

УДК 539.194+544.182.5

ОБ АППРОКСИМАЦИИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ В ПРОБЛЕМЕ РЕШЕНИЯ РАДИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА.© 2006 В. В. Иванов, Т. А. Клименко, А. А. Толстая¹

Разработан программный комплекс для расчета колебательно-вращательных характеристик двухатомных молекул. Для решения радиального уравнения Шредингера используется аппроксимация потенциальной функции в виде обобщенного потенциала типа Морзе. В качестве примера рассматривается расчет вибронных термов и некоторых молекулярных постоянных H^{19}F . Показано, что нескольких членов разложения потенциала достаточно для удовлетворительного описания экспериментальных величин.

Радиальное (одномерное) уравнение Шредингера

$$\varphi''_{v,J}(r) - \frac{J(J+1)\varphi_{v,J}(r)}{r^2} + 2\mu(E_{v,J} - V(r))\varphi_{v,J}(r) = 0, \quad (1)$$

имеет важное значение в решении ряда задач теоретической физики и химии [1,2,3]. В этом уравнении $V(r)$ является потенциальной функцией, μ – масса частицы или приведенная масса, а $J(J+1)/r^2$ – центробежный потенциал. Выражение для центробежного члена может быть модифицировано включением дополнительного параметра $\eta(r)$, описывающего эффекты неадиабатичности: $J(J+1)(1+\eta(r))/r^2$ [4]. Собственные числа, $E_{v,J}$, соответствуют энергиям колебательных состояний, собственные векторы – радиальные волновые функции, которые могут быть найдены либо в аналитическом виде, либо численно:

$$\varphi_{v,J}(r) = \langle r | v, J \rangle, \quad r \in [r_{\min}, r_{\max}], \quad (2)$$

с граничными условиями:

$$\varphi_{v,J}(r_{\min}) = \varphi_{v,J}(r_{\max}) = 0. \quad (3)$$

Целые величины $v = 0, 1, 2, \dots$ и $J = 0, 1, 2, \dots$ – колебательные и вращательные квантовые числа соответственно.

В ряде случаев, когда функция $V(r)$ имеет относительно простую форму, для уравнения типа (1) может быть получено аналитическое решение (частица в потенциальном ящике ($J = 0$), гармонический осциллятор и т.д.). В случаях, когда речь идет о “реалистических потенциалах”, описывающих, например, поверхность потенциальной энергии (ППЭ) двухатомных молекул, приходится прибегать к более сложным функциям. Так, хорошо известен потенциал Морзе [5]:

$$V_M(r) = D_e \left(1 - e^{-\beta(r-R_e)} \right)^2, \quad (4)$$

для которого уравнение (1) также имеет аналитическое решение. В выражении (4) D_e – энергия диссоциации двухатомной молекулы, β – параметр асимметрии потенциала, а R_e – равновесное межъядерное расстояние. Эта функция качественно верно передает форму кривой, однако является слишком грубой для того, чтобы достаточно **точно** аппроксимировать данные о полной ППЭ, которые получены в результате квантовохимического (*ab initio*) расчета. В этом случае представляется целесообразным использование обобщенных функций типа функции Морзе. Некоторые варианты таких обобщений использовались ранее (см. например [6]). В данной работе мы рассматриваем результаты численного решения уравнения (1) с потенциалом следующего вида:

¹ Национальная фармацевтическая академия.

$$V_{GM}(r) = \sum_{i=2}^q \alpha_i \left(1 - e^{-\beta_i(r-R_e)}\right)^i, \quad (5)$$

который характеризуется набором из $2(q-1)$ подгоночных параметров α_i и β_i . В качестве примера мы приведем расчет молекулы фтористого водорода ($H^{19}F$). Эта система является классическим тестом на точность описания вибронных состояний (см. [7,8,9]). ППЭ строилась в рамках метода связанных кластеров (Coupled Cluster Singles and Doubles, CCSD) с использованием квантовохимического пакета GAMESS [10,11]. В результате решения уравнения Шредингера с потенциалом (5) были получены энергии колебательных термов во вращательном состоянии с $J = 0$:

$$G(v) = E_{v, J=0}, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

и молекулярные постоянные $H^{19}F$. Для аппроксимации кривой ППЭ с помощью нелинейного метода наименьших квадратов, интегрирования уравнения Шредингера¹ (1) и вычисления соответствующих молекулярных постоянных использовался оригинальный программный комплекс **FREQ**, разработанный авторами.

Для построения ППЭ рассчитывались полные энергии молекулы, $E(r_j)$, при различных межъядерных расстояниях r_j . Всего, для аппроксимации потенциала, использовалось 70 значений в интервале $r = [0.7, 8.5]$ а.е., который является достаточно широким для описания смещений атомов в высших колебательных состояниях (ср. оценки поворотных точек наивысшего экспериментально наблюдаемого вибронного состояния ($v = 19$) $r_{min} = 1.17$ и $r_{max} = 5.40$ а.е. [9,14]). В настоящей работе мы не ставили перед собой задачу детального исследования влияния выбора одноэлектронного базиса АО на результаты расчета, поэтому используем лишь один валентно-расщепленный базис cc-pVDZ. После масштабирования и центрирования набора данных, $E(r_j)$, с помощью нелинейного метода наименьших квадратов вычислялись значения параметров α_i , β_i функции (5) для трех случаев разложения: $q = 2$ (эквивалентно Морзе), $q = 3$ и $q = 4$. Параметры и средняя ошибка аппроксимации (χ^2) представлены в табл. 1. Отметим, что уже при $q = 3$ достигается значительная точность описания ППЭ и переход к функции с $q = 4$ практически не улучшает величину χ^2 .

Таблица 1. Параметры обобщенной потенциальной функции Морзе V_{GM} для ППЭ $H^{19}F$, рассчитанной методом CCSD/cc-pVDZ (а.е.)

	i	α_i	β_i	χ^2
$q = 2$ Морзе	2	0.208126	1.34666	$3.5 \cdot 10^{-4}$
	$q = 3$	2	0.073638	
	3	0.152791	1.198690	$5.3 \cdot 10^{-7}$
$q = 4$	2	0.168459	1.378094	
	3	0.006261	1.774832	
	4	0.051174	1.141509	$4.1 \cdot 10^{-7}$

При численном решении радиального уравнения Шредингера мы использовали решетку из 2000–3000 значений $\varphi_{v,J}(r)$ в интервале $r = [r_{min}, r_{max}]$. Пробные расчеты говорят, что такого разбиения достаточно для оценки энергий 6–7 нижайших вибронных термов с точностью до 0.01 см^{-1} . Результаты решения (1) для $v = 0 - 5$ представлены в табл. 2. Соответствующие экспериментальные энергии термов восстановлены методом RKR [9]. Очевидно, что использова-

¹ При решении радиального уравнения Шредингера мы использовали метод **Б.В.Нумерова** [12,13]. Детали нашего алгоритма будут описаны в последующих публикациях.

ние потенциала Морзе ($q = 2$) приводит к значительной погрешности $G(v)$ уже при малых величинах колебательного квантового числа. Абсолютная погрешность в определении энергии высших термов еще более значительна. Переход к обобщенной функции (5) существенно улучшает точность описания как нижайших, так и возбужденных термов. При этом, в описанной тестовой задаче, для получения устойчивого результата достаточно лишь 2-3 членов в разложении (5).

Таблица 2. Экспериментальные энергии вибронных термов ($G(v)$, эксп) для основного состояния молекулы H^{19}F и соответствующие значения, вычисленные с использованием функции V_{GM} . В скобках указаны отклонения от экспериментальных величин (все в см^{-1})

v	$G(v)$, расч. Морзе	$G(v)$, расч. $q = 3$	$G(v)$, расч. $q = 4$	$G(v)$ эксп. [14]
0	2254.15 (203.35)	2088.68 (37.88)	2083.12 (32.32)	2050.8
1	6591.43 (579.14)	6125.96 (113.76)	6111.69 (99.49)	6012.2
2	10700.40 (898.8)	9985.14 (183.54)	9966.10 (164.5)	9801.6
3	14581.31 (1157.71)	13666.45 (242.85)	13646.25 (222.65)	13423.6
4	18234.07 (1351.67)	17170.02 (287.62)	17151.93 (269.53)	16882.4
5	21658.70 (1476.9)	20495.89 (314.09)	20483.35 (301.55)	20181.8

Явный вид функции V_{GM} позволяет также оценить молекулярные параметры (МП) исследуемой системы, которые обычно интерпретируются как соответствующие коэффициенты разложения Данхема:

$$E_{v,J} \approx Y_{00} + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + B_e J(J+1) - \bar{D}_e [J(J+1)]^2 - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \quad (7)$$

где ω_e – частота осциллятора, $\omega_e x_e$ и $\omega_e y_e$ – параметры ангармонизма, B_e – вращательная постоянная, \bar{D}_e – постоянная центробежного растяжения, а α_e – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия. Так, элементарное вычисление производных потенциальной функции (5) дает возможность найти обобщенные силовые постоянные $(d^k V_{\text{GM}} / dr^k)_{r=R_e}$, $k = 2 - 4$, которые связаны с МП известными соотношениями (см., например, [15]). В таблице 3 приведены экспериментальные и рассчитанные параметры основного состояния молекулы H^{19}F , полученные методом дифференцирования V_{GM} , а также численным дифференцированием энергии метода CCSD “по точкам”. Следует отметить, что результаты численного дифференцирования энергии и аналитического дифференцирования потенциальной функции (5) являются заведомо различными величинами, поскольку в первом случае используется интерполяция, а во втором обрабатывается результат сглаживания МНК. Так как R_e и D_e локализованы на ППЭ достаточно точно, эти величины, а также вращательная постоянная, не различаются в разных подходах. Как видим, с увеличением параметра разложения q , точность в определении частоты осциллятора заметно увеличивается. Потенциал Морзе дает значитель-

ную ошибку при расчете такого “тонкого” параметра как ангармонизм ($\omega_e x_e = 114.07$). Переход к обобщенной функции V_{GM} заметно подправляет результат.

Таблица 3. Некоторые молекулярные постоянные $H^{19}F$, полученные различными методами. (D_e – энергия диссоциации, R_e – равновесное межъядерное расстояние, B_e – вращательная постоянная, ω_e – частота осциллятора, $\omega_e x_e$ – ангармонизм, α_e – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия, \bar{D}_e – постоянная центробежного растяжения, Y_{00} – “нулевой” член разложения Данхема)

МП	Дифференцирование V_{GM}			Дифференц. E(CCSD)	Эксп. [16]
	q = 2 Морзе	q = 3	q = 4		
D_e (эВ)	6.108	6.108	6.108	6.108	6.13
R_e (Å)	0.9188	0.9188	0.9188	0.9188	0.9168
B_e (см ⁻¹)	20.87	20.87	20.87	20.87	20.96
ω_e (см ⁻¹)	4565.33	4216.00	4203.17	4172.00	4138.32
$\omega_e x_e$ (см ⁻¹)	114.07	89.29	87.16	91.66	89.88
α_e (см ⁻¹)	0.7657	0.7501	0.7476	0.7968	0.798
\bar{D}_e (см ⁻¹)	$1.74 \cdot 10^{-3}$	$2.05 \cdot 10^{-3}$	$2.06 \cdot 10^{-3}$	$2.09 \cdot 10^{-3}$	$2.15 \cdot 10^{-3}$
Y_{00} (см ⁻¹)	0.00	3.17	3.52	4.02	–

Полученные данные для МП могут быть существенно улучшены, если увеличить точность описания ППЭ вблизи минимума. Так, аппроксимация ППЭ в узком интервале $r = [1.4, 2.6]$, для $q = 3$, позволяет получить следующие значения:

$$\omega_e = 4163.93, \omega_e x_e = 90.58, \alpha_e = 0.803, \bar{D}_e = 2.1 \cdot 10^{-3},$$

которые значительно ближе к экспериментальным величинам (все в см⁻¹).

В заключение отметим, что точность аппроксимации ППЭ – это лишь одна сторона проблемы расчета колебательных состояний и молекулярных постоянных. Не менее важным моментом является точность расчета отдельных точек ППЭ, а также выбор базиса АО. Детальному исследованию этих вопросов в рамках **мультиреференсного кластерного подхода** будут посвящены наши следующие публикации.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Из-во физико-математической литературы, 1963. 702 с.
2. Dunham J.L. Phys. Rev. 1932. V.41. p.721-731.
3. Pekeris C.L. Phys. Rev. 1934. V. 45. p. 98-103.
4. Coxon J.A., Hajigeorgiou, J.Mol.Spectrosc. 1999. V.193. p. 306-318.
5. Morse P.M. Phys. Rev. 1929. V. 34. p. 57-64.
6. Коптев Г.С., Татевский В.М. в сб. Строение молекул (экспериментальные и расчетно-теоретические работы). Под ред. Ю.А.Пентина, П.А.Акишина. М: из-во МГУ, 1986. 248 с.
7. Li X. Journal of Molecular Structure (Theochem). 2001. V.547. p. 69-81.
8. Li X., Paldus J. Journal of Chemical Physics, 2002. V. 117. p.1941-1955.
9. Coxon J.A., Hajigeorgiou, J.Phys.Chem. 2006. V.110. p. 6261-6270.

10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Mastunada N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. J.Comput.Chem. 1993. V. 14, p. 1347-1363.
11. Piecuch P., Kucharski S.A., Kowalski K., Musial M., Computer Physics Comm. 2002. V. 149. p. 71-96.
12. Noumerov B.V. Monthly Notices Royal Astronomical Society. 1924. V. 84. p. 592-601.
13. Cooley J.W. Math. Comp. 1961. V. 15. p. 363-374.
14. Coxon J.A., Hajigeorgiou, J.Mol.Spectrosc. 1990. V.142. p. 254-278.
15. Levin I.N. Molecular Spectroscopy, Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, New York–London–Sydney–Toronto, 1975, 490 p.
16. Хьюбер К.П., Герцберг Г., Константы двухатомных молекул, часть 1. Москва. “Мир”, 1984, 408 с.

Поступила в редакцию 3 июля 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). V. V. Ivanov, T. A. Klimenko, T. T. Tolstaya. About approximation of the potential function in the solution of the radial Schrödinger equation.

The program package for calculation of the rovibrational parameters of diatomic molecules was developed. The potential curve for solution of radial Schrödinger equation has been approximated by using the generalized potential such as Morse function. As an example the calculation of vibronic terms and the molecular constants of H^{19}F are considered. It is shown, that several expansion terms of a potential function is enough for the satisfactory fit with the experimental results.