

УДК 530.1. 539.193.541.62

## ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И ОБОБЩЕННАЯ ЗАДАЧА НА СОБСТВЕННЫЕ ЗНАЧЕНИЯ

А. А. Локшин, В. И. Тюлин

*(кафедра физической химии)*

**Предложена новая математическая постановка задачи о внутреннем вращении молекул, в рамках которой удается по известной разности двух (или нескольких) уровней энергии восстановить эти уровни, а также уточнить параметр (или параметры) потенциала.**

1. Прямая задача «внутреннего вращения» с гамильтонианом вида

$$H = -\frac{d}{d\varphi} F \frac{d}{d\varphi} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N V_n (1 - \cos n\varphi),$$

где  $F = F_0 + \sum_k F_k \cos k\varphi$ , а  $F_0 = h^2/8\pi^2 c I_r$ ,  $I_r$  – приведенный момент инерции, исследуется с помощью численного решения уравнения Шредингера в базисе волновых функций общего вращения [1]. Обратная задача решается, по существу, с помощью того же алгоритма, при этом возникает ряд специфических трудностей, которые, однако, вполне преодолимы [2, 3].

2. Для решения обратной задачи в простейших случаях (например, случай «симметричного жесткого волчка»,  $F \equiv F_0$  и  $V_n = 1/2 V_n (1 - \cos\varphi)$ ) обычно применяется так на-

зываемое «стандартное решение», которое заключается в преобразовании упрощенного уравнения Шредингера

$$-F_0 \frac{d^2 \psi(\varphi)}{d\varphi^2} + \left[ \frac{1}{2} V_n (1 - \cos n\varphi) - E \right] \psi(\varphi) = 0$$

при  $2x = n\varphi + \pi$  и  $y = \psi(\varphi)$  к уравнению Матье

$$y''(x) + (b - S \cos^2 x) y(x) = 0,$$

где  $b = 4E/n^2 F$  и  $S = 4V_n/n^2 F$  – параметры табулированных функций  $\Delta b_{v,\sigma} = f(s)$  [4–8]. Поиск решения заключается в реализации процесса:  $\Delta E_{v,\sigma} \rightarrow \Delta b_{v,\sigma} \rightarrow S \rightarrow V_n$ , после чего задача считается решенной.

3. Однако такое решение обладает рядом существенных недостатков. Во-первых, оно приближенное, так как не содержит члена  $V_{2n}$ , причем итерационная процедура вы-

числения поправок ( $V_{2n}/V_n$ ) хотя и разработана [10], но сложна и не отвечает современным требованиям. Во-вторых, величины  $V_n$ , полученные в результате стандартного решения, оказываются различными при вычислении из разных уровней и для разных изотопозамещенных молекул [9]. В-третьих, указанная процедура [10] содержит систематическую ошибку на каждом шаге итерации. Существенным недостатком является также и то, что для этой процедуры не существует алгоритмических решений (см. подробнее [9]).

4. Типичными проблемами любого способа решения обратных задач внутреннего вращения являются трудности вычисления кинематических факторов, проблема «отнесения», т.е. сопоставления экспериментальных величин и соответствующих параметров теоретической кривой, выбор нулевого приближения для потенциала и др. Подобные проблемы особенно актуальны для потенциалов сложной формы и двумерных задач. Общим приемом для улучшения этой ситуации являются любые попытки упрощения существующих способов решения, например переформулировка, поиск новых алгоритмических решений, новая математическая постановка задачи и т.д.

Последней из этих возможностей и посвящена настоящая заметка.

5. В данной заметке мы для простоты ограничимся исследованием эффективного одномерного уравнения Шредингера, имеющего вид

$$H(a)\psi \equiv \left[ -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) + aV(x) \right] \psi = E(a)\psi. \quad (1)$$

Наш метод приложим также к двухпараметрическому случаю

$$H(a,b)\psi \equiv \left[ -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x) + aV(x) + bW(x) \right] \psi = E(a,b)\psi. \quad (1')$$

Здесь  $V_0(x)$ ,  $V(x)$ ,  $W(x)$  – некоторые  $2\pi$ -периодические функции,  $a$  и  $b$  – малые вещественные параметры. Пространство функций, в котором действует оператор  $H$ , – это  $L_2[0, 2\pi]$ , т.е. пространство  $2\pi$ -периодических квадратично интегрируемых функций. Норму в этом пространстве будем обозначать через  $\|\cdot\|$ , а скалярное произведение – через  $\langle \cdot, \cdot \rangle$ .

6. Проблема, с которой сталкивается исследователь, пытающийся определить уровни энергии внутреннего вращения из (1) или (1'), заключается в том, что параметры  $a$  и  $b$  известны со значительной погрешностью. Остановимся для определенности на однопараметрическом случае (1). Из дифференциальной теоремы Гельмана–Фейнмана, очевидно, имеем

$$dE = \langle \psi, V\psi \rangle da,$$

т.е. погрешность, с которой в принципе возможно определить уровень  $E(a)$ , пропорциональна погрешности  $da$ , с которой известен параметр  $a$ .

7. Заметим, однако, что из экспериментальных спектроскопических наблюдений, как правило, с высокой степенью точности можно узнать только  $\delta$  – разность двух уровней энергии задачи (1). Для простоты будем считать величину  $\delta$  известной точно. Тогда вместо одного уравнения (1) будем иметь пару уравнений вида

$$H(a)\psi = E\psi, \quad H(a)\eta = (E - \delta)\eta, \quad (2)$$

или, что то же самое,

$$H_0\psi = E\psi - aV\psi, \quad (2')$$

$$(H_0 + \delta)\eta = E\eta - aV\eta,$$

где обозначено

$$H_0 \equiv -\frac{d^2}{dx^2} + V_0(x). \quad (3)$$

Система (2') представляет собой новую формулировку обобщенной задачи на «собственные значения», в которой в качестве неизвестных «собственных значений» следует рассматривать пару  $E$  и  $a$ . Функции  $\psi$  и  $\eta$  также подлежат определению.

8. Выразим параметр  $a$  через собственные функции  $\psi$  и  $\eta$ . Для этого умножим первое уравнение (2') скалярно на  $\psi$ , а второе – скалярно на  $\eta$  и вычтем получившиеся равенства друг из друга. В результате получим

$$a = \frac{\delta - \langle H_0\psi, \psi \rangle + \langle H_0\eta, \eta \rangle}{\langle V\psi, \psi \rangle - \langle V\eta, \eta \rangle}, \quad (4)$$

или, что то же самое,

$$a = \frac{\delta - \langle \psi + \eta, H_0(\psi - \eta) \rangle}{\langle \psi + \eta, V(\psi - \eta) \rangle}. \quad (4')$$

*Замечание 1.* Можно было бы действовать и иначе, а именно, умножить первое уравнение (2') скалярно на  $\eta$  и воспользоваться ортогональностью собственных функций  $\psi$  и  $\eta$ . В результате вместо (4) мы получили бы соотношение, в которое величина  $\delta$  явно не входит:

$$a = -\frac{\langle H_0\psi, \eta \rangle}{\langle V\psi, \eta \rangle}. \quad (5)$$

Мы, однако, будем развивать наши рассуждения, опираясь на соотношение (4).

*Замечание 2.* Приравняв правые части (4') и (5), получим следующее любопытное тождество:

$$\frac{\langle H_0\psi, \eta \rangle}{\langle V\psi, \eta \rangle} = \frac{\langle \psi + \eta, H_0(\psi - \eta) \rangle - \delta}{\langle \psi + \eta, V(\psi - \eta) \rangle}.$$

9. Будем считать, что у оператора  $H_0$  имеются два изолированных невырожденных собственных значения  $E_0$  и  $e_0$ . Соответствующие нормированные собственные функции обозначим через  $\psi_0 = \psi_0(x)$  и  $\eta_0 = \eta_0(x)$ . Тогда при всех достаточно малых по модулю вещественных значениях  $a$  у оператора  $H(a)$  существуют изолированные невырожденные собственные значения

$$E(a) = E_0 + O(a) \quad \text{и} \quad e(a) = e_0 + O(a),$$

которым соответствуют нормированные собственные функции  $\psi = \psi(x, a)$  и  $\eta = \eta(x, a)$ .

Предположим теперь, что

$$\langle V\psi_0, \psi_0 \rangle - \langle V\eta_0, \eta_0 \rangle = c \neq 0. \quad (6)$$

Тогда из дифференциальной теоремы Гельмана–Фейнмана и соображений непрерывности при всех достаточно малых по модулю вещественных значений  $a$ , очевидно, будем иметь

$$\frac{d(E - e)}{da} = \langle V\psi, \psi \rangle - \langle V\eta, \eta \rangle \neq 0. \quad (7)$$

Следовательно, для любого  $\delta$ , достаточно мало отличающегося от разности  $E_0 - e_0$ , найдется такое  $a^* = a^*(\delta)$ , что

$$E(a^*) - e(a^*) = \delta. \quad (8)$$

10. Выберем теперь вещественные  $\lambda$  и  $\mu$  такие, что

$$\frac{|E_0 - \lambda|}{\text{dist} \{ \lambda, \sigma(H_0) \setminus E_0 \}} < 1, \quad \frac{|e_0 - \mu|}{\text{dist} \{ \mu, \sigma(H_0) \setminus e_0 \}} < 1, \quad (9)$$

где через  $\sigma(H_0)$  обозначен спектр оператора  $H_0$ . Далее определим две последовательности нормированных функций  $\{\psi_n\}$  и  $\{\eta_n\}$  с помощью рекуррентных соотношений

$$\psi_n = \frac{\tilde{\psi}_n}{\|\tilde{\psi}_n\|}, \quad \eta_n = \frac{\tilde{\eta}_n}{\|\tilde{\eta}_n\|},$$

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_n &= \psi_{n-1} - (H_0 - \lambda)^{-1}(H_0 + a_{n-1}V - E_{n-1})\psi_{n-1}, \\ \tilde{\eta}_n &= \eta_{n-1} - (H_0 - \mu)^{-1}(H_0 + a_{n-1}V - e_{n-1})\eta_{n-1}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$a_{n-1} = \frac{\delta - \langle \psi_{n-1} + \eta_{n-1}, H_0(\psi_{n-1} - \eta_{n-1}) \rangle}{\langle \psi_{n-1} + \eta_{n-1}, V(\psi_{n-1} - \eta_{n-1}) \rangle},$$

$$\begin{aligned} E_{n-1} &= \langle H(a_{n-1})\psi_{n-1}, \psi_{n-1} \rangle, \\ e_{n-1} &= \langle H(a_{n-1})\eta_{n-1}, \eta_{n-1} \rangle, \end{aligned} \quad (11)$$

$$n = 1, 2, \dots$$

*Замечание.* В соотношениях (10) и (11)  $\psi_0$  и  $\eta_0$  – собственные функции оператора  $H_0$ , соответствующие собственным значениям  $E_0$  и  $e_0$ . Сформулируем теперь основной результат данной работы.

*Теорема.* Пусть выполнено предположение (6). Тогда для любого вещественного  $\delta$  такого, что величина  $|E_0 - e_0 - \delta|$  достаточно мала, последовательность  $\{a_n\}$  сходится к  $a^* = a^*(\delta)$ , а последовательности  $\{E_n\}$  и  $\{e_n\}$  – соответственно к  $E(a^*)$  и  $e(a^*)$ , так что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} E_n - e_n = \delta.$$

При этом нормированные функции  $\{\psi_n\}$  и  $\{\eta_n\}$  сильно сходятся к собственным функциям  $\psi(x, a^*)$  и  $\eta(x, a^*)$  оператора  $H(a^*)$ . Все сходимости происходят со скоростью геометрической прогрессии. Доказательство этой теоремы может быть проведено по схеме, предложенной в [12] (см. также [11, 13, 14]).

Двухпараметрический случай может быть рассмотрен аналогичным образом. Сходный алгоритм может быть предложен также в случае, когда потенциал  $V$  явно зависит от  $\psi$  (рассматривается уравнение типа самосогласованного поля [13]). Отметим, наконец, что существует метод, позволяющий строить хорошие начальные приближения к решению системы (2) [15].

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 96-15-97469 для «Ведущих научных школ».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lewis J.O., Malloy Th.B., Choo T.H., Laane J. J. // Mol. Struct. 1972. **12**. P. 427.
- Абраменков А.В., Тюлин В.И. // ЖСХ. 1982. **22**. С. 42.
- Абраменков А.В. // ЖФХ. 1995. **69**. С. 1048.
- Wollrab J.E. Rotational Spectra and Molecular Structure. N.Y., 1967.
- Финч А., Гейтс П., Редклиф К. и др. Применение ИК-спектроскопии в химии. М., 1973. С. 88.
- Herchbach D.R. // J.Chem. Phys. 1957. **27**. P. 975; 1959. **31**. P. 91.
- Blanh L., Rhodes I.J. // Wash. Acad. Sci. 1965. P. 188.
- Leeb W.R. // ACM. Trans. Mathem. Softwere. 1973. **5**. P. 112.
- Тюлин В.И., Бачи-Том П.А.Л., Матвеев В.К. // Изв. АН. Сер. хим. № 2. 1998.
- Herchbach D.R. Tables for the Internal Rotation Problem. Dept. of Chem. Harvard University. 1957.
- Becke A.D., Dickson R.M. // J. Chem.Phys. 1990. **92**. P. 3610.
- Локишин А.А., Лопатников С.Л., Саакян А.С. Метод сжатых отображений в симметричной проблеме собственных значений. М., 1995. С. 144.
- Локишин А.А., Сагомоян Е.А. Геометрические методы в теории спектров. М., 1996. С. 64.
- Локишин А.А., Лопатников С.Л., Люцарев В.С., Саакян А.С., Спиридонов В.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. **37**. С. 116.
- Тюлин В.И. Аналитический метод восстановления ПФВВ по экспериментальным данным // ВИНТИ. 1999 (в печати).

Поступила в редакцию 05.12.97