно, в разделяющихся переменных Q и r (координаты электронов), несмотря на явную связь колебаний ядер и электронных состояний.

Легко записать и совокупность операторов \hat{H}_e для электронных движений в виде

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + V_{ee} + \int V_{en} \Psi_n^2(Q) dQ, \quad (4)$$

выбирая каждый раз функцию Ψ_n как одну из собственных функций для оператора колебательной задачи $\hat{H}_n = \hat{T}_n + W_{nn}$. Разделение переменных при этом сохраняется, функции Ψ_{en} строго имеют вид $\Psi_{en} = \Psi_e \Psi_n$, а уровни энергии $E_{en} = E_e + E_n$.

Существенно, что все функции общей совокупности Ψ_{en} ортонормированы, хотя и не образуют полного набора. Исчезает также проблема разных "ям" для разных электронных состояний. Дальнейший переход к энергетической матрице становится очень простым [7]. Существенным является также то, что движение электронов в размазанных кулоновских полях дает более широкую область электронной плотности как внутри молекулы, так и во внешней области ядерного полиэдра, что соответствует физической картине большей подвижности электронного облака молекулы при химических превращениях, чем в вычислительной модели фиксированных ядер.

В данной статье опишем вычислительный алгоритм, реализующий изложенную выше идею.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Кулоновский оператор V_{en} допускает многократное дифференцирование. Поэтому всегда можно представить его степенным полиномом (ограничимся квадратичным членом)

$$V_{ne} = V_{en}(0) + \left(\frac{\partial V_{en}}{\partial Q} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V_{en}}{\partial Q^2} \right)_0 Q^2. \quad (5)$$

Разложение ведется в области дна "ямы". Символ Q относится к нормальным координатам. Подстановка этого выражения в соответствующий интеграл приводит к выражению:

$$\int V_{\text{en}} \Psi_n^2 dQ = V_{\text{en}}(0) + \frac{1}{2} \langle |Q^2| \rangle \left(\frac{\partial^2 V_{\text{en}}}{\partial Q^2} \right)_0. \quad (6)$$

Здесь использовано гармоническое приближение для оператора \hat{H}_n и правила отбора для матричных элементов ($\langle |Q| \rangle$ и $\langle |Q^2| \rangle$) гармонического осциллятора. Поэтому первые производные $\left(\frac{\partial V_{\text{en}}}{\partial Q} \right)_0$ исчезнут ($\langle |Q| \rangle = 0$), а для вторых сохранятся только диагональные элементы в общей матрице всех производных второго порядка от V_{en} .

Теперь отметим, что в квантовой химии все задачи решаются численно и приближенно. Поэтому выражение (5) вполне можно записать в конечных разностях [8]:

$$V_{\text{en}}(Q) = V_{\text{en}}(0) + Q[V_{\text{en}}(1) - V_{\text{en}}(0)] + \frac{1}{2} Q(Q-1)[V_{\text{en}}(2) - 2V_{\text{en}}(1) + V_{\text{en}}(0)].$$

Точки 1 и 2 можно найти методами теории колебаний молекул [9, 10] по значениям среднеквадратичных смещений ядер при заданных квантовых числах колебательных состояний ядер или точкам поворота при классическом описании колебаний ядер. Тогда вместо (6) получим:

$$\int V_{\text{en}} \Psi_n^2 dQ = V_{\text{en}}(0) + \frac{1}{2} \langle |Q^2| \rangle \int [V_{\text{en}}(2) - 2V_{\text{en}}(1) + V_{\text{en}}(0)] dr. \quad (7)$$

Видно, что в этом случае при формулировке задачи о состояниях электронов не возникает никаких слагаемых, которые отличались бы от кулоновских. Увеличивается число кулоновских центров, что не является принципиальным препятствием.

Учтем теперь, что любые задачи о состояниях электронов в поле ядер решаются вариационно с базовой функцией в форме ЛКАО.

Обозначим АО как ϕ_k и ϕ_l . Тогда при вычислении матричных элементов

$$\int \phi_k [(V_{\text{en}} \phi_n^2) dQ] \phi_l dr$$

получим интегралы

$$\int \phi_k V_{\text{en}}(0) \phi_l dr \quad \text{и} \quad \int \frac{\partial^2}{\partial Q^2} (\phi_k V_{\text{en}} \phi_l) dr.$$

Эти последние берутся в аналитическом виде, что позволяет построить соответствующие матричные элементы в энергетической матрице.

Интегральный потенциал притяжения электронов к распределенным в пространстве ядерным зарядам представляет собой сумму кулоновских потенциалов притяжения электронов к зарядам ядер в их мгновенных положениях при колебаниях в молекуле. В силу локального характера движения ядер при колебаниях ядерная плотность может быть представлена в виде линейной комбинации плотностей отдельных ядер. В таком случае интегральный электронный потенциал также представляется в виде линейной комбинации эффективных интегральных потенциалов взаимодействия электронов с размазанными ядерными зарядами. Поскольку при этом кулоновские потенциалы электронов в гамильтониане молекулы задаются относительно всех ядер молекулы, то эффективные интегральные потенциалы содержат помимо одноцентровых потенциалов также двухцентровые потенциалы, учитывающие влияние смещения всех ядер молекулы на движение электрона, связанного со своим атомом.

Вариационное решение электронной задачи с интегральным потенциалом приводит к вычислению элементов гамильтоновой матрицы от базисных функций вида ЛКАО. Атомные орбитали могут быть представлены сферическими функциями возле каждого атома с убывающей радиальной зависимостью, обеспечивающей сходимость матричных элементов при интегрировании в бесконечно протяженном пространстве. На практике такие радиальные функции берут либо в виде гауссовых экспонент, либо в виде штурмовских слэтеровских или водородоподоб-

ных функций с экспоненциальной асимптотикой на бесконечном радиусе. При вычислении матричных элементов от интегрального электронного потенциала надо выполнить интегрирование по координатам электронов и по нормальным координатам смещений ядер. Такая задача представляет определенные математические трудности, хотя, как было указано, с помощью конечных разностей проблема сводится к расчету матричных элементов от кулоновских потенциалов притяжения электронов к ядрам. Возможен, однако, и другой алгоритм вычисления указанных матричных элементов электронного гамильтониана.

Сначала рассмотрим особенности вычислений в базисе сферических АО с радиальными экспонентами гауссового типа. Произведение любого числа гауссовых экспонент на разных центрах сводится к одноцентровым гауссовым экспонентам. В этом случае интегралы притяжения электронов к ядрам оказываются одно- и двухцентровыми. Одноцентровые интегралы вычисляются в явном виде, а двухцентровые интегралы приводятся к табличным интегралам вероятности, дифференцирование которых по ядерным смещениям может быть проведено без труда в аналитическом и численном виде. Такие процедуры включены, в частности, в пакет программ "ГАУССИАИАН". В качестве примера возьмем типичный одноэлектронный интеграл от гауссового распределения относительно центра **A** и кулоновского потенциала относительно центра **B**

$$I_{AB} = \iiint dx dy dz e^{-a(\mathbf{r}-\mathbf{A})^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{B}|}.$$

Вычисление этого интеграла в декартовой системе координат осуществляется с помощью интегрального представления потенциала

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-r^2 s^2} ds.$$

Подстановка этого представления в исходный интеграл позволяет проинтегрировать по декартовым переменным электрона. В результате приходим к выражению интеграла I_{AB}

$$I_{AB} = \frac{\pi}{4} \int_0^{\infty} ds (a + s^2)^{-3/2} \exp\left(-\frac{as^2}{a + s^2} R_{AB}^2\right),$$

где $R_{AB} = |\mathbf{A} - \mathbf{B}|$. Дифференцирование данного выражения по смещению центров **A** или **B** выполняется без труда и не приводит к особенностям в пространстве колебательных координат.

Обратимся к атомным орбиталам экспоненциального вида. В работах [11—13] предложена полная теория матричных элементов квантовой химии в базисе функций экспоненциального вида и даны эффективные методы их расчета. Удобнее всего взять орбитали бесселевского типа. В упомянутых работах доказано, что произведение экспонент, центрированных на разных центрах, приводится к простому интегральному представлению с экспоненциальной функцией на одном центре, что оказалось вполне аналогичным соответствующей теореме о приведении произведения гауссовых функций к одноцентральной гауссовой функции. Принципиально, однако, то, что экспоненциальные функции теперь не нужно представлять суммой гауссовых экспонент, а можно непосредственно проводить вычисления с исходными экспоненциальными базисными АО. Подробности вычислений читатель найдет в указанных публикациях. Здесь мы ограничимся указанием на принципиальную схему вычислений. Итак, выражение одноэлектронного интеграла от произведения АО на центрах **A** и **B** с координатами \mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B и кулоновского потенциала на центре **C** имеет вид

$$K = \int d\mathbf{r} B_{n_A+l_A,0}^0(\alpha_A, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) B_{n_B+l_B,0}^0(\alpha_B, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_C|^{-1}, \quad (8)$$

где $B_{n,0}^0(\alpha, z)$ — приведенные сферические функции Бесселя, имеющие экспоненциальное спадание на бесконечности по z и регулярные в нуле. При полуцелых значениях индекса n бесселевские атомные орбитали (функции Макдональда) представляются многочленами радиуса, умноженными на убывающую экспоненту. Сферические функции углов векторных аргументов атомных орбиталей легко выносятся за знак интеграла в виде производных по координатам центров, что также подробно описано в упомянутых работах [11—13]. Вычисление по коорди-

натам электрона приводит к одномерному интегралу, который легко оценивается с помощью квадратурной формулы

$$K = \frac{N_{n_A,0} N_{n_B,0}}{2(2\pi)^{3/2}} \int_0^1 du u^{n_A-3/2} (1-u)^{n_B-3/2} Q_2(u), \quad (9)$$

где перед интегралом стоит числовой множитель, связанный с нормировкой АО.

Подынтегральная функция зависит от переменной u и также связана со скалярными приведенными функциями Бесселя $\hat{k}_n(z)$, которые регулярны по всем переменным и параметрам и их дифференцирование не приводит к каким-либо сингулярным выражениям. Получим:

$$Q_2(u) = \mathbf{R}_{C1}^2 \int_0^1 dt t^2 \hat{k}_{n_A+n_B-1} \left(\sqrt{(\beta_{Au} + \beta_{Bu}) \mathbf{R}_{C1}^2 t^2 + \beta_1^2} \right) + \frac{1}{\beta_{Au} + \beta_{Bu}} \hat{k}_{n_A+n_B} \left(\sqrt{(\beta_{Au} + \beta_{Bu}) \mathbf{R}_{C1}^2 + \beta_1^2} \right), \quad (10)$$

где $\mathbf{R}_1 = \frac{\beta_{Au} \mathbf{R}_A + \beta_{Bu} \mathbf{R}_B}{\beta_{Au} + \beta_{Bu}}$, $\mathbf{R}_{C1} = \mathbf{R}_C - \mathbf{R}_1$. Параметры β_1 , β_{Au} , β_{Bu} определены в [11—13]. Видно,

что полученный интеграл (самый сложный из них будет трехцентровый) явно зависит от координат ядер. По этим координатам можно провести разложение по нормальным координатам ядер и задача сводится к вычислению производных от функций Бесселя, которые вычисляются аналитически. В данном выражении следует дифференцировать по координатам кулоновского центра \mathbf{R}_C . Последующее интегрирование по нормальным координатам смещений ядер не представляет труда.

Обсудим полученные результаты. Учет колебаний ядерной подсистемы и ядерной плотности при квантовании электронных движений приводит к повышению энергии молекулы (поскольку учтены положительно определенные операторы кинетической энергии и отталкивания ядер) и, как следствие, к объемному расширению электронной плотности валентной оболочки молекулы относительно модели фиксированных ядер. Этот эффект обеспечивается двумя факторами: вовлечением в базисную систему диффузных АО и уменьшением параметров валентных АО. Последнее свойство не используется в традиционном проекте "ГАУССИАН", в котором параметры экспонент АО фиксированны. Как видим, интегральная форма потенциала взаимодействия электронов и ядер приводит к физически значимым следствиям в теории молекул и их взаимодействиях.

ВЫВОДЫ

1. Квантование электронно-ядерных движений в молекулярных системах содержательно описывается уравнением Шредингера с интегральным потенциалом взаимодействий электронов и ядер, учитывающим реальную химическую структуру молекул, а не физически бесструктурную плазму из точечных электронных и ядерных зарядов, движущихся согласно уравнению Шредингера с кулоновскими взаимодействиями частиц.

2. Численное решение уравнения Шредингера с интегральным оператором электронно-ядерного взаимодействия, как показано в данной работе, выполняется в традиционной схеме метода МО ЛКАО с вычислением дополнительных матричных элементов по колебательным координатам ядер, что связано с вычислением производных второго порядка от функций регулярного поведения в области определения переменных и параметров как в вычислительной схеме "ГАУССИАН", так и в схеме "БЕССЕЛИАН".

3. Предложенный алгоритм решения уравнения Шредингера позволяет сформулировать также полуэмпирический вариант теории для крупных молекулярных систем в силу практической возможности задания интерполяционных формул для матричных элементов в значимых для химических процессов интервалах параметров АО и коэффициентов вычислительного алгоритма. Это создает возможности теоретических физико-химических исследований природы

химических связей и энергетики сложных молекулярных систем и новых химических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новосадов Б.К. Методы решения уравнений квантовой химии. Основы теории молекулярных орбиталей. – М.: Наука, 1988.
2. Грибов Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. – 2010. – **77**, № 1. – С. 5.
3. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 5. – С. 841.
4. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 1019.
5. Грибов Л.А. Элементы квантовой теории строения и свойств молекул. – Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2010.
6. Грибов Л.А., Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул: Теория и методы расчета. – М.: Наука, 1997.
7. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 871.
8. Крылов А.Н. Лекции о приближенных вычислениях. – М.: ГИТТЛ, 1954.
9. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – М.: Наука, 1972.
10. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009.
11. Новосадов Б.К. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 425.
12. Novosadov B.K. // J. Molec. Struct. (THEOCHEM). – 2003. – **665**. – P. 55.
13. Новосадов Б.К. Методы математической физики молекулярных систем. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2010.