

УДК 539.192

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАРИАЦИОННЫХ МАТРИЦ НЕАДИАБАТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ

В. И. БАРАНОВ, Ю. В. НЕФЕДОВ

(Кафедра физики)

Подавляющее большинство расчетов в теоретической и прикладной спектроскопии базируется на адиабатическом приближении, позволяющем сильно упростить задачу о движении ядер и электронов в молекуле, рассматривая их отдельно друг от друга. Однако в целом ряде случаев неадиабатические взаимодействия оказываются существенными и адекватное описание структуры электронно-колебательных спектров многоатомных молекул требует последовательного учета данных эффектов. В связи с этим интенсивно развиваются, особенно в последнее время, методы учета электронно-колебательных взаимодействий [1—10].

Можно выделить два основных подхода к учету неадиабатических эффектов. Один из них базируется на малости неадиабатических взаимодействий и сводится к их учету по теории возмущений [4—10]. Его применение ограничено «уединенными» электронными состояниями, когда разность энергий чисто электронных адиабатических состояний больше (или существенно больше) энергий колебательных квантов. При вырожденных (или квазивырожденных) электронных состояниях неадиабатические вклады в электронно-колебательные волновые функции соизмеримы с адиабатическими, методы теории возмущений неприменимы и решение неадиабатической электронно-колебательной задачи может быть получено вариационным методом [2, 3, 5—9]. Основное преимущество этого метода, благодаря которому он, с нашей точки зрения, весьма перспективен, заключается в возможности последовательного учета всех вибронных взаимодействий в молекуле без разделения их на сильные и слабые, кроме того, не выделяются, как это часто делается, взаимодействия только нескольких (как правило двух) электронно-колебательных состояний, причем получаемые решения имеют наглядную физическую интерпретацию.

Поскольку вариационное решение полной неадиабатической задачи сводится к формированию и диагонализации вариационной матрицы, то в случае многоатомных молекул базис электронно-колебательных функций может быть очень большим и, следовательно, размерность таких матриц высока [3]. В связи с этим необходимо предельно исследовать неадиабатическую вариационную матрицу с целью выяснения ее структуры и применимости метода для достаточно больших многоатомных культур.

Рассмотрим алгоритм вариационного решения полной электронно-колебательной задачи, предложенный в работе [3]. Если в качестве базиса электронно-колебательных функций выбрать функции

$$\Phi_{nv} = \Psi_n \Phi_v, \quad (1)$$

где Ψ_n — электронные волновые функции, полученные при решении адиабатической электронной задачи; Φ_v — колебательные волновые функции молекулы, то вариационная матрица приобретает характерный вид:

$$\begin{aligned} a_{nvn'v'} &= \delta_{nn'} \delta_{vv'} (E_n + e_v + V_{\text{яя}}^{(0)}) + \\ &+ \delta_{nn'} \left\{ \sum_m \left\langle \Psi_n \left| \left(\frac{\partial V_{\text{эя}}}{\partial Q_m} \right)_0 \right| \Psi_{n'} \right\rangle + \left(\frac{\partial V_{\text{яя}}}{\partial Q_m} \right)_0 \right\} \langle \Phi_v | Q_m | \Phi_{v'} \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{m,m'} \left[\left\langle \Psi_n \left| \left(\frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q_m \partial Q_{m'}} \right)_0 \right| \Psi_{n'} \right\rangle + \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial^2 V_{\text{яя}}}{\partial Q_m \partial Q_{m'}} \right)_0 - W_{mm'} \right] \langle \Phi_v | \\ &Q_m Q_{m'} | \Phi_{v'} \rangle + \dots \left. \right\} + \\ &+ (1 - \delta_{nn'}) \sum_m \left\langle \Psi_n \left| \left(\frac{\partial V_{\text{эя}}}{\partial Q_m} \right)_0 \right| \Psi_{n'} \right\rangle \langle \Phi_v | Q_m | \Phi_{v'} \rangle + \frac{1}{2} (1 - \delta_{nn'}) \sum_{m,m'} \langle \Psi_n | \\ &\left(\frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q_m \partial Q_{m'}} \right)_0 | \Psi_{n'} \rangle \langle \Phi_v | Q_m Q_{m'} | \Phi_{v'} \rangle + \dots, \end{aligned} \quad (2)$$

где E_n — энергии электронных состояний; e_v — энергии колебательных состояний; $V_{\text{яя}}^{(0)}$ — энергия ядерно-ядерного взаимодействия, рассчитанная при равновесной геометрии молекулы; W — потенциальная функция колебательной задачи, отвечающая базисным функциям Φ_v ; Q_m — система нормальных координат для функций Φ_v .

Размерность колебательного базиса Φ_v несравненно больше размерности электронного Ψ_n (если мы ограничимся взаимодействием нескольких электронных состояний), поэтому порядок вариационной матрицы N_0 определяется главным образом размерностью колебательного базиса

$$N_0 = n \left[v^2 \frac{N(N-1)}{2} + vN + 1 \right], \quad (3)$$

где n — число электронных состояний, взаимодействие которых учитывается; N — число нормальных колебаний молекулы; v — максимальное значение квантовых чисел колебательных функций.

Формула (3) для размерности вариационного базиса получена в предположении, что в молекуле может возбуждаться не более двух нормальных колебаний одновре-

менно. Но даже при таких ограничениях на базисные функции размерность базиса велика. Например, для молекулы C_2H_4 порядок матрицы для 5 электронных состояний и 3 обертонов колебательного базиса будет составлять 1445, а для C_6H_6 в аналогичном базисе — около 20 000. Однако в силу ортогональности колебательных волновых функций матричные элементы вида $\langle \Psi_v | Q_m | \Psi_{v'} \rangle$ и $\langle \Psi_v | Q_m Q_{m'} | \Psi_{v'} \rangle$ будут в основном нулевыми, поэтому неадиабатическая матрица получается сильно разреженной. Заметим, что такая разреженная структура сохранится в любом ортогональном колебательном базисе. При увеличении размеров колебательного базиса новые ненулевые матричные элементы появятся лишь в правом нижнем углу вариационной матрицы, так как высокие колебательные обертона не взаимодействуют с низкими, опять-таки из-за ортогональности колебательного базиса (ограничимся только квадратичными членами разложения по нормальным координатам). Следовательно, большему базису соответствует и более разреженная матрица, имеющая к тому же ленточную структуру (в пределах одного электронного состояния). И даже при значительных базисах общее количество ненулевых элементов матрицы не станет чрезмерно большим, а ведь именно оно в конечном счете определяет время, необходимое для формирования матрицы и ее диагонализации. Все это указывает на разрешимость задачи даже для сравнительно крупных молекул.

Отметим, что данный подход к решению задачи о движении ядер и электронов в молекуле эквивалентен матричной интерпретации квантовой механики Гейзенбергом и учет того или иного взаимодействия в молекуле приводит к появлению новых матричных элементов и к усложнению общей структуры матрицы. Однако в любом случае алгоритм такого решения может быть стандартным образом реализован на ЭВМ, поскольку он сводится к диагонализации вариационной матрицы.

Решение неадиабатической задачи можно разбить на ряд этапов. На первом этапе строится базис вариационной задачи, т. е. решаются адиабатическая электронная задача для молекул и колебательная задача для основного электронного состояния с модельной потенциальной функцией W . На втором этапе вычисляются матричные эле-

менты ядерного $\left(\frac{\partial V_{яя}}{\partial Q_m} \right)_0$, $\left(\frac{\partial^2 V_{яя}}{\partial Q_m \partial Q_{m'}} \right)_0$

и электронно-колебательного $\langle \Psi_n | \left(\frac{\partial V_{эя}}{\partial Q_m} \right)_0$

$|\Psi_{n'}\rangle$, $\langle \Psi_n | \left(\frac{\partial^2 V_{эя}}{\partial Q_m \partial Q_{m'}} \right) | \Psi_{n'} \rangle$ взаимодействий.

Третий этап включает непосредственно формирование полной матрицы и ее диагонализацию.

Представляет интерес исследование структуры неадиабатической матрицы, так как от нее существенно зависит выбор оптимального алгоритма диагонализации матрицы.

В соответствии с описанной схемой нами был разработан комплекс ФОРТРАН-программ для ЕС ЭВМ, который позволяет сформировать вариационную матрицу, по-

рядок которой может составлять до 8000.

Проведено исследование неадиабатических электронно-колебательных матриц молекул H_2O , N_2O , C_2H_4 . В качестве базиса неадиабатической задачи были выбраны электронные волновые функции основного и первых четырех возбужденных состояний, полученные методом CNDO/S, и колебательные волновые функции, полученные при полуэмпирическом решении колебательной задачи.

Время, необходимое для формирования полной матрицы, для молекулы H_2O составило около 1 мин, а для молекулы C_2H_4 — около 0,5 ч на ЕС ЭВМ-1045. При этом для первой молекулы большая часть времени (60 %) была затрачена на вычисление элементов электронно-колебательного взаимодействия первого и второго порядка, а для второй — 95 % времени пришлось на формирование самой матрицы. Следовательно, для относительно больших молекул (более 5 атомов) наиболее продолжительным является третий этап решения, так как время формирования матрицы пропорционально N^4 , а время вычисления элементов электронно-колебательного и ядерно-ядерного взаимодействия — N^2 (где N — число нормальных координат).

Как и предполагалось, структура вариационной матрицы неадиабатической задачи сильно разрежена. Если в электронно-колебательный базис включаются колебательные волновые функции до 4-го обертона включительно (т. е. $v \leq 4$), то отличаться от нуля в вариационной матрице будут лишь 10 % элементов. При увеличении размерности колебательного базиса за счет учета 5-го обертона ($v \leq 5$) разреженность матрицы возрастает еще больше и отличаться от нуля будут только 5 % элементов, следовательно, время, необходимое для формирования матрицы, изменится несущественно.

Как видно на рис. 1, структура матрицы блочно-ленточная. Всю матрицу можно разбить на блоки, соответствующие различным электронным базисным функциям (различным адиабатическим электронным состоя-

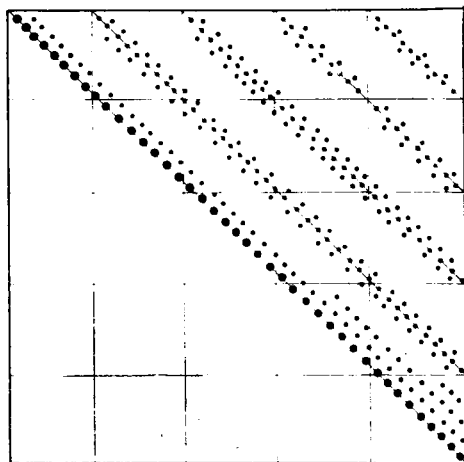


Рис. 1. Общая структура неадиабатической электронно-колебательной матрицы.

ниям). Каждый из них имеет ленточную структуру, причем наибольшие по абсолютному значению элементы в блоках расположены на диагоналях. В полной вариационной матрице можно выделить главную диагональ с наибольшими по абсолютному значению матричными элементами. Следующие по значению матричные элементы расположены в побочных диагоналях, прилежащих к главной, причем они меньше элементов из главной диагонали приблизительно на два порядка. Однако это не означает, что они малы и ими можно пренебречь. Важно также соотношение значений этих элементов и разностей ближайших элементов на диагонали, которое и определяет фактические поправки к колебательным базисным функциям за счет электронно-колебательно-го взаимодействия «внутри» данного электронного состояния. Проведенные расчеты показали, что данные значения соизмеримы для ближайших побочных диагоналей и существенно уменьшаются при удалении от главной диагонали, так что в расчетах достаточно учитывать лишь ближайшие две-три побочных диагонали, а влиянием остальных можно пренебречь, положив их равными нулю.

Следующие по значению элементы расположены на диагоналях недиагональных блоков, ближайших к диагональным, они на три порядка меньше значений элементов на главной диагонали. Эти элементы вносят главный вклад в учет вибронного взаимодействия разных электронных адиабатических состояний. Так же, как и в диагональных блоках, вследствие сильного убывания элементов при удалении от диагонали, здесь тоже достаточно ограничиться лишь ближайшими двумя-тремя побочными диагоналями.

При переходе к более далеким блокам в вариационной матрице значения матричных элементов существенно уменьшаются, что обусловлено незначительным вибронным взаимодействием между далекими по энергии электронными адиабатическими состояниями. (В случае вырожденных адиабатических электронных состояний нужно рассматривать блок матрицы, включающий два вырожденных состояния).

Как уже отмечалось, порядок вариационной матрицы существенно зависит от числа колебательных функций в базисе, а следо-

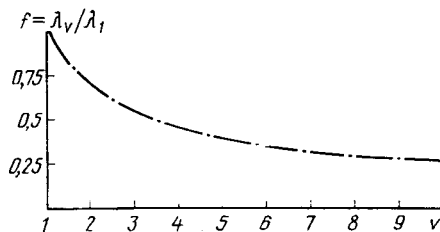


Рис. 2. Вариационная кривая для колебательного базиса неадиабатической задачи (по вертикальной оси отложена величина относительного изменения собственных значений матрицы).

вательно, от максимального значения ν квантовых чисел колебательных волновых функций, включенных в базис. В связи с этим нами исследовался эффект «насыщения» вариационного базиса при изменении ν . Были вычислены собственные числа вариационной матрицы для нескольких молекулярных моделей при различных значениях ν . На рис. 2 показана полученная зависимость средних собственных чисел (усредненных по 10 собственным значениям) от ν . Собственные значения существенно изменяются лишь при изменении ν от 1 до ~ 3 . Дальше в области $\nu \sim 4 \div 5$ кривая выходит на плато, наблюдается «насыщение» базиса, при дальнейшем увеличении базиса собственные значения матрицы практически не изменяются.

Таким образом, в вариационном базисе достаточно учитывать колебательные обертона не выше 5-го порядка и, следовательно, порядок вариационной матрицы для многоатомных молекул не будет чрезмерно большим.

Проведенное исследование показывает, что формирование вариационной матрицы полной неадиабатической электронно-колебательной задачи для средних (~ 10 атомов) многоатомных молекул вполне возможно в реальном масштабе времени, причем такое формирование не сложнее обычных квантово-химических расчетов.

Авторы выражают признательность Л. А. Грибову за полезные замечания и постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М.: Наука, 1983. — 2. Грибов Л. А., Прокофьева Н. И. Алгоритм вариационного решения электронно-колебательной задачи в теории молекулярных спектров. — ЖПС, 1979, т. 31, с. 1054—1059. — 3. Грибов Л. А., Прокофьева Н. И. Метод наложения электронно-колебательных конфигураций в теории спектров многоатомных молекул. — ЖПС, 1981, т. 35, с. 827—833. — 4. Приюттов М. В. Приближенный учет неадиабатичности при расчете интенсивностей линий колебательной структуры вибронных спектров многоатомных молекул. — Опт. и

спектр., 1981, 51, № 1, с. 90—96. — 5. Ваганов В. И., Грибов Л. А. — J. Mol. Struct., 1983, vol. 104, N 2, p. 267—285. — 6. Cederbaum L. S., Koppel H., Domcke W. — Int. J. Quant. Chem., 1981, vol. 15, p. 251—267. — 7. Hendekovic J. — Chem Phys. Lett., 1982, vol. 90, N 3, p. 193—201. — 8. Hendekovic J. — Croat. Chem. acta, 1983, vol. 56, N 3, p. 375—382. — 9. Petronoglo C., Buenger R. J., Peyerimhoff S. D. — J. Chem. Phys., 1983, vol. 78, N 12, p. 7284—7289. — 10. Small G. J. — J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, N 12, p. 4664—4666.

Статья поступила 27 апреля 1984 г.

SUMMARY

The work studies the possibility of constructing variation matrix of non-adiabatic electron-oscillation problem. The established discharged structure of these matrices allowed to form them during the time comparable with the time of performing common quantum-chemical calculations for 5—10-atomic molecules. The investigation of matrices was carried out with the help of the complex of FORTRAN-programmes for ES computer system.