

УДК 530.1

К ВОПРОСУ О КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А.А. Локшин, В.И. Тюлин, Е.А. Сагомоян

(кафедра физической химии)

В работе дано математическое обоснование некоторых ограничений геометрического характера, которым должен удовлетворять потенциал, описывающий движение ядер двухатомной молекулы в адиабатическом приближении (предполагается, что молекула находится в основном электронном состоянии). Основным результатом работы является утверждение о том, что упомянутый потенциал не может иметь положительных минимумов. Таким образом, если численные расчеты показывают наличие положительного минимума у потенциала, то в случае основного электронного состояния это однозначно свидетельствует о нарушении применимости адиабатического приближения.

Потенциальная кривая $V(R)$ для двухатомных молекул является важнейшей обобщающей характеристикой, необходимой для описания системы колебательных и вращательных уровней в различных электронных состояниях. В противоположность экспериментальным методам, которые используют только для определенной группы уровней, потенциальная кривая, в принципе, позволяет восстановить всю систему уровней, вплоть до диссоциационного предела, что важно при расчете термодинамических функций газов, состоящих из соответствующих молекул. Такие расчеты имеют большое значение для исследования химических равновесий и кинетики. Удачно подобранный вид $V(R)$ при квантово-механическом расчете позволяет рассчитывать энергетические уровни и предсказывать величины молекулярных постоянных, еще не изученных экспериментально.

Определение вида и математической формы кривой $V(R)$ является фундаментальной проблемой, ее решение было начато в 30-х годах и продолжается до настоящего времени. На этом пути можно отметить несколько важных публикаций. Это, в частности, работы Морзе [1] и Данхема [2], ставшие классическими. По мере накопления экспериментальных данных [3] появилась возможность критического рассмотрения различных вариантов $V(R)$, что впервые было сделано в обзоре [4], где на основе исследования двух десятков потенциалов $V(R)$ было показано, что к 1957 г. не существовало такой формы $V(R)$, которая одинаково успешно описывала бы две важнейшие молекулярные постоянные α_e и $x_e \omega_e$. Эта проблема, кстати, не снята до сих пор.

Отдельной задачей при исследовании указанной проблемы является построение $V(R)$ на основе экспериментальных данных. Известно, что определенная часть этой кривой может быть восстановлена по так называемым «возвратным точкам» методом Ридберга – Кляйне – Риса [5, 7]. Этот метод позволяет получить в виде таблиц необходимые экспериментальные данные для участка кривой. На практике используется и другой подход – разложение $V(R)$ в ряд в точке минимума и восстановление прилегающего участка по экспериментальным молекулярным постоянным (метод Данхема [2]). Оба эти приема позволяют восстанавливать только ограниченный участок кривой, где известны необходимые уровни. Поэтому существует настоятельная необходимость поиска аналитической формулы для $V(R)$, т.е. кривая должна, с одной стороны, находиться в хорошем согласии с экспериментальными данными (ω_e , $x_e \omega_e$, $y_e \omega_e$, α_e и т.д.), а с другой – иметь правильное поведение ($V(R) \rightarrow \infty$ при $R \rightarrow 0$, $V(R) \rightarrow D_e$ при $R \rightarrow \infty$, $V'(R_e) = 0$, $V''(R_e) = K_e$). Многочисленные попытки поиска таких форм потенциала $V(R)$ приведены в [6]. Очень интересной попыткой является поиск так называемой «обобщенной формы» $V(R)$, которая использовала бы новые обобщенные координаты, включающие в себя все индивидуальные особенности взаимодействующих атомов A и B . Это направление было начато в [8] и продолжено в работах [9, 10]. Одним из авторов настоящей работы предложена так называемая «бэдджеровская модель» двухатомной молекулы [11, 12].

В настоящее время становится ясно, что на потенциал $V(R)$ можно наложить также и некоторые другие

условия, которые по мере накопления экспериментальных данных становятся все более очевидными. Этой теме и посвящена настоящая работа.

Уравнение Шредингера, описывающее относительное движение ядер в двухатомной молекуле, имеет, как известно, вид

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \Delta_x + W(|x|) \right] \Phi(x) = E \Phi(x). \quad (1)$$

Здесь

$x = (x_1, x_2, x_3)$ – вектор, соединяющий ядра,
 Δ_x – оператор Лапласа по x , $|x| = (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{1/2}$,
 $W(|x|)$ – эффективный потенциал взаимодействия ядер,
 μ – приведенная масса молекулы.

Для упрощения обозначений заменим $|x|$ на R . Как известно [13], потенциал $W(R)$ имеет вид

$$W(R) = E(R) + \frac{Z_1 Z_2}{R}, \quad (2)$$

где Z_1, Z_2 – заряды ядер, $E(R)$ – собственное значение, получаемое из уравнения Шредингера для электронов (в адиабатическом приближении)

$$[T_0 + V_{ee} + V_{en}] \Phi = E \Phi.$$

Здесь T_0 – оператор кинетической энергии электронов, V_{ee} – потенциал электрон-электронного взаимодействия, V_{en} – потенциал электронно-ядерного взаимодействия.

Как было показано в [14] с помощью техники масштабных преобразований и теоремы выпуклости из [15], функция $R^2 E(R)$ является выпуклой вверх в области своего определения, т.е.

$$(R^2 E(R))'' \leq 0. \quad (3)$$

Из (2) и (3), очевидно, имеем

$$(R^2 W(R) - R Z_1 Z_2)'' \leq 0,$$

откуда

$$(R^2 W(R))'' \leq 0. \quad (4)$$

Раскрывая в (4) скобки, можно переписать это неравенство в следующем эквивалентном виде:

$$2W(R) + 4RW'(R) + R^2 W''(R) \leq 0. \quad (5)$$

Из (5) вытекает следующее

Утверждение 1. При каждом $R > 0$, принадлежащем области устойчивости молекулы, по крайней мере одна из трех величин ($W(R)$, $W'(R)$ и $W''(R)$) должна быть меньше или равна нулю.

Утверждение 2. Функция W не может иметь положительных локальных минимумов.

Доказательство. Предположим противное. Пусть $R=R_0$ – точка локального минимума, в которой

$$W(R_0) > 0. \quad (6)$$

Будем считать, что $W(R)$ дважды дифференцируема в некоторой окрестности точки R_0 .

Тогда в этой точке, очевидно, должно быть

$$W'(R_0) = 0, W''(R_0) \geq 0. \quad (7)$$

Однако неравенства (6) и (7) противоречат неравенству (5), что и доказывает наше утверждение при дополнительном предположении о двукратной дифференцируемости $W(R)$ в окрестности точки R_0 .

Покажем теперь, что наше предположение о двукратной дифференцируемости функции $W(R)$ в точке своего локального минимума на самом деле всегда выполнено.

Действительно, пусть в некоторой точке $R = R_1$ функция $W(R)$ теряет гладкость. Из того факта, что $W(R)$ принадлежит дискретному спектру оператора (1) и является наименьшим собственным значением этого оператора, следует, что в окрестности точки R_1 [16]

$$W(R) = \min \{u(R), v(R)\},$$

где $u(R)$ и $v(R)$ – вещественно-голоморфные собственные значения оператора (1). Теперь геометрически очевидно, что точка $R = R_1$ не может доставлять локального минимума функции $W = W(R)$, что и требовалось установить.

Замечание 1. Доказанные выше утверждения остаются справедливыми и в том случае, когда уровень электронной энергии $E(R)$ является низшим в своем классе симметрии.

Замечание 2. Можно показать, что утверждение 2 остается справедливым также и для колебательно-вращательного потенциала многоатомных молекул.

Авторы благодарны А.С. Саакян и Ю.И. Тарасову за обсуждение результатов, а также А.В. Немухину за конструктивную критику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morse P.M.* // Phys. Rev. 1929. **34**. P. 57.
2. *Dunham V.L.* // Phys. Rev. 1932. **41**. P. 721.
3. *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. М., 1949.
4. *Varshni Y.P.* // Rev. Mod. Phys. 1957. **29**. P. 664.
5. *Гейдон А.* Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. М., 1949.
6. *Контев Г.С., Татевский В.М.* // Современные проблемы физической химии. М., 1985. С. 75.
7. *Радциг А.А.* // Химия плазмы. Вып. 2. М., 1975. С. 3.
8. *Frost A.A., Musulin B.* // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76**. P. 2045.
9. *Jenc F.* // Adv. in Atom. and Mol. Phys. 1983. **19**. P. 265.
10. *Kyu Soo Jhung et al.* // Phys. Rev. 1990. **42**. P. 6497.
11. *Тюлин В.И.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1987.
12. *Тюлин В.И., Матвеев В.К.* // ЖФХ. 1997. **71**. С. 502.
13. Введение в квантовую химию // Под ред. С. Накатура, Т. Накадзима. М., 1982.
14. *Локишин А.А., Саакян А.С., Тарасов Ю.И.* Параметрические зависимости собственных значений. М., 1997.
15. *Локишин А.А.* // Мат. заметки. 1997. **61**. С. 946.
16. *Като Т.* Теория возмущений линейных операторов. М., 1972.

Поступила в редакцию 25.11.97