

Аннотация

Эта книга рассказывает о самом сокровенном в мире химии: о том, как понимать, объяснять и предсказывать химические процессы на фундаментальном (атомно-молекулярном) уровне. Начиная с самых базовых вопросов (по каким законам живут молекулярные системы), в процессе изучения мы перейдём к более сложным приближениям и моделям, которые используются современными физико-химиками в своих исследованиях. Эта книга представляет собой сборник must know методов, которые помогут понять как правильно поставить вопрос о моделировании химических явлений, и как найти метод решения поставленных проблем (или осознать, что за приемлемое время это сделать нельзя).

Мы рассмотрим виды молекулярных движений, квантово-химические методы (пост-Хатри-Фоковские методы и теорию функционала плотности), разберём во всех деталях модель жёсткого ротатора – гармонического осциллятора, являющуюся основанием большей части вычислительной термохимии, познакомимся с методами молекулярной динамики, вычислением термодинамических и кинетических параметров реакций, и конечно же поговорим о том, что же такое спектроскопия.

Книга рассчитана на студентов/аспирантов химических и физических факультетов, освоивших математический анализ, линейную алгебру и дифференциальные уравнения.

Оглавление

Введение	6
Disclaimer	7
Используемые обозначения	8
Список математических обозначений	8
Аббревиатуры	10
Термины	10
Единицы измерения СИ	11
 I Явные модели для движений ядер в молекуле	 12
1 Ядерные степени свободы молекулы	13
1.1. Разделение степеней свободы молекулы	13
1.2. Последствия разделения	15
1.3. Литература к главе	18
2 Поступательное движение	19
2.1. Литература к главе	23
3 Вращение	25
3.1. Гамильтониан жёсткого ротатора	25
3.2. Оператора момента импульса и его свойства	28
3.2.1. Приведённый оператор момента импульса	28
3.2.2. Коммутационные соотношения для операторов момента	29
3.2.3. Момент импульса в лабораторной и молекулярной системах координат	31
3.2.4. Собственные функции оператора момента импульса	32
3.3. Их было четверо: виды волчков и их энергетические спектры	36
3.3.1. Что такое вращательные постоянные?	36

3.3.2.	Эллипсоид инерции	38
3.3.3.	Вращательные состояния линейных молекул	40
3.3.4.	Вращательные состояния сферических волчков	44
3.3.5.	Вращательные состояния симметричных волчков	45
3.3.6.	Вращательные состояния асимметричных волчков	46
3.4.	Литература к главе	52
4	Колебания	54
4.1.	Гармоническое приближение и нормальные колебания	54
4.2.	Одномерный гармонический осциллятор	56
4.2.1.	Классический гармонический осциллятор	56
4.2.2.	Квантовый гармонический осциллятор	58
4.3.	GF-алгоритм	69
4.4.	Пару слов о термодинамике колебательных степеней свободы	71
4.5.	Литература к главе	72
5	Поправки к модели жёсткий ротатор – гармонический осциллятор	74
5.1.	Общая идея поправок	74
5.2.	Поправки к приближению гармонического осциллятора	78
5.2.1.	Осциллятор Морзе	78
5.2.2.	Модель колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2)	80
5.2.3.	Резонансы.	83
5.3.	Поправки к приближению жёсткого ротатора	86
5.3.1.	Общий принцип учёта нежёсткости	86
5.3.2.	Центробежное растяжение	87
5.3.3.	Ангармоническое растяжение	90
5.4.	Литература к главе	91
II	Неявное моделирование движений ядер в молекуле	92
6	Молекулярное моделирование	93
6.1.	Сдвиг парадигмы: я знаю, что ничего не знаю	93
6.2.	Три кита молекулярного моделирования	94
6.3.	Теорема Гельмана – Фейнмана	98

7	Метод Монте-Карло	100
7.1.	Постановка задачи и отчаяние: проклятие размерности.	100
7.2.	Наивный метод Монте-Карло.	102
7.3.	Метод Метрополиса.	105
7.3.1.	Популярная иллюстрация сравнения двух методов Монте-Карло	106
7.3.2.	Принцип детального равновесия	108
7.4.	Наивный метод Монте-Карло vs. метод Метрополиса	111
7.5.	Литература к главе	112
8	Метод Молекулярной Динамики	114
8.1.	Сущность метода Молекулярной Динамики	114
8.2.	Численное интегрирование уравнений движения	115
8.2.1.	Метод Эйлера	116
8.2.2.	Алгоритм Верле	117
8.2.3.	Алгоритм “чехарда”	118
8.2.4.	Скоростной алгоритм Верле	120
8.3.	Выбор начальных условий для молекулярной динамики	121
8.4.	Моделирование NVT -ансамбля молекулярной динамикой	123
8.4.1.	Что такое термостаты?	123
8.4.2.	Прообраз термостата: масштабирование скоростей	125
8.4.3.	Термостат Берендсена	127
8.4.4.	Термостат Нозе-Хувера.	128
8.4.5.	Термостат Андерсена	140
8.5.	Теорема о равнораспределении	141
8.6.	Литература к главе	143
9	Неадиабатическая молекулярная динамика	144
9.1.	Общая идея	144
9.2.	Эренфестовская динамика	146
9.3.	Прыжки по поверхностям	148
9.4.	БОМД vs. неадиабатическая МД	151
9.5.	Литература к главе	152
10	Как сделать классическое квантовым: интегралы по траекториям	154
10.0.1.	Термодинамические интегралы по траекториям	154
10.0.2.	Интегралы по траекториям в молекулярной динамике	162

10.0.3. Сходимость термодинамических интегралов по траекториям	164
10.0.4. Пример применения интегралов по траекториям в домашнем хозяйстве	165
10.1. Литература к главе	167
Заключение	169
Список литературы	174

Введение

Burn like a slave

Churn like a cog

We are caged in simulations

Algorithms evolve

Push us aside and render us obsolete

Дорогой Читатель, спасибо, за открытие этой книги. Это третья часть тетралогии, посвящённой изучению теоретической химии, или по крайней мере некой произвольной части того, что она представляла из себя на конец 2019-го – начало 2020-го годов нашей эры.

Ответы на вопросы “Что?” = “Что я могу найти в этой тетралогии?”, “Зачем?” = “Зачем эта тетралогии вообще была написана?”, а “Почему?” = “Почему она написана в таком отвратительном стиле?” можно найти во введении к первой части.

Я надеюсь, что Уважаемый Читатель, после прочтения этой части станет способным к самостоятельному моделированию целого куска Реальности. Да, небольшого, да, странного, но всё же важного: жизни молекул. Именно на основе моделей и алгоритмов, что мы разберём здесь, можно будет полноценно смоделировать свою химическую мини-Вселенную, с молекулярным блэкджем и с атомными шлюхами. Во второй части этой тетралогии мы уже оживили электроны, и у нас остался последний неподвижный кусок нашего молекулярного голема: ядерные степени свободы. Эти движения мы и будем описывать в этой части.

Я не буду мучить никого долгими вступлениями: Все уже поняли о чём книга. Так что устраивайтесь поудобнее, наливайте чашку чая/кофе/пива/-вина/виски и открывайте для себя этот чудесный мир молекулярного моделирования. Я надеюсь, что Вам понравится.

Disclaimer

Ну и куда же без дисклеймера. Предупреждаю:

- от этой книги у трушных математиков польются кровь из глаз и потоки мата из ротового отверстия,
- люди, с чувством литературного прекрасного будут креститься на каждой странице.

Я Вас предупредил. Но при этом очень рекомендую это всё к прочтению: я же старался...

Используемые обозначения

Список математических обозначений

- $\text{const}(a)$ – постоянная (константа) относительно параметра a .
- Векторы (столбцы) будут обозначаться жирным шрифтом:¹

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = (a_1, a_2, \dots, a_N)^\dagger$$

Нулевой вектор тогда будет $\mathbf{0} = (0, 0, \dots, 0)^\dagger$.

- Матрицы будут обозначаться особым курсивом (\mathcal{A}).
- Диагональные матрицы с элементами $a_1, a_2, \dots, a_k, \dots$ на диагонали ($A_{kk} = a_k$) будут обозначаться как $\mathcal{A} = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_k, \dots)$.
- Единичная матрица $\text{diag}(1, 1, 1, \dots)$ будет обозначаться как \mathcal{E} .
- Нулевая матрица (полностью заполненная нулями) будет обозначаться как \mathcal{O} .
- Векторное произведение векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} записывается как $[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$.
- Операторы будут обозначаться крышечкой сверху (\hat{A}).
- Поскольку транспонирование вектора или матрицы – это частный случай сопряжения (транспонирования и замены всех компонент на комплексно-сопряжённые), то для всего подобного мы будем использовать обозначение \dagger ² ($\mathbf{a}^\dagger, \mathcal{A}^\dagger$). Сопряжённые операторы будем также обозначать этим символом (\hat{A}^\dagger).

¹Про знак транспонирования “ \dagger ” см. ниже.

²Терпеть не могу букву “т” в математических обозначениях.

- $\hat{1}$ – единичный оператор.
- $\hat{0}$ – нулевой оператор.
- Обратный оператор для \hat{A} – это \hat{A}^{-1} .
- Верхней точкой будет обозначаться производная по времени $\dot{a} = \frac{da}{dt}$. Аналогично, двумя точками – вторая производная по времени $\ddot{a} = \frac{d^2a}{dt^2}$.
- $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})^\dagger$ – векторный оператор набла.
- i – мнимая единица ($i^2 = -1$).
- Re и Im – действительная и мнимая части комплексного числа (для $c = (a + ib) \in \mathbb{C}$, $a, b \in \mathbb{R}$ $\text{Re}(c) = a$ и $\text{Im}(c) = b$)
- Верхний индекс в виде астериска будет обозначать комплексное сопряжение, т.е. для комплексного числа $(a + ib) \in \mathbb{C}$ ($a, b \in \mathbb{R}$) сопряжённым будет $(a + ib)^* = a - ib$.
- \dim – размерность (от “dimension”).
- $\langle a, b \rangle$ – скалярное произведение векторов или функций a, b .
- $\langle A \rangle$ – среднее значение (математическое ожидание) величины A .
- Ортогональность будет обозначаться верхним индексом \perp (A^\perp).
- $\text{tr}(\mathcal{A}) = \sum_i A_{ii}$ – след (сумма диагональных элементов) матрицы \mathcal{A} , состоящей из элементов A_{ij} .
- $\{a_k|B\}_k$ – множество элементов a_k , пронумерованных индексом k при том, что для каждого элемента верно утверждение B .
- $\langle \psi | \times \left| \hat{A}\phi \rightarrow \langle \psi, \hat{A}\phi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{x}) \hat{A}\phi d\mathbf{x}$ – домножение слева на комплексно-сопряжённую функцию ψ и интегрирование по её координатам.
- Определитель матрицы \mathcal{A} будет обозначаться как $\det(\mathcal{A})$.
- $N! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot (N - 1) \cdot N$ – факториал.

Аббревиатуры

- имхо – от церковноанглийского “in my humble opinion”, “по моему скромному мнению”.
- НЁХ – триграмматон, суть которого рекурсивно выражается через него же. Это обозначение чего-то непонятного и неосознаваемого.
- ИСО – инерциальные системы отсчёта.
- КО – Капитан Очевидность.
- БО – Борн – Оппенгеймер(а) (приближение).
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии.
- ЛСК – лабораторная система координат.
- МСК – молекулярная система координат.
- ЛММ – Летающий Макаронный Монстр (аггр!).
- МК – Монте-Карло.
- МД – молекулярная динамика.

Термины

- Дифур – дифференциальное уравнение.
- Ангем – аналитическая геометрия.
- Статсумма – статистическая сумма.
- Теорвер – теория вероятности.
- Матожидание – математическое ожидание.
- Центробежка – центробежное растяжение.
- Квантмех – квантовая механика.
- Численка – вычислительные (численные) аспекты.

Единицы измерения СИ

Международная система единиц (СИ) – система единиц, основанная на Международной системе величин, вместе с наименованиями и обозначениями, а также набором приставок и их наименованиями и обозначениями вместе с правилами их применения, принятая Генеральной конференцией по мерам и весам (CGPM).

Международный словарь по метрологии Менделеева and метрологии. [2010]

- кг – килограмм (единица измерения массы);
- м – метр (единица измерения расстояния);
- с – секунда (единица измерения времени);
- Н = кг · м/с² – ньютон (единица измерения силы);
- Дж = кг · м²/с² – джоуль (единица измерения энергии);
- Па = $\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$ – паскаль (единица измерения давления);
- К = Дж/ $k_{\text{В}}$ – кельвин (единица измерения температуры), где $k_{\text{В}}$ = $1.380649 \cdot 10^{-23}$ [Дж/К] – постоянная Больцмана;³
- Кл – кулон (единица электрического заряда).
- Гц = с⁻¹ – герц (единица частоты).

³СЕПУЛЬКИ — важный элемент цивилизации ардритов (см.) с планеты Энтеропия (см.). См. СЕПУЛЬКАРИИ.

Часть I

Явные модели для движений ядер в молекуле

Глава 1

Ядерные степени свободы молекулы

1.1. Разделение степеней свободы молекулы

Прежде чем приступить к описанию степеней свободы молекулы, надо вспомнить прежде всего, какие степени свободы у неё имеются в принципе. Вопрос выделения разных степеней свободы подробно рассматривался во второй части этой тетралогии, поэтому здесь мы приведём только тезисное изложение результатов, описанных там.

- Молекулой мы называем атомно-молекулярную систему, которой мы интересуемся. Это может быть атом, ион, радикал, или же настоящая молекула. Все эти частицы представляют из себя организованный суп из ядер в количестве N_n штук, и электронов (N_e штук). Раз молекула существует в трёхмерном пространстве, то эти частицы могут двигаться в $3 \times (N_e + N_n)$ направлениях. Это называют, что у молекулы имеется $3(N_e + N_n)$ степеней свободы.
- Используя приближения Борна – Оппенгеймера, можно отделить $3N_e$ электронных степеней свободы в отдельную, электронную задачу. Когда выполняется это приближение, электроны существуют в одном выделенном состоянии, которое меняет свою энергию в зависимости от положения ядер. Движение же ядер настолько низкоэнергетическое по сравнению с электронной энергией, что движения по $3N_n$ ядерным степеням свободы не может изменить этого состояния. В итоге, чтобы найти состояния ядер в этом приближении, нам нужно решить стационарное

уравнение Шрёдингера вида:

$$\hat{H}_n \psi_n = \underbrace{\left(\hat{T}_n + V(\mathbf{R}) \right)}_{\hat{H}_n} \psi_n = E_n \psi_n ,$$

где $\hat{T}_n = \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{N_n} \frac{1}{2m_i} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$ – оператор кинетической энергии ядер, куда входят массы ядер m и операторы импульса ядер $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, а $V(\mathbf{R})$ – ядерная поверхность потенциальной энергии (ППЭ), которая есть электронная энергия, зависящая от координат всех ядер $\mathbf{R} = (\underbrace{x_1, y_1, z_1}_{\mathbf{r}_1^\dagger}, \underbrace{x_2, y_2, z_2}_{\mathbf{r}_2^\dagger}, \dots, \underbrace{x_{N_n}, y_{N_n}, z_{N_n}}_{\mathbf{r}_{N_n}^\dagger})^\dagger$.

- У каждой молекулы есть три степени свободы, которые параметризуют её положение в пространстве относительно выбранного начала отсчёта, а и ещё три в случае нелинейных и две в случае линейных, которые показывают ориентацию молекулы. Эти степени свободы называются, соответственно, поступательными (трансляционными) и вращательными, мы их будем обозначать индексами “tr” (от “translation”) и “rot” (от “rotation”). Все оставшиеся $3N_n - 6(5)$ степеней свободы в случае нелинейных (линейных) называют колебательными, их мы будем обозначать индексом “vib” (от “vibration”).
- Поступательные степени свободы можно всегда точно отделить, для любой молекулы в вакууме, т.к. молекула, на которую не действуют внешние силы, является потенциальной системой, а значит мы свободны в выборе ИСО. Для отделения этого движения достаточно привязать систему отсчёта к центру масс молекулы $\mathbf{R}_{\text{cm}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_n} m_i \mathbf{r}_i}{\sum_{i=1}^{N_n} m_i}$, выбрав $\mathbf{R}_{\text{cm}} = 0$. Данная система координат, в которой центр масс молекулы покоится и находится в центре отсчёта, называется **лабораторной системой координат (ЛСК)**.
- Вращательные степени свободы, описывающие поворот молекулы как единого целого, отделяются только приблизительно и только в случае полужёстких молекул, при помощи т.н. условий Эккарта:

$$- \mathbf{R}_{\text{cm}} = 0,$$

$$- \sum_{i=1}^{N_n} m_i [\mathbf{r}_{\text{eq},i} \times \mathbf{r}_i] = 0, \text{ где } \mathbf{r} - \text{положение ядра в произвольный момент времени, а } \mathbf{r}_{\text{eq},i} - \text{его фиксированное референсное положение}$$

ние, соответствующее равновесной геометрии (минимуму на ППЭ $V(\mathbf{R})$).

Система координат, выбранная в соответствии с этими условиями, вращается так, чтобы молекула всегда была максимальна похожа на свою референсную форму. А называется эта не-ИСО **молекулярной системой координат (МСК)**.

- Потенциал же молекулы $V(\mathbf{R})$ зависит не от всех $3N_n$ ядерных степеней свободы, а только от $3N_n - 6(5)$ колебательных, показывающих взаимное расположение ядер друг относительно друга.

1.2. Последствия разделения

После всех введённых предположений, энергия молекулы может быть приблизительно записана как

$$E_{\text{mol}} \approx E_e + E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} ,$$

где E_e – это минимальная энергия на ядерной ППЭ (энергия равновесной конфигурации ядер), E_{tr} – энергия поступательного движения молекул, E_{rot} – энергия вращения молекулы как целого, а E_{vib} – энергия колебаний атомов внутри молекулы. Энергии вращения и колебания молекул при этом зависят от того, в каком электронном состоянии находится молекула.

Это разделение энергий отразится и на термодинамике. Распределение Больцмана для молекулы будет иметь вид:

$$\rho_{\text{mol}} \propto \exp(-\beta E_{\text{mol}}) \approx \underbrace{\exp(-\beta E_e)}_{\propto \rho_e} \cdot \underbrace{\exp(-\beta E_{\text{tr}})}_{\propto \rho_{\text{tr}}} \cdot \underbrace{\exp(-\beta E_{\text{rot}})}_{\propto \rho_{\text{rot}}} \cdot \underbrace{\exp(-\beta E_{\text{vib}})}_{\propto \rho_{\text{vib}}} ,$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$ – обратная температура. Иными словами, общее распределение для всей молекулы ρ_{mol} факторизуется на произведение четырёх независимых распределений для электронной энергии (ρ_e), поступательного (ρ_{tr}), вращательного (ρ_{rot}) и колебательного (ρ_{vib}).

Обычные молекулярные системы при обычных условиях ($T \sim 300$ K) существуют в основном¹ электронном состоянии с энергией отсчёта $E_{e,0}$.²

¹Низшим по энергии.

²Это по-сути дарвиновский отбор в мире молекул: те молекулярные системы, что не подходят под это требование, при нормальных условиях очень быстро превращаются во что-то иное.

До следующих электронных состояний с точками отсчёта $E_{e,n}$, $n > 0$ расстояние обычно весьма велико, энергия электронного перехода с основного состояния на возбуждённое $\Delta E_{e,n} = E_{e,n} - E_{e,0}$ обычно имеет порядок $\Delta E_{e,n}/k_B \sim 10^4 \div 10^5$ К.

Таким образом, когда мы сложим эти распределения в статсумму Z , мы получим

$$\begin{aligned}
 Z_{\text{mol}} &= \sum_n \exp(-\beta E_{\text{mol},n}) \approx \\
 &\approx \sum_{n_e} \sum_{n_{\text{tr}}} \sum_{n_{\text{rot}}} \sum_{n_{\text{vib}}} \exp(-\beta E_{e,n_e}) \cdot \\
 &\cdot \exp(-\beta E_{\text{tr},n_{\text{tr}},n_e}) \cdot \exp(-\beta E_{\text{rot},n_{\text{rot}},n_e}) \cdot \exp(-\beta E_{\text{vib},n_{\text{vib}},n_e}) = \\
 &= \exp(-\beta E_{e,0}) \cdot \sum_{n_e} \underbrace{\exp(-\beta \Delta E_{e,n_e})}_{Z_{e,n_e}} \cdot \\
 &\cdot \left(\underbrace{\sum_{n_{\text{tr}}} \exp(-\beta E_{\text{tr},n_{\text{tr}},n_e})}_{Z_{\text{tr},n_e}} \cdot \underbrace{\sum_{n_{\text{rot}}} \exp(-\beta E_{\text{rot},n_{\text{rot}},n_e})}_{Z_{\text{rot},n_e}} \cdot \underbrace{\sum_{n_{\text{vib}}} \exp(-\beta E_{\text{vib},n_{\text{vib}},n_e})}_{Z_{\text{vib},n_e}} \right),
 \end{aligned}$$

где n нумеруют соответствующие уровни энергии.³ Мы видим, что она тоже разбивается на произведение трёх независимых статсумм для каждого из электронных состояний n_e . Как мы уже поняли, при температурах порядка обычных $T \sim 10^3$ из всех электронных статсумм Z_{e,n_e} в силу сказанного в предыдущем параграфе

$$\beta \Delta E_{e,n_e} = \frac{\Delta E_{e,n_e}}{k_B T} = \begin{cases} 0, & n_e = 0, \\ > 10, & n_e > 0, \end{cases}$$

а значит

$$Z_{e,n_e} = \begin{cases} 1, & n_e = 0, \\ \ll 1, & n_e > 0, \end{cases}$$

и из всех электронных состояний термически заселённым окажется только основное, что ещё упрощает наше выражение для молекулярной статсуммы:

$$Z_{\text{mol}} \approx \exp(-\beta E_{e,0}) \cdot Z_{\text{tr},0} \cdot Z_{\text{rot},0} \cdot Z_{\text{vib},0}.$$

³Если мы будем смотреть на классические распределения, то ничего не поменяется (т.к. интеграл, по сути, та же сумма и обладает почти теми же свойствами, ведь $\int f(x) \cdot g(y) dx dy = (\int f(x) dx) \cdot (\int g(y) dy)$).

Сами термодинамические величины выражаются всегда **только** через логарифм статсуммы. Приведём некоторые из них:⁴

- внутренняя энергия

$$U = Nk_{\text{B}}T^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} ,$$

- энтальпия

$$H = Nk_{\text{B}}T^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} - Nk_{\text{B}}T \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \ln(V)} \right)_T$$

- энтропия

$$S = k_{\text{B}}N \left(\ln(Z) + T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right) ,$$

- давление

$$P = -Nk_{\text{B}}T \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right)_T ,$$

- свободная энергия Гельмгольца

$$F = -Nk_{\text{B}}T \ln(Z)$$

- и свободная энергия Гиббса

$$G = -Nk_{\text{B}}T \ln(Z) - Nk_{\text{B}}T \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \ln(V)} \right)_T .$$

N во всех формулах выше обозначает число молекул в системе. Отсюда тоже очевидно, что каждая из этих термодинамических величин A также будут являться суммой термодинамических функций для этих видов энергий:

$$A \approx A_{\text{e}} + A_{\text{tr}} + A_{\text{rot}} + A_{\text{vib}} ,$$

где $A = U, H, S, P, F, G$. И это логично: если энергия молекулы представляется в виде суммы энергий подсистем, то по-идее и термодинамические величины, которые суть те же энергии, но хитропопно просуммированные, должны тоже составляться из термодинамических величин этих подсистем, как и утверждают нам постулаты феноменологической термодинамики.

В итоге, благодаря такому иерархическому разделению электронных, колебательных, вращательных и поступательных степеней свободы молекулы, мы можем изучать каждую из них по отдельности, а полноценное описание молекулы будет являться комбинацией этих разрозненных описаний.

⁴См. первую часть.

1.3. Литература к главе

- В первую очередь это первая и вторая части этой тетралогии.
- Н.А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: “Высшая школа”, 1982,
- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006,
- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004,
- Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991,
- J. W. Ochterski. Thermochemistry in gaussian, 2000. URL <https://gaussian.com/thermo/>. Gaussian Inc. Wallingford CT,
- П.А. Браун and А.А. Киселев. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Издательство Ленинградского Университета, 1983,
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Механика, volume I. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 4 edition, 1988,
- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004.

Глава 2

Поступательное движение

*Идеальных не бывает,
Кто-то ждёт, а кто страдает,
Кто-то недопонимает
И поэтому не твой.*

*Р. Билльк возмущается выводом
уравнения $PV = nRT$.*

С этим движением всё достаточно просто. Молекула (ядра + электроны) летит себе как единое целое, и нам нужно только описать движение одной материальной точки: центра масс. Пусть масса молекулы равна M , и поскольку электрон почти в 2000 раз легче, чем самое лёгкое ядро (протий, $p^+ = {}^1\text{H}$), а самое большое количество электронов, которое с собой может принести ядро на момент написания этой книги не сильно превышает сотню, то M в ооочень хорошем приближении – это просто масса всех ядер. Аналогично, при вычислении центра масс нам нужно знать только позиции ядер, распределение электронов в пространстве практически не изменит эту оценку.

Движение центра масс молекулы, которую не пинают внешние силы – это просто движение свободной частицы. Даётся оно гамильтонианом

$$\hat{H}_{\text{tr}} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2M} = \sum_{\alpha=x,y,z} \underbrace{\frac{\hat{P}_{\alpha}^2}{2M}}_{\hat{H}_{\text{tr},\alpha}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2}, \quad (2.1)$$

где компоненты оператора импульса $\hat{\mathbf{P}}$ такие же, как и всегда: $\hat{P}_{\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}$. Гамильтониан состоит из трёх независимых слагаемых ($\hat{H}_{\text{tr},\alpha}$), каждое из которых описывает движение молекулы вдоль одной из осей координат $\alpha = x, y, z$. А значит, и волновая функция поступательного движения будет факторизована в виде $\psi_{\text{tr}}(x, y, z) = \psi_{\text{tr},x}(x) \cdot \psi_{\text{tr},y}(y) \cdot \psi_{\text{tr},z}(z)$, и энергия: $E_{\text{tr}} =$

$E_{\text{tr},x} + E_{\text{tr},y} + E_{\text{tr},z}$. Получаются эти энергии и волновые функции решением соответствующего одномерного уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}_{\text{tr},\alpha} \psi_{\text{tr},\alpha} = E_{\text{tr},\alpha} \psi_{\text{tr},\alpha} .$$

Слагаемые $\hat{H}_{\text{tr},\alpha}$ одинаковы, поэтому достаточно решить всего одно из этих уравнений Шрёдингера, чтобы получить всю картину поступательного движения молекулы как целого. Собственно, и решать то нечего, ведь уравнение для одномерного движения частицы вдоль какого-то направления

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \psi_{\text{tr},\alpha}}{d\alpha^2} = E_{\text{tr},\alpha} \psi_{\text{tr},\alpha}$$

это однородное дифференциальное уравнение второго порядка. Решение для него имеет общий вид

$$\psi_{\text{tr},\alpha} = \exp(\lambda x) .$$

Подставляя это решение в уравнение Шрёдингера получаем квадратное уравнение на параметр λ :

$$-\frac{\hbar^2 \lambda^2}{2M} = E_{\text{tr},\alpha} ,$$

решением которого является $\lambda = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{-2ME_{\text{tr},\alpha}}$.

Поскольку ни энергия $E_{\text{tr},\alpha}$, ни масса M не могут быть отрицательными величинами, параметр λ является мнимым, а вспоминая, что для свободной частицы в классической механике энергия одномерной свободной частицы – это её кинетическая энергия $E_\alpha = \frac{P_\alpha^2}{2M}$, где P_α – импульс, то мы можем обозначить¹ $\sqrt{2ME_{\text{tr},\alpha}} \stackrel{\text{def}}{=} P_\alpha$. В итоге параметр λ имеет вид:

$$\lambda = \pm i \frac{P_\alpha}{\hbar} , \tag{2.2}$$

и, следовательно, волновая функция

$$\psi_{\text{tr},\alpha} = c_+ \exp\left(+i \frac{P_\alpha}{\hbar}\right) + c_- \exp\left(-i \frac{P_\alpha}{\hbar}\right) ,$$

где c_+ и c_- – некоторые коэффициенты, а энергия

$$E_{\text{tr},\alpha} = \frac{P_\alpha^2}{2M} .$$

По-сути, энергию мы определили через квантовое число P_α , имеющее смысл модуля импульса движения вдоль соответствующей оси. При этом каждому

¹В соответствии с принципом соответствия.

квантовому числу соответствуют два решения, даваемые уравнением 2.2. Решение $\exp\left(+i\frac{P_\alpha}{\hbar}\right)$ соответствует положительному импульсу, а значит и положительной скорости, поэтому про эту половинку решения говорят, что оно описывает частицу, движущуюся слева направо (\rightarrow). Второе же решение $\exp\left(-i\frac{P_\alpha}{\hbar}\right)$ соответствует отрицательным импульсу/скорости, поэтому его ассоциируют с частицей, движущейся в обратном направлении (\leftarrow).

Никаких естественных условий на волновую функцию мы наложить не можем, поэтому квантовое число P_α может принимать абсолютно любые неотрицательные значение (т.е. $P_\alpha \in \mathbb{R}_+$), т.е. мы получили **непрерывный дваждывырожденный энергетический спектр** для поступательного движения молекулы вдоль какой-то из осей координат. Поскольку гамильтониан 2.1 эрмитов, то мы всегда можем сделать волновую функцию действительной. Данный случай не исключение, и комбинированием² двух вырожденных функций при одном и том же P_α мы всегда можем получить

$$\psi_{\text{tr},\alpha} = c_c \cos\left(\frac{P_\alpha}{\hbar}\right) + c_s \sin\left(\frac{P_\alpha}{\hbar}\right) .$$

Мы специально не рассматривали всю эту задачу очень подробно, поскольку её обмусоливание с абсолютно всех сторон всегда можно найти в почти любом учебнике по квантовой механике.

Зная состояния системы можно попробовать найти статсумму для поступательного движения. Из тех же соображений, которыми мы разделили статсумму молекулы на поступательную, вращательную и колебательную компоненты (см. раздел 1.2.), статсумма для поступательного движения принимает вид:

$$Z_{\text{tr}} = Z_{\text{tr},x} \cdot Z_{\text{tr},y} \cdot Z_{\text{tr},z} ,$$

где статсумма для движения вдоль какой-то из осей выражается как

$$Z_{\text{tr},\alpha} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dP_\alpha \left(\langle +P_\alpha | \exp(-\beta \hat{H}_{\text{tr},\alpha}) | +P_\alpha \rangle + \langle -P_\alpha | \exp(-\beta \hat{H}_{\text{tr},\alpha}) | -P_\alpha \rangle \right) ,$$

вектора состояний $|\pm P_\alpha\rangle$ обозначают волновые функции $\exp(\pm i P_\alpha x / \hbar)$, соответственно.

Поскольку состояния $|\pm P_\alpha\rangle$ являются собственными для гамильтониана, интеграл по этим состояниям можно упростить:

$$\langle \pm P_\alpha | \exp(-\beta \hat{H}_{\text{tr},\alpha}) | \pm P_\alpha \rangle = \exp\left(-\beta \frac{P_\alpha^2}{2M}\right) \langle \pm P_\alpha | \pm P_\alpha \rangle .$$

²С использованием тождества Эйлера $\exp(ix) = \cos(x) + i \sin(x)$.

Отсюда:

$$Z_{\text{tr},\alpha} \propto \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dP_\alpha \exp\left(-\beta \frac{P_\alpha^2}{2M}\right)}_{Z_{P_\alpha}} \cdot \underbrace{(\langle +P_\alpha | +P_\alpha \rangle + \langle -P_\alpha | -P_\alpha \rangle)}_{Z_\alpha} .$$

Беда в том, что интеграл $\langle \pm P_\alpha | \pm P_\alpha \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \exp\left(-\pm i \frac{P_\alpha \alpha}{\hbar}\right) \cdot \underbrace{\exp\left(\pm i \frac{P_\alpha \alpha}{\hbar}\right)}_{=1}$

– расходящийся, к сожалению, за непрерывным спектром водится такой косяк. Про функции $|\pm P_\alpha\rangle$ говорят, что они нормированы на δ -функцию, в том смысле, что $\langle P_\alpha | \tilde{P}_\alpha \rangle \propto \delta(P_\alpha - \tilde{P}_\alpha)$.

Как же быть с этой проблемой, не можем же под логарифм мы подставить нечто невообразимое? На самом деле тут всё просто: обычно всё же у нас у термодинамической системы имеются стенки, за пределы которых не может вылезти молекула. Иными словами: у системы есть объём. Поэтому интегралы $\int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha$ следует заменить на $\int_0^{\Delta\alpha} d\alpha = \Delta\alpha$, где $\Delta\alpha$ – размер “ящика” вдоль направления α , в котором позволено летать молекулам. Полагая, что ящик прямоугольный, со сторонами Δx , Δy и Δz , и что оси координат ориентированы в соответствии с этим ящиком), получаем, что $Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z = V$, т.е. у нас появился объём системы.

По-хорошему, мы тут наврали, заменив один интеграл на другой. Честным и приличным было бы использовать другое решение для квантовой задачи (о частице в ящике), но тут подобный ход оправдан следующими соображениями: задача о ящике с бесконечными стенками при увеличении размеров ящика переходит в задачу о свободной частице, а маленький ящик мы взять не можем, иначе у нас (если молекул много) они слипнутся, или хотя бы начнут сильно друг с другом взаимодействовать, нарушив таким образом приближение не-взаимодействия молекул друг с другом. Или даже если молекула одна, а ящик маленький, то молекула начнёт взаимодействовать со стенками, что тоже потребует особого учёта. Поэтому мы говорим волшебные слова “всё хорошо, просто ящик ну ооооочень большой”, и на этом закрываем обсуждение.

Из этих предположений интеграл

$$Z_{P_\alpha} = \int_{-\infty}^{+\infty} dP_\alpha \exp\left(-\frac{P_\alpha^2}{2Mk_B T}\right) = \sqrt{2\pi M k_B T} ,$$

поэтому полная статсумма в итоге имеет вид (с точностью до постоянного коэффициента):

$$Z_{\text{tr}} \propto V \cdot (M k_B T)^{\frac{3}{2}} .$$

Отсюда мы можем найти уже все термодинамические величины, например, внутреннюю энергию:

$$U = Nk_{\text{B}}T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T .$$

Из внутренней энергии можно вычислить теплоёмкость при постоянном объёме:³

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}} .$$

Но самой интересной величиной оказывается давление:

$$P = Nk_{\text{B}}T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V} . \quad (2.3)$$

Если заменить число частиц N на количество вещества $n = N/N_{\text{A}}$, где $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23}$ – число Авогадро, а также вспомнить, что универсальная газовая постоянная $R = N_{\text{A}}k_{\text{B}}$, то уравнение 2.3 преобразуется в уравнение идеального газа, более известное, как уравнение Менделеева – Клайперона:

$$PV = nRT .$$

Поскольку ни вращению, ни колебаниям молекул, и уж тем более электронам, объём системы не интересен, именно поступательное движение молекул как бесструктурных материальных точек, летающих по всему доступному объёму и будет единственным источником объёма в статистической сумме молекулы. И именно это движение представляет собой истинную суть идеального газа.

2.1. Литература к главе

- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989,

³Обычно же людей интересует теплоёмкость 1 моля вещества, из этого выражения она будет равна $C_V = \frac{3}{2}N_{\text{A}}k_{\text{B}} = \frac{3}{2}R$.

- М.Г. Иванов. Как понимать квантовую механику. Ижевск: “Регулярная и хаотическая динамика”, 2015,
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973,
- Н.А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: “Высшая школа”, 1982,
- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1., volume V. М.: Наука, 1976,
- Р. Кубо. Статистическая механика. М.: “Мир”, 1967,
- Ч. Киттель. Статистическая термодинамика. М.: “Наука”, 1977.

Глава 3

Вращение

3.1. Гамильтониан жёсткого ротатора

При отделении вращения молекулы как целого от колебательных степеней свободы условиями Эккарта, вместо вращающейся бултыхающейся молекулы у нас остаётся только жёсткая структура, в которой атомы заморожены друг относительно друга в равновесной геометрии. Эту конструкцию называют жёстким ротатором (по английски – rigid rotor или RR), и именно вращение этого твёрдого тела, составленного из N_n точек с массами $\{m_i\}_{i=1}^{N_n}$ мы и будем изучать. Каждый i -й атом, замороженный в МСК в своей равновесной позиции будет иметь координаты $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)^\dagger$.

Вращение же любого предмета в произвольный момент времени мы можем представить себе как поворот вокруг моментальной оси вращения, направление которой дано единичным вектором \mathbf{n} , с угловой скоростью ω .¹ Скорость перемещения каждой частицы с координатами \mathbf{r} в результате вращения будет даваться выражением $v_{\text{rot}} = \omega \cdot [\mathbf{n} \times \mathbf{r}]$, или если обозначить $\omega \cdot \mathbf{n} = \boldsymbol{\omega}$, $v_{\text{rot}} = [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}]$. В результате лагранжиан вращения имеет вид:

$$\mathcal{L}_{\text{rot}} = T_{\text{rot}} = \sum_{i=1}^{N_n} \frac{m_i \overbrace{[\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i]^2}^{v_{\text{rot},i}^2}}{2}, \quad (3.1)$$

где $\mathbf{v}_{\text{rot},i}$ – скорость вращения i -того атома.

Несмотря на то, что каждая частица имеет свою скорость $\mathbf{v}_{\text{rot},i}$ в результате вращения, настоящая скорость у вращения твёрдого тела одна ($\boldsymbol{\omega}$), состоящая из трёх компонент, каждая из которых параметризует вращение вокруг

¹Размерность угловой скорости – радиан в секунду.

осей x , y и z . И эта скорость в квадрате векторного произведения смотрится убого, поэтому лагранжиан надо бы преобразовать к какому-нибудь приличному виду, желательно к чему-то похожему на обычную кинетическую энергию (половинка-массы-на-квадрат-скорости ☺). Например, к чему-то типа $\frac{I}{2}\omega^2$.

Ну ок, для начала надо бы выписать компоненты псевдовектора $\mathbf{v}_{\text{rot},i}$:

$$\mathbf{v}_{\text{rot},i} = [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i] = \det \begin{pmatrix} \mathbf{n}_x & \mathbf{n}_y & \mathbf{n}_z \\ \omega_x & \omega_y & \omega_z \\ x_i & y_i & z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \omega_y z_i - \omega_z y_i \\ \omega_z x_i - \omega_x z_i \\ \omega_x y_i - \omega_y x_i \end{pmatrix} .$$

Зная эти компоненты можно, при помощи выкладок средней муторности, найти скалярное произведение этого псевдовектора самого на себя:

$$\begin{aligned} [\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i]^2 &= (\omega_y z_i - \omega_z y_i)^2 + (\omega_z x_i - \omega_x z_i)^2 + (\omega_x y_i - \omega_y x_i)^2 = \\ &= \omega_x^2 (y_i^2 + z_i^2) + \omega_y^2 (x_i^2 + z_i^2) + \omega_z^2 (x_i^2 + y_i^2) - \\ &\quad - 2(\omega_x \omega_y x_i y_i + \omega_x \omega_z x_i z_i + \omega_y \omega_z y_i z_i) . \end{aligned}$$

Получившееся выражение является т.н. квадратичной формой, и её можно представить в следующем виде:²

$$[\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_i]^2 = \boldsymbol{\omega}^\dagger \begin{pmatrix} (y_i^2 + z_i^2) & -x_i y_i & -x_i z_i \\ -x_i y_i & (x_i^2 + z_i^2) & -y_i x_i \\ -x_i z_i & -y_i z_i & (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \boldsymbol{\omega} . \quad (3.2)$$

Матрица, зажата псевдовекторами $\boldsymbol{\omega}$ называется матрицей квадратичной формы, она³ являются симметричными матрицами⁴. Подставляя результат 3.2 в выражение для вращательного лагранжиана (ур. 3.1), получаем окончательное выражение:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{rot}} &= \\ &= \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^\dagger \overbrace{\begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i x_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i y_i z_i & \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix}}^{\mathcal{I}} \boldsymbol{\omega} = \end{aligned}$$

²Матрицу квадратичной формы можно представить как $\text{diag}(x_i^2, y_i^2, z_i^2) - \mathcal{A}$, где \mathcal{A} состоит из элементов $A_{\alpha\beta} = \alpha_i \beta_i$, $\alpha, \beta = x, y, z$.

³И обратная ей матрица, в том случае, если сама матрица невырожденная, т.е. её определитель не равен 0.

⁴Т.е. при транспонировании они не меняются.

$$= \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^\dagger \mathcal{I} \boldsymbol{\omega} , \quad (3.3)$$

где симметричная матрица 3×3 \mathcal{I} зовётся тензором инерции, и для вращения эта штукавина играет роль массы.⁵

Раз у нас есть лагранжиан, теперь следует перейти от него к гамильтониану преобразованием Лежандра.⁶ Скорости сопряжён импульс, а значит угловой скорости будет сопряжён... момент импульса (или угловой момент)! Это величина определяемая как $\mathbf{L} = \sum_i [\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i]$. Но теперь нам бы надо связать его с угловой скоростью. Тут понадобится чёрная магия $\boldsymbol{\omega}^\dagger (\mathcal{I} \boldsymbol{\omega}) = \boldsymbol{\omega}^\dagger (\underbrace{\boldsymbol{\omega}^\dagger \mathcal{I}^\dagger}_{\mathcal{I}})^\dagger = (\boldsymbol{\omega}^\dagger \mathcal{I}) \boldsymbol{\omega}$, т.е. при дифференцировании разных векторов квадратичной формы, результат один и тот же):

$$\mathbf{L} = \frac{\partial \mathcal{L}_{\text{rot}}}{\partial \boldsymbol{\omega}^\dagger} = \mathcal{I} \boldsymbol{\omega} ,$$

т.е. сопряжённая величина для вектора-строки – это вектор столбец. Следовательно, $\boldsymbol{\omega} = \mathcal{I}^{-1} \mathbf{L}$, из чего можно собрать гамильтониан:

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = \underbrace{\mathbf{L}^\dagger \mathcal{I}^{-1}}_{\boldsymbol{\omega}^\dagger} \mathbf{L} - \frac{1}{2} \underbrace{\mathbf{L}^\dagger \mathcal{I}^{-1}}_{\boldsymbol{\omega}^\dagger} \mathcal{I} \underbrace{\mathcal{I}^{-1} \mathbf{L}}_{\boldsymbol{\omega}} = \frac{1}{2} \mathbf{L}^\dagger \mathcal{I}^{-1} \mathbf{L} .$$

У квадратичных форм, к которым относятся как лагранжиан, так и свежеспечённый гамильтониан, есть одно замечательное свойство: всегда можно найти базис, который диагонализует матрицу квадратичной формы, т.е. \mathcal{I} и \mathcal{I}^{-1} , соответственно. Если произвольно ориентированный базис повернуть,⁷ то можно найти такое расположение осей $(\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y, \mathbf{n}_z)$, что

$$\mathcal{I} = \begin{pmatrix} \overbrace{\sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2)}^{I_x} & 0 & 0 \\ 0 & \overbrace{\sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)}^{I_y} & 0 \\ 0 & 0 & \underbrace{\sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)}_{I_z} \end{pmatrix} ,$$

⁵Интересно, что тензор инерции не меняется при вращениях: он привязывается к скорости поворота и следует за ней, оставаясь таким, каким он был в начальный момент времени.

⁶Для забывчивых: $\mathcal{H} = p \cdot q - \mathcal{L}$.

⁷При помощи ортогональных преобразований, естественно.

и одновременно

$$\mathcal{I}^{-1} = \begin{pmatrix} I_x^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & I_y^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & I_z^{-1} \end{pmatrix} .$$

Такая хорошая система координат называется **системой главных осей**. Вращение вокруг каждой при этом, по-крайней мере в классическом случае, становится как бы “независимым” от вращения вокруг ортогональных направлений.

Искать эти главные оси в общем случае надо численно, но как только у молекулы появляется симметрия – к гадалке не ходи: оси лежат на элементах симметрии. Порядок размещения осей таков: первая ось идёт по главной оси, вторая – по побочной (если есть), а третья – как придётся, перпендикулярно первым двум. Вообще главные оси $(\mathbf{n}_x, \mathbf{n}_y, \mathbf{n}_z)$ можно выбирать в произвольном порядке, но так уж повелось, что их распределяют в соответствии со значениями моментов инерции: $I_x \leq I_y \leq I_z$, это просто конвенционализм.

Теперь, чтобы перейти к оператору Гамильтона и составить уравнение Шрёдингера для жёсткого ротатора, осталось просто заменить момент импульса вращения жёсткого ротатора на его оператор:

$$\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}] \rightarrow \hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{L}_x \\ \hat{L}_y \\ \hat{L}_z \end{pmatrix} , \quad (3.4)$$

получив вращательный гамильтониан в системе главных осей:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{L}}^\dagger \mathcal{I}^{-1} \hat{\mathbf{L}} = \frac{\hat{L}_x^2}{2I_x} + \frac{\hat{L}_y^2}{2I_y} + \frac{\hat{L}_z^2}{2I_z} . \quad (3.5)$$

Та-да! Поклон, занавес, переходим к изучению свойств оператора момента импульса. 😊

3.2. Оператора момента импульса и его свойства

3.2.1. Приведённый оператор момента импульса

Прежде чем перейти к изучению свойств оператора момента импульса, введём его обезразмеренную версию. Размерность каждой компоненты $\hat{\mathbf{L}}$ в

СИ – это

$$[mx \cdot \dot{x}] = \left[\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \frac{\text{м}}{\text{сек}} \right] = \left[\underbrace{\frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{сек}} \cdot \frac{1}{\text{сек}}}_{\text{Дж}} \cdot \frac{\text{сек}}{1} \right] = [\text{Дж} \cdot \text{сек}] ,$$

а это размерность действия, и, соответственно, “кванта действия” (\hbar). Этот факт ещё более очевиден, если посмотреть на само определение оператора $\hat{\mathbf{L}} = [\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}]$: компоненты вектора составлены из безразмерных слагаемых $\alpha \frac{\partial}{\partial \beta}$, $\alpha, \beta = x, y, z$, а вся размерность величины идёт из множителя \hbar . Таким образом, если взять в качестве оператора момента величину:

$$\hat{\mathbf{J}} = \frac{\hat{\mathbf{L}}}{\hbar} = -i \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} , \quad (3.6)$$

то мы сможем изучать все алгебраические свойства оператора $\hat{\mathbf{L}}$ при этом не утруждая себя везде написанием красивой, но чернилозатратной буквы \hbar .

3.2.2. Коммутационные соотношения для операторов момента

Операторы, на которые мы смотрим ($\hat{\mathbf{L}} = \hbar \hat{\mathbf{J}}$), связаны с операторами координаты (\mathbf{r}) и импульса ($\hat{\mathbf{p}}$) через выражения 3.4 и 3.6. А ведь для последних известны коммутационные соотношения:

- $[\alpha, p_\beta] = \begin{cases} i\hbar, & \alpha = \beta \\ 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}, \alpha, \beta = x, y, z,$
- $[\alpha, \beta] = 0, \alpha, \beta = x, y, z,$
- $[p_\alpha, p_\beta] = 0, \alpha, \beta = x, y, z,$

Вроде не сложно: только сопряжённые⁸ координата и импульс не коммутируют, а во всём остальном царит коммутационная анархия. Мы можем спокойно переставлять всё, что относится к разным осям. Ну а из уже известных соотношений мы можем узнать ещё больше соотношений.

⁸Сопряжённые в данном контексте = действующие вдоль одного направления.

- Например, для компонент операторов $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{J}}$: $\{\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z\}$ и $\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}$. Тут всё просто, возьмём для примера $[\hat{L}_x, \hat{L}_y]$, где $\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y$ и $\hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z$.

Очень важным свойством коммутатора является $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$ ведь если, скажем, оператор \hat{B} коммутирует с \hat{A} и \hat{C} ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ и $[\hat{C}, \hat{B}] = 0$), то мы можем смело вынести его за скобки, причём не важно с какой стороны ($[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$). А из всех пар операторов не коммутируют только сопряжённые координаты – импульсы, и такие скобки мы и будем искать.

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= [y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] = \\ &= \underbrace{y\hat{p}_x [\hat{p}_z, z]}_{-i\hbar} - \underbrace{yx\hat{p}_z^2 [1, 1]}_0 - \underbrace{z^2\hat{p}_y\hat{p}_x [1, 1]}_0 + \underbrace{\hat{p}_yx [z, \hat{p}_z]}_{i\hbar} = \\ &= [y\hat{p}_z, z\hat{p}_x] - [y\hat{p}_z, x\hat{p}_z] - [z\hat{p}_y, z\hat{p}_x] + [z\hat{p}_y, x\hat{p}_z] = \\ &= i\hbar(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) = i\hbar\hat{L}_z. \end{aligned}$$

Если посчитать и другие пары, то получим результат:⁹

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = i\hbar\hat{L}_\gamma, \quad \alpha, \beta, \gamma = (x, y, z), \quad (3.7)$$

где α, β, γ – это циклические перестановки тройки $\{x, y, z\}$, три возможные комбинации $(\alpha, \beta, \gamma) = (x, y, z)$, $(\alpha, \beta, \gamma) = (z, x, y)$, $(\alpha, \beta, \gamma) = (y, z, x)$. Если же поменять местами пару из этих координат, то, в соответствии со свойствами коммутаторов, перед результатом возникнет знак “–”. Чтобы получить коммутационные соотношения на компоненты $\hat{\mathbf{J}}$ надо просто левую и правую части получившегося выражения (3.7) поделить на \hbar^2 , чтобы получить:

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}_\beta] = i\hat{J}_\gamma, \quad \alpha, \beta, \gamma = (x, y, z).$$

- Ещё одним важным оператором является квадрат момента:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

и

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2,$$

⁹Это соотношение приводит к тому, что для компонент $\hat{\mathbf{L}}$ существует соотношение неопределённости $\sigma_{L_\alpha}\sigma_{L_\beta} \geq \hbar|\langle\psi, \hat{L}_\gamma\psi\rangle|/2$, где ψ – волновая функция системы.

поскольку именно он является мерой “общего” момента импульса системы. Поэтому стоит найти его коммутационные соотношения с различными компонентами $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{J}}$. Всё просто, используй Силу, Люк! соотношение $[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$:

$$\begin{aligned}
 [\hat{L}_x, \hat{L}^2] &= \overbrace{\hat{L}_x [\hat{L}_x, \hat{L}_x]}^0 + \overbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_x] \hat{L}_x}^0 + \overbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_x^2]}^0 + \\
 &+ \overbrace{\hat{L}_y [\hat{L}_x, \hat{L}_y]}^{i\hbar\hat{L}_z} + \overbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \hat{L}_y}^{i\hbar\hat{L}_z} + \overbrace{\hat{L}_z [\hat{L}_x, \hat{L}_z]}^{-i\hbar\hat{L}_y} + \overbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_z] \hat{L}_z}^{-i\hbar\hat{L}_y} + \\
 &+ \overbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_y^2]}^0 + \overbrace{[\hat{L}_x, \hat{L}_z^2]}^0 = 2(\hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y) = 0
 \end{aligned}$$

И такой результат будет с любой из компонент:

$$[\hat{L}_\alpha, \hat{L}^2] = 0, \alpha = x, y, z$$

и (очевидно)

$$[\hat{J}_\alpha, \hat{J}^2] = 0, \alpha = x, y, z.$$


Получается, что каждая из компонент момента импульса всегда коммутирует с квадратом момента, а если два оператора коммутируют, то у них можно построить общую систему собственных функций. Поэтому у каждого из компонент момента импульса и квадрата момента найдётся такая система. Но из-за некоммутативности компонент, все три системы функций, собственные для разных компонент будут не совпадающими.

3.2.3. Момент импульса в лабораторной и молекулярной системах координат

На самом деле у нас есть не один, а целых два оператора момента импульса:

- в ЛСК, когда вращается молекула, а всё вокруг неё неподвижно, оси этой системы координат обозначаются как (x, y, z) ,
- в МСК, когда молекула неподвижна, а вращается всё вокруг неё, оси этой системы координат, чтобы отличить от ЛСК, обозначают как (a, b, c) .

Момент импульса у даётся не только сложным выражением $\mathbf{L} = [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$, его классическая версия ещё связана с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}$ как $\mathbf{L} = \mathcal{I}\boldsymbol{\omega}$. И вот угловые скорости вращения молекулы ($\boldsymbol{\omega}$) в ЛСК и в МСК должны как-то соотноситься друг с другом.

Представим себе ситуацию, что мы катаемся на карусели, а снаружи стоит кто-то, пусть это будет кот , и наблюдает за нами. Он видит что мы вращаемся в одну сторону, но мы, сидя на карусели, будем видеть, что мир (и кот в т.ч.) вращается в противоположную сторону. Иными словами, угловые скорости $\boldsymbol{\omega}$ будут направлены вдоль одного и того же направления для ЛСК и МСК, но в противоположные стороны ($\boldsymbol{\omega}_{\text{ЛСК}} = -\boldsymbol{\omega}_{\text{МСК}}$). В качестве нашего “основного” оператора момента выберем тот, что в ЛСК, поскольку ЛСК – ИСО, а МСК – нет. Значит, все свойства, что мы получили – это свойства $\hat{\mathbf{L}}$ и $\hat{\mathbf{J}}$ в ЛСК, а в случае МСК придётся танцевать с бубном и подстраиваться под этот выбор. И приводит это к драматичному результату: в МСК коммутационные соотношения поменяют знак:

- $[\hat{L}_\alpha, \hat{L}_\beta] = -i\hbar\hat{L}_\gamma$, где (α, β, γ) – это циклические перестановки (a, b, c) ,
- $[\hat{L}_\alpha, \hat{L}^2] = 0$, $\alpha = (a, b, c)$ (тут ничего не поменялось).

Для $\hat{\mathbf{J}}$ всё аналогично. Как говорится, разница небольшая, но она есть.

3.2.4. Собственные функции оператора момента импульса

Раз есть вращение, то должны быть “координаты” вращения хоть как-то сопряжённые с моментом импульса. Чтобы не таскать за собой лишние размерности, будем работать с $\hat{\mathbf{J}}$ вместо $\hat{\mathbf{L}}$. В качестве таких координат обычно используют т.н. **углы Эйлера**. Поскольку степеней свободы при вращении всего три штуки, то и углов тоже трое, обычно их обозначают как (φ, θ, ψ) и вводят их следующим образом (иллюстрация на рисунке 3.1):¹⁰

1. сначала поворачивают плоскость xOy вокруг оси z на угол φ , получая систему координат $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z)$,
2. потом производят поворот вокруг свежей оси x' на угол θ , в результате чего $(x', y', z) \rightarrow (x', y'', z')$,

¹⁰Это всего-лишь самый общепринятый способ. Естественно, можно менять порядок применения операций, направления “вращения”, но именно тот вариант, что мы рассмотрим, чаще всего и подразумевают под “углами Эйлера”.

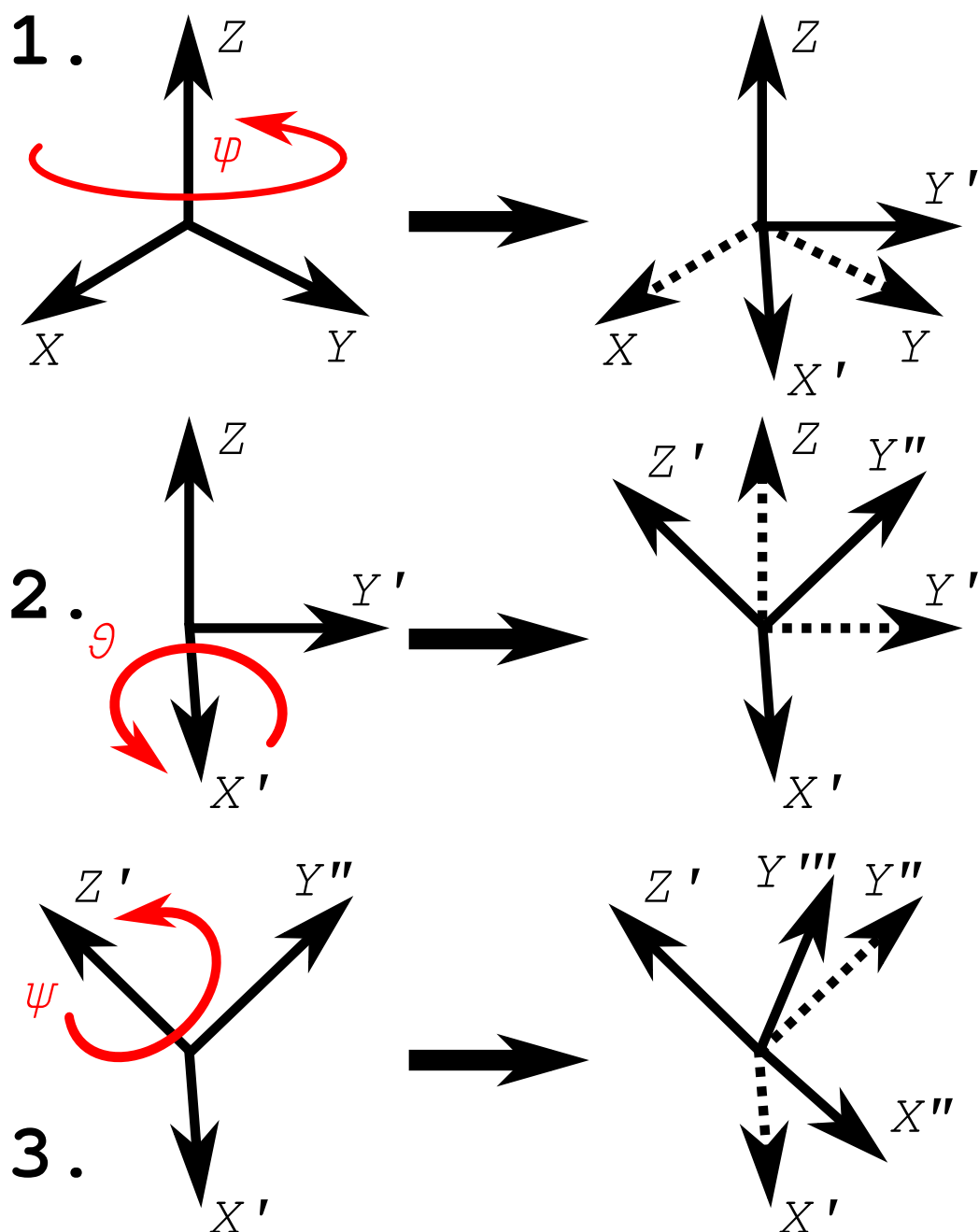


Рис. 3.1 Как определяются углы Эйлера (φ, θ, ψ).

3. и финал – это поворот на угол ψ вокруг новой оси z' плоскости $x'0y''$ ($(x', y'', z') \rightarrow (x'', y''', z')$).

Первые два преобразования – это тупо поворот вектора, и углы (φ, θ) , реализующие это преобразования, совпадают с углами стандартно определяемой сферической системы координат.

Раз есть углы = координаты вращения молекулы, то должны быть и функции, которые будут собственными для \hat{J}^2 . Помимо этого они должны быть

собственными и для одной из компонент $\{\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z\}$ в ЛСК, например \hat{J}_z .¹¹ А тут мы обнаглеем ещё больше, и затребуем, чтобы эти функции одновременно были собственными и для одной из соответствующих компонент $\{\hat{J}_a, \hat{J}_b, \hat{J}_c\}$ в МСК, например, \hat{J}_c . К счастью такие функции нашлись¹² и называются они D -функциями Вигнера.¹³ Они имеют вид:

$$D_{KM}^J(\varphi, \theta, \psi) = \exp(iK\psi) d_{KM}^J(\theta) \exp(iM\varphi) ,$$

где J – квантовое число, имеющее смысл полного момента, а K и M – квантовые числа, являющиеся проекциями момента на оси c и z в МСК и ЛСК, соответственно, а d_{KM}^J – хитрый полином от синусов и косинусов. По своему смыслу D -функции являются обобщениями синусов-косинусов¹⁴ в одномерии и сферических гармоник¹⁵ $Y_{LM}(\phi, \theta)$ в двумерии. С последними, в частности, они связаны как

$$Y_{LM}(\phi, \theta) \propto D_{0M}^J(\varphi, \theta, \psi)$$

Эти D -функции можно отнормировать правильным образом по углам, и в результате получить ортонормированный набор функций,¹⁶ которые мы обозначим как $|JKM\rangle \propto D_{KM}^J(\varphi, \theta, \psi)$. Кратко разберём свойства этих функций, с которыми мы дальше и будем работать.

- Как мы уже сказали, наш набор ортонормирован, т.е.

$$\langle JKM | J'K'M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{KK'} \delta_{MM'} .$$

- Этот набор функций является собственным для оператора \hat{J}^2 :

$$\hat{J}^2 |JKM\rangle = J(J+1) |JKM\rangle . \quad (3.8)$$

Естественно, $J = 0, 1, 2, \dots$, так же, как и было в задаче о водороде, где $J = 0$ отвечал s -орбиталям, $J = 1 - p$, $J = 2 - d$, и т.д.

- Если мы выбрали набор так, чтобы он являлся собственным ещё и для \hat{J}_z и \hat{J}_c , то:

$$\begin{cases} \hat{J}_z |JKM\rangle = M |JKM\rangle , \\ \hat{J}_c |JKM\rangle = K |JKM\rangle . \end{cases} \quad (3.9)$$

¹¹Так сложилось, что чаще выбирают именно эту компоненту. Не будем же отрываться от коллектива.

¹²Выводить мы их, естественно, не будем.

¹³Или сферическими функциями Вигнера, или D -матрицами Вигнера. Короче, их можно опознать по фамилии Юджина Вигнера в названии.

¹⁴Или, что эквивалентно, комплексных экспонент.

¹⁵Это те, что отвечают за угловую часть волновых функций водородоподобного атома.

¹⁶Ортогональным этот набор функций был изначально, по построению.

Как и положено проекциям $\hat{\mathbf{J}}$ на выбранную ось,

$$K, M = \overbrace{-J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J}^{2J+1 \text{ штук}} .$$

И поэтому каждому J соответствует $(2J+1)^2$ разных функций $|JKM\rangle$ с разными K и M , по $(2J+1)$ штук для K и M , соответственно.

- Что до оставшихся компонент в ЛСК и/или МСК, то мы можем ввести пару хитрых операторов, основанных на них. Для определённости возьмём только МСК и пару $\{\hat{J}_a, \hat{J}_b\}$.

– Первый из них – это повышающий оператор

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_a + i\hat{J}_b . \quad (3.10)$$

При его действии на функцию $|JKM\rangle$ происходит нечто крутое: функция повышает значение проекции на ось c ($\hat{J}_+|JKM\rangle \rightarrow |J(K+1)M\rangle$), а если мы были слишком жадными и пытались повысить значение максимальной проекции, то он превращает всё в жабу ноль.¹⁷ Математически это записывается как:

$$\hat{J}_+|JKM\rangle = \sqrt{J(J+1) - K(K+1)}|J(K+1)M\rangle .$$

Сопряжённым к нему является следующий оператор.

- Понижающий оператор, и, как нам шепчет КО на ушко, он имеет вид:

$$\hat{J}_- = \hat{J}_a - i\hat{J}_b . \quad (3.11)$$

Естественно, $\hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_-$, и наоборот.¹⁸ Аналогично \hat{J}_+ :

$$\hat{J}_-|JKM\rangle = \sqrt{J(J+1) - K(K-1)}|J(K-1)M\rangle .$$

Пара не самосопряжённых операторов \hat{J}_+ и \hat{J}_- является представителем т.н. лестничных операторов, или операторов рождения/уничтожения,

¹⁷Может показаться, что действуя оператором \hat{J}_+ мы можем превратить функцию $|JKM\rangle$ в 0, не относящийся к пространству наших функций, и выйти таким образом за пределы функционального пространства, нарушив определение оператора. Но можно думать об этом действии как об обращении в ноль интеграла $\langle J'K'M'|\hat{J}_+|JKM\rangle$, а математическое выражение, допускающее функцию $|J(J+1)M\rangle$ некоторой сокращённой записью, не имеющей существенного смысла.

¹⁸ $\hat{J}_a = \hat{J}_a^\dagger$ и $\hat{J}_b = \hat{J}_b^\dagger$, так что сопряжение заключается только в смене знака перед “ i ”.

что звучит более **Goth**ично и **Metall!**ично, которые позволяют гулять вверх-вниз по иерархии возможных состояний системы. Забавно то, что значение их коммутатора – это:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_+, \hat{J}_-] &= [\hat{J}_a + i\hat{J}_b, \hat{J}_a - i\hat{J}_b] = \\ &= \overbrace{[\hat{J}_a, \hat{J}_a]}^0 - i \overbrace{[\hat{J}_a, \hat{J}_b]}^{i\hat{J}_c} + i \overbrace{[\hat{J}_b, \hat{J}_a]}^{-i\hat{J}_c} + \overbrace{[\hat{J}_b, \hat{J}_b]}^0 = \hat{J}_c \end{aligned}$$

Аналогичные операторы можно ввести и для ЛСК на основе $(\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$, но они нам не окажутся нужными.

3.3. Их было четверо: виды волчков и их энергетические спектры

Кем будешь? – Я буду волчком.

3.3.1. Что такое вращательные постоянные?

У нас имеется гамильтониан жёсткого ротатора (уравнение 3.5) и есть ортонормированный набор функций $|JKM\rangle$. Пора узнать, как устроен вращательный спектр для простейших систем! Но для начала надо бы преобразовать гамильтониан, выраженный через компоненты $\hat{\mathbf{L}}$ в тот, где будут стоять компоненты $\hat{\mathbf{J}}$. Делается это очень просто: надо только вынести \hbar^2 за пределы \hat{L}_α , и при этом совершенно не нужно париться в какой системе координат (ЛСК или МСК) мы находимся, всё равно выражение будет выглядеть одинаково. Но для определённости возьмём МСК. Тогда уравнение 3.5 переписется как:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \hbar^2 \left(\frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} \right).$$

Размерность гамильтониана (в СИ) – это Джоули. А спектроскописты работают с приборами, измеряющими характеристики электромагнитных волн, поэтому им больше нравятся, например, Герцы (Гц) и/или обратные сантиметры (см^{-1}). И преобразовали они для себя в немножечко другую форму,

запилив нечто под названием **вращательная постоянная**.

$$\begin{cases} A = \frac{\hbar}{4\pi c I_a} [\text{М}^{-1}] = \frac{\hbar}{4\pi I_a} [\text{Гц}], \\ B = \frac{\hbar}{4\pi c I_b} [\text{М}^{-1}] = \frac{\hbar}{4\pi I_b} [\text{Гц}], \\ C = \frac{\hbar}{4\pi c I_c} [\text{М}^{-1}] = \frac{\hbar}{4\pi I_c} [\text{Гц}], \end{cases} \quad (3.12)$$

где $c = 2.99792458 \times 10^8$ м/с – это скорость света.¹⁹ Поскольку размерность момента инерции – это $\text{кг} \cdot \text{м}^2$, получается, что эти вращательные постоянные даны или в М^{-1} , или в Гц,²⁰ и те и те величины очень любимы экспериментаторами. Мы же будем использовать первое определение вращательных постоянных, в обратных единицах длины волны.

В итоге всей этой вакханалии с заменой постоянных, гамильтониан 3.5 превращается в

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \overbrace{2\pi\hbar}^h \cdot \left(A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 \right).$$

Про множитель h с благополучно забывают, в результате чего остаётся вращательный гамильтониан с размерностью обратного метра:

$$\hat{H}_{\text{rot}} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2. \quad (3.13)$$

Напоследок напомним, что раз оси a, b, c выбираются из принципа $I_a \leq I_b \leq I_c$, то, поскольку вращательные постоянные обратно пропорциональны моментам инерции, получается, что $A \geq B \geq C$. Эти три параметра (и только они) определяют то, как будет вращаться молекула. И в зависимости от соотношений между ними возникает четыре типа молекулярных волчков:

1. линейные молекулы,
2. сферические волчки,
3. симметричные волчки, которые имеют две подкатегории:
 - вытянутые,
 - сплюснутые,
4. асимметричные волчки.

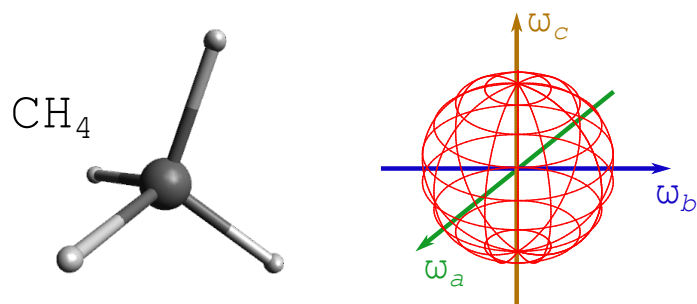
Разберёмся с каждым из этих типов по отдельности.

¹⁹ Да, не очень удобно, пересекается и с названием оси, и с обозначением секунды, но букв у нас не бесконечно много...

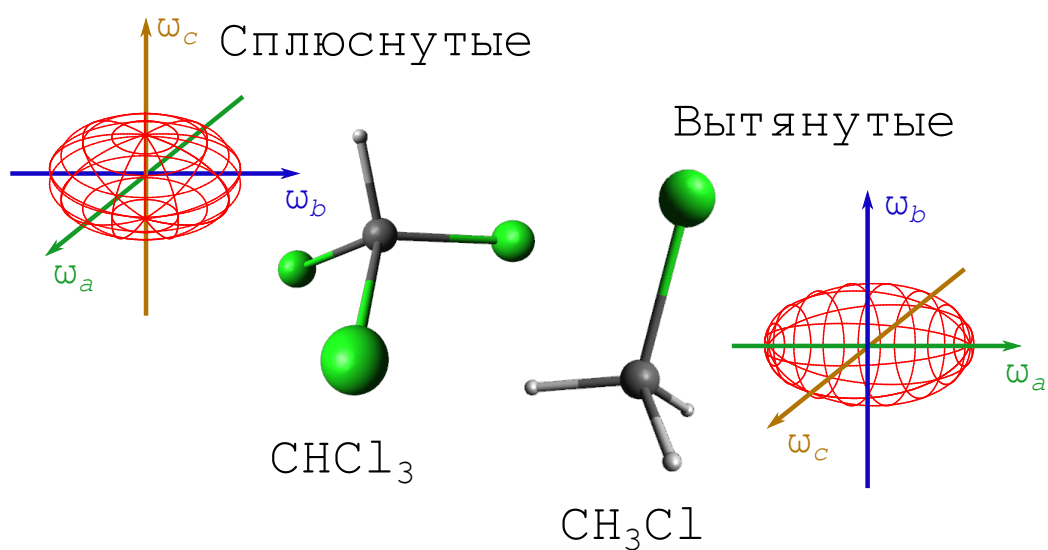
²⁰ $\left[\frac{\hbar}{4\pi c I} \right] = \frac{\overbrace{\text{Дж}}^{\text{кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2} \cdot \text{с}}{(\text{м/с}) \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^2} = \text{М}^{-1}$ и $\left[\frac{\hbar}{4\pi I} \right] = \frac{\overbrace{\text{Дж}}^{\text{кг} \cdot \text{м}^2 / \text{с}^2} \cdot \text{с}}{\text{кг} \cdot \text{м}^2} = \text{с}^{-1} = \text{Гц}$, соответственно.

3.3.2. Эллипсоид инерции

Сферические волчки



Симметричные волчки



Асимметричные волчки

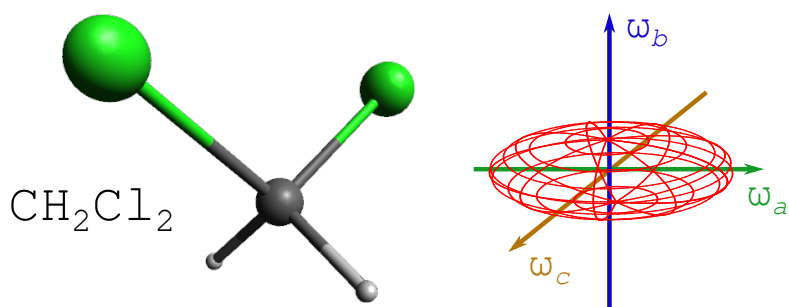


Рис. 3.2 Виды молекулярных волчков, на примере метана и его хлорированных производных.

Но, прежде чем приступить к изучению различных видов волчков, сначала поймём, почему же они так называются. Для этого нам понадобится такая штука, как эллипсоид инерции. Откатимся к самому началу, и вспомним, что

в классическом случае в лагранжевом формализме (см. раздел 3.1.) в системе главных осей²¹ энергия вращения, состоящая только из кинетической энергии, имеет вид:

$$E_{\text{rot}} = \frac{I_a \omega_a^2}{2} + \frac{I_b \omega_b^2}{2} + \frac{I_c \omega_c^2}{2},$$

и при фиксированной энергии вращения E_{rot} данная формула напоминает формулу эллипсоида в координатах $\boldsymbol{\omega} = (\omega_a, \omega_b, \omega_c)^\dagger$ с полуосями $\sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}}{I_a}} \propto \sqrt{A}$, $\sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}}{I_b}} \propto \sqrt{B}$ и $\sqrt{\frac{2E_{\text{rot}}}{I_c}} \propto \sqrt{C}$.²² Вот эти полуоси и показывают форму эллипсоида. В случае линейных молекул эллипсоид инерции оказывается неприменим, поскольку он из трёхмерной фигуры вырождается в круг на плоскости, а это скучно. Поэтому о линейных молекулах в этом разделе забудем.

- Самый простейший случай – это когда все моменты инерции равны: $I_a = I_b = I_c$, что эквивалентно $A = B = C$. В этом случае эллипсоид становится сферой, вследствие чего молекулы, подчиняющиеся этому свойству, называют **сферическими волчками**. Существует достаточное условие, чтобы молекула относилась к этому типу волчков: в своей равновесной геометрии она иметь симметрию высшей категории (её группа симметрии должна иметь несколько осей порядка выше третьего).²³ Примером подобного является, например, метан, имеющий симметрию T_d (см. рис. 3.2).
- Следующая ступень усложнения – это два момента инерции равны, а третий различен. И тут уже возможны два варианта:

- $I_a < I_b = I_c$ ($A > B = C$),
- и $I_a = I_b < I_c$ ($A = B > C$).

В первом случае эллипсоид инерции будет напоминать сферу, вытянутую в колбаску вдоль направления a , а во втором – котлету, сплюснутую вдоль направления c , поэтому первый случай – это **вытянутый симметричный волчок**,²⁴ а второй – **сплюснутый симметричный волчок**.²⁵ Достаточным условием принадлежности молекулы к одному

²¹О, ЛММ, сколько же тут условий!

²²Для забывших анге́м, каноническое уравнение эллипсоида имеет вид $\sum_i \frac{x_i^2}{R_i^2} = 1$, где R_i – полуось эллипсоида вдоль координаты x_i .

²³Т.е. иметь группу симметрии тетраэдрического, октаэдрического или икосаэдрического типа.

²⁴2 направления то равны!

²⁵По-английски вытянутый – это “prolate”, а сплюснутый – “oblate”.

из этих подтипов является наличие единственной оси порядка выше третьего. Примерами являются, соответственно, CH_3Cl и хлороформ CHCl_3 (обе симметрии C_{3v} , см. рис. 3.2).

- Ну и последняя стадия деградации симметрии – это **асимметричный волчок** с $I_a < I_b < I_c$ ($A > B > C$). Достаточного условия тут уже нет, но если молекула не имеет осей выше третьего порядка, то вероятнее всего асимметричный волчок – это её тип. Исключений²⁶ из этого правила практически нет. Примером асимметричного волчка может служить CH_2Cl_2 с симметрией C_{2v} (см. рис. 3.2).

3.3.3. Вращательные состояния линейных молекул

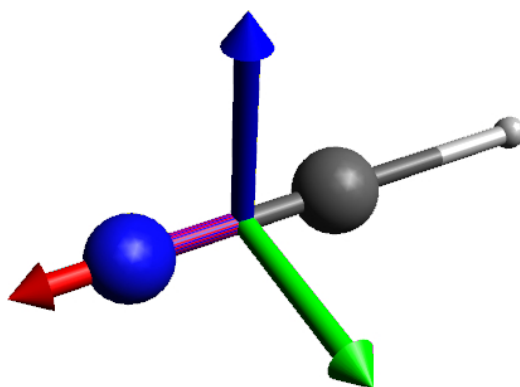


Рис. 3.3 Расположение главных осей в линейных молекулах на примере HCN (молекулы синильной кислоты, группа симметрии $C_{\infty v}$).

Уровни энергии. Начнём разбор с самого простого случая: линейных молекул. У нас в нашем гамильтониане 3.13 всего три параметра, они то и определяют как именно будет вращаться молекула. Но для начала надо эту молекулу привести к системе главных осей. В разделе 3.1. мы узнали, что главные оси идут по осям симметрии (при наличии оных). А в случае линейных молекул к гадалке не ходи: симметрия системы или $C_{\infty v}$ или $D_{\infty h}$. Главная ось – это C_{∞} , на которой все атомы и валяются, назовём эту ось осью “ a ”, пока совершенно не обоснованно, но через пару строк поймём почему. Получается, что одна из осей совпадает с C_{∞} .²⁷ А что насчёт двух других? Вот тут вообще пофиг: где их не рисуй, всё равно одни и те же яйца (см. рис. 3.3). Это говорит нам о том, что как минимум моменты инерции (а, следовательно, и

²⁶Т.н. случайных симметричных или случайных сферических волчков.

²⁷Не забываем, что начало отсчёта для ЛСК и МСК – это центр масс!

вращательные постоянные) для этих осей, торчащих “вбок”, совпадают. Если же мы попытаемся посчитать момент инерции для вращения вокруг оси C_∞ , то получим ноль, поскольку в формуле $I_a = \sum_i m_i(b_i^2 + c_i^2)$ координаты по осям b и c равны нулю (см. рис. 3.3). Получается, что вращательная постоянная $A \propto 1/I_a$ как бы равна ∞ , и чтобы это хотя бы формально устранить придётся приравнять J_a к нулю: ведь нельзя раскрутить ничто. Получается (впрочем, мы и так всегда это знали), что у линейных молекул всего две вращательные степени свободы, и гамильтониан для них имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{rot,lin}} = B\hat{J}_b^2 + \overbrace{C}^B \hat{J}_c^2 = B \overbrace{(\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2)}^{\hat{J}^2} = B\hat{J}^2 .$$

Оператор квадрата момента от этого меньше моментом не становится, и, как мы уже говорили, для него собственными функциями будут являться $|JM\rangle = |JM\rangle \propto Y_{JM}(\varphi, \theta)$, т.е. те самые сферические гармоники, что определяют угловое распределение на орбиталях атома водорода. Как водится: $\hat{J}^2|JM\rangle = J(J+1)|JM\rangle$, поэтому

$$\hat{H}_{\text{rot,lin}}|JM\rangle = B\hat{J}^2|JM\rangle = \overbrace{BJ(J+1)}^{E_{JM}}|JM\rangle ,$$

т.е. энергетический спектр имеет вид $E_{JM} = BJ(J+1)$. Зависимости от квантового числа M , обозначающего проекцию на ось (допустим, z) в ЛСК,²⁸ в формуле энергии нет, что означает, что спектр имеет вырождение по M . Каждому J соответствуют $M = \underbrace{-J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J+1}_{(2J+1) \text{ штук}}$ уровней.

Получается, что энергетический спектр будет иметь вид, показанный на рис. 3.4. Нулевой уровень ($J=0$), как и положено, невырожден и имеет нулевую энергию.²⁹ Ну а чем выше энергия, тем больше энергия и кратность вырождения.³⁰

3.3.3.1. О двухатомных молекулах.

Поскольку двухатомные молекулы являются вторыми по сложности видами молекул (после одноатомных систем), то стоит немного подробнее остановиться на том, чему равен их момент инерции (и, следовательно, вращательные постоянные), и какой порядок величины их вращательных энергий.

²⁸ $\hat{J}_z|JM\rangle = M|JM\rangle$.

²⁹ Логично: не вращаться можно только одним способом и только с нулевой энергией (в отсутствии потенциала то).

³⁰ Чем больше ~~бавлеся~~ энергия, тем больше можно придумать способов ~~нз~~ вращаться.

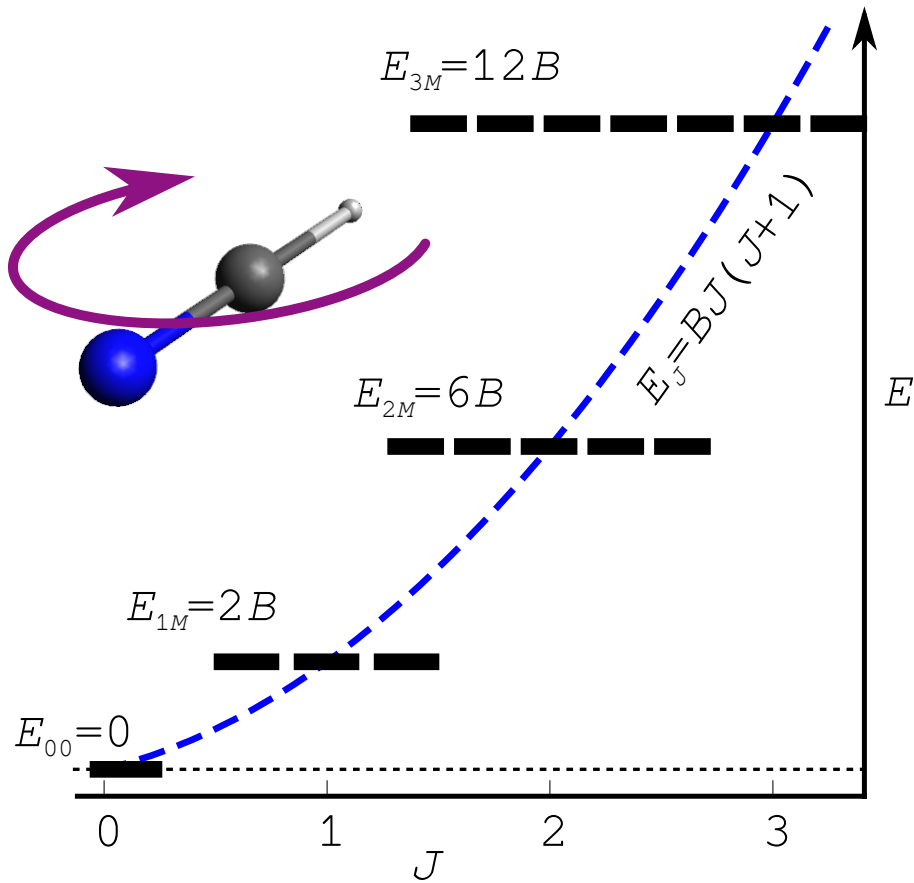


Рис. 3.4 Схема нижних вращательных уровней линейной молекулы в приближении жёсткого ротатора.

Начнём с момента инерции. Есть молекула, в ней есть два атома с массами m_1 и m_2 , и координатами этих атомов $\mathbf{R}_1 = (a_1, 0, 0)^\dagger$ и $\mathbf{R}_2 = (a_2, 0, 0)^\dagger$ в системе главных осей. Раз это МСК, то центр масс находится в нуле, а значит $(m_1\mathbf{R}_1 + m_2\mathbf{R}_2)/(m_1 + m_2) = \mathbf{0} \rightarrow m_1a_1 + m_2a_2 = 0$. Помимо этого, расстояние между атомами – это $R = \sqrt{(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2)^2} = |a_1 - a_2|$, и чтобы не таскать за собой модуль, примем, что $R = a_1 - a_2 > 0$. А дальше всё просто: надо выразить момент инерции $I = m_1a_1^2 + m_2a_2^2$ (вдоль осей b и c) через R . Применив магию школьной линейной алгебры, мы получим, что $a_1 = R\frac{m_2}{m_1+m_2}$, а $a_2 = -R\frac{m_1}{m_1+m_2}$, откуда:

$$I = m_1R^2\frac{m_2^2}{(m_1+m_2)^2} + m_2R^2\frac{m_1^2}{(m_1+m_2)^2} = \overbrace{\frac{m_1m_2}{(m_1+m_2)}}^{\mu} R^2 = \mu R^2,$$

где μ – приведённая масса двухатомной молекулы. Из неё пересчитать вращательную постоянную не составляет труда: $B = \frac{\hbar}{4\pi cI} = \frac{\hbar}{4\pi c\mu R^2}$.

Стоит обсудить на такой простейшей модели зависимости момента инерции от размера/массы молекулы. Ведь I является вращательным аналогом

массы, а в квантах – чем частица тяжелее, тем она “менее квантовая” и “более классическая”. Из формулы $I = \sum_i m_i(\alpha_i^2 + \beta_i^2)$ кажется, что просто рост массы приводит увеличению I , но это не совсем так. Если мы зафиксируем массу одного атома (пусть m_1), а массу второго очень сильно увеличим ($m_2 \rightarrow \infty$), то получится, что $\mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)} \approx m_1$, т.е. второй атом станет центром масс молекулы, и останется только вращение атома #1 вокруг атома #2. Поэтому, чтобы увеличить момент инерции, увеличение массы с одной стороны от центра масс надо компенсировать увеличением массы с противоположной стороны. А вот с размером всё просто: больше размер молекулы ($R \uparrow$) – больше момент инерции ($I \uparrow$). 😊

Уровни энергии в нашей задаче имеют вид $E_{JM} = BJ(J+1)$, а функция $J(J+1)$ – безразмерная парабола, а значит получается, что всю информацию об энергиях несёт вращательная постоянная B . Поэтому оценим B для самой маленькой и самой квантовой двух атомной системы: молекулы водорода H_2 . Расстояние между атомами водорода в ней порядка 0.74 \AA ,³¹ а приведённая масса в а.е.м., очевидно ≈ 0.5 . Поэтому

$$B = 100 \cdot \frac{\overbrace{1.1 \cdot 10^{-34}}^{\hbar \text{ [Дж}\cdot\text{сек]}}}{\underbrace{4\pi \cdot 3 \cdot 10^8}_{4\pi c \text{ [м/с]}} \underbrace{0.5 \cdot 1.7 \cdot 10^{-27}}_{\mu \text{ [а.е.м.} \rightarrow \text{кг]}} \underbrace{(0.74 \cdot 10^{-10})^2}_{R \text{ [\AA} \rightarrow \text{м]}}} \approx 63 \text{ [см}^{-1}\text{]} .$$

Квант, обладающий такой энергией, лежит на нижней границе ИК диапазона, и соответствует температуре в 91 К, что существенно меньше комнатной. Поэтому существенного квантового поведения от вращения при комнатных температурах (порядка 300 К) и выше ожидать от вращательных состояний не стоит.

3.3.3.2. Немного о термохимии.

Раз у нас есть спектр состояний $E_{JM} = J(J+1)$, то мы можем посчитать статсумму, а заодно и вывести вращательный вклад в различные термодинамические величины. Поскольку спектр у нас дискретный, да ещё и с вырождением, то будем пользоваться выражением для статсуммы: $Z = \sum_i g_i \exp(-\beta E_i)$, где вырожденность i -го уровня g_i фигурирует в явном виде. Тогда:

$$Z_{\text{rot,lin}} = \sum_{J=0}^{\infty} \underbrace{(2J+1)}_{g_J} \exp(-\beta BJ(J+1)) .$$

³¹ $r_e(\text{H-H}) = 0.741 \text{ \AA}$. Инфа с NIST-овской CCCBDB (<https://cccbdb.nist.gov/>).

Справиться с такой суммой всё равно не очень просто, поэтому заменим её на что-то более понятное. Как мы сказали в предыдущем разделе, при температурах ≥ 300 К даже для самого квантового вращения мы можем примерно считать его классическим движением. В частности, мы можем ожидать, что основную роль в статсумме будут играть $J \gg 1$, следовательно $J(J+1) \approx J^2$ и $2J+1 \approx 2J$. Ну и инкремент в сумме ($\Delta J = 1$) как бы становится очень малой величиной, поэтому мы заменим суммирование по J на интегрирование по J :

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot,lin}} &\approx \int_0^\infty 2J \exp(-\beta B J^2) dJ = \\ &= \int_0^\infty \exp(-\beta B J^2) dJ^2 = \frac{1}{-\beta B} \exp(-\beta B J^2) \Big|_0^\infty = \\ &= \frac{1}{\beta B} = \frac{k_B T}{B} \propto k_B T I . \end{aligned}$$

Ну а отсюда рукой подать (например) до внутренней энергии:

$$U_{\text{rot,lin}} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{rot,lin}}}{\partial T} \right)_V = k_B T .$$

Красота!

3.3.4. Вращательные состояния сферических волчков

У сферического волчка вращательные постоянные равны $A = B = C$. Так повелось, что если какие-то из моментов инерции равны, в качестве общего обозначения выбирают B , поэтому гамильтониан сферического волчка записывается как:

$$\hat{H}_{\text{rot,sph}} = B \underbrace{(\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2)}_{\hat{J}^2} = B \hat{J}^2 .$$

И тут он уж очень похож на линейные молекулы, с поправкой на то, что все три момента импульса присутствуют. Поэтому сферическими гармониками обойтись не удастся. Решением уравнения Шрёдингера является:

$$\hat{H}_{\text{rot,sph}} |J K M\rangle = B \overbrace{\hat{J}^2 |J K M\rangle}^{J(J+1) |J K M\rangle} = \overbrace{B J(J+1) |J K M\rangle}^{E_{J K M}} .$$

Получившийся энергетический спектр точно такой же, как и в случае линейных молекул, только теперь помимо вырождения по M добавились ещё

вырождение по K . Из-за этого спектр сферического волчка будет выглядеть так же как у линейной молекулы (рис. 3.4), но вместо кратности вырождения $(2J + 1)$ тут будет кратность вырождения $(2J + 1) \times (2J + 1) = (2J + 1)^2$.

3.3.5. Вращательные состояния симметричных волчков

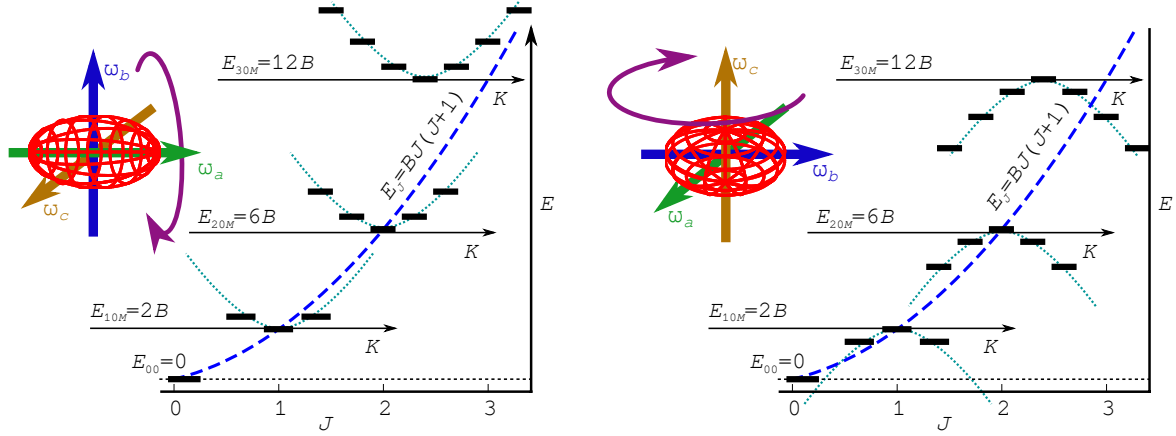


Рис. 3.5 Схема нижних вращательных уровней для симметричных волчков (слева – вытянутый, справа – сплюснутый). Вырожденность по M на рисунке не отражена.

3.3.5.1. Вытянутые волчки.

Как мы помним, этот случай возникает если $A > B = C$, а значит гамильтониан для подобных молекул имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{rot,pr-sym}} = \overbrace{A}^{B+(A-B)} \hat{J}_a^2 + B(\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2) = B\hat{J}^2 + \overbrace{(A-B)}^{>0} \hat{J}_a^2.$$

Вроде не так уж всё и плохо: гамильтониан представился в виде суммы квадрата полного момента и квадрата одной из компонент. Правда, эта \hat{J}_a , поэтому для удобства нам нужно будет пойти против системы, и выбрать в качестве оси квантования³² ось a , т.е. $\hat{J}_a|JKM\rangle = K|JKM\rangle$. Значит, $|JKM\rangle$ вновь являются собственными функциями гамильтониана, и мы можем вытянуть вид энергетического спектра.³³

$$\hat{H}_{\text{rot,pr-sym}}|JKM\rangle = (B\hat{J}^2 + (A-B)\hat{J}_a^2)|JKM\rangle = \overbrace{(BJ(J+1) + (A-B)K^2)}^{E_{JKM}}|JKM\rangle.$$

³²Т.е. той оси, которой $|JKM\rangle$ являются собственными функциями.

³³С учётом того, что $\hat{J}_a^2|JKM\rangle = K^2|JKM\rangle$.

Тут у нас появилась наконец зависимость от проекции на ось a .³⁴ Поймём какой вид спектра при фиксированном J .

- Если $K = 0$, то энергия совпадает с энергией для сферического волчка и линейной молекулы. Вырожденность по K снялась, поэтому осталось только $(2J + 1)$ -кратное вырождение по M .
- Как только $|K| > 0$, то тут начинается квадратичный рост от уровня $K = 0$, причём уровни будут дважды вырождены по K , т.к. $E_{JKM} = E_{J(-K)M}$, знак K “съедается” квадратом. Помимо этого $(2J + 1)$ -кратная вырожденность по M никуда не исчезла, поэтому общая степень вырождения будет $2 \cdot (2J + 1)$.

Получившийся спектр можно найти на рис. 3.5.

3.3.5.2. Сплюснутые волчки.

Этот вариант развития сюжета предполагает $A = B > C$, т.е.:

$$\hat{H}_{\text{rot,ob-sym}} = B(\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2) + \overbrace{B+(C-B)}^{<0} \underbrace{\quad}_C \hat{J}_c^2 = B\hat{J}^2 - \overbrace{(B-C)}^{>0} \hat{J}_c^2.$$

И тут, действуя аналогично тому, что делалось для вытянутого волчка, не нужно извращаться: нам в качестве оси квантования подойдёт ось “ c ”. Тогда энергетический спектр примет вид:

$$\hat{H}_{\text{rot,ob-sym}}|JKM\rangle = (B\hat{J}^2 - (B-C)\hat{J}_c^2)|JKM\rangle = \overbrace{(BJ(J+1) - (B-C)K^2)}^{E_{JKM}}|JKM\rangle.$$

Результат получился такой же, как и у вытянутого волчка, только вместо возрастания энергии уровней при росте K тут будет убывание (см. рис. 3.5).

3.3.6. Вращательные состояния асимметричных волчков

Молекула является асимметричным волчком, если $A > B > C$. И тут всё просто: общего решения для спектра асимметричных волчков не существует. Всё, Ребята, расходимся.

³⁴ K влезло в формулу для энергии.

3.3.6.1. Как решать задачу о вращательных состояниях асимметричных волчков

Шутка. Конечно, мы поговорим о том, как эти решения получают. Очевидно, для начала надо взглянуть на гамильтониан асимметричного волчка:

$$\hat{H}_{\text{rot,asym}} = A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2 .$$

Функции $|JKM\rangle$ уже не являются собственными к нему, но мы всё ещё можем использовать их как базис, по которому разложим уже истинные решения уравнения Шрёдингера $\hat{H}_{\text{rot,asym}}|?\rangle = E|?\rangle$.

Очевидно, мы можем выбрать набор решений, квантованный по любой из осей:³⁵ ответ, полученный при численном решении всё равно будет правильный. Из чисто эстетических соображений в случаях, когда молекула больше похожа на вытянутый волчок, лучше брать ось a , а в тех, что на вытянутый – ось c , в каком смысле ближе объясним ниже 😊. Но сейчас для определённости выберем набор функций $|JKM\rangle$ по стандартной оси квантования (c : $\hat{J}_c|JKM\rangle = K|JKM\rangle$). Ищем решение задачи:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rot,asym}} \underbrace{\sum_J \sum_M \sum_K c_{JKM} |JKM\rangle}_{\psi_{\text{rot,asym}}} &= \\ = \hat{H}_{\text{rot,asym}} \sum_J \sum_M \sum_K c_{JKM} |JKM\rangle &= E \sum_J \sum_M \sum_K c_{JKM} |JKM\rangle . \end{aligned}$$

Домножая справа на $\langle J'K'M'|$ мы сводим задачу к матричной $\mathcal{H}\mathbf{c} = E\mathbf{1c}$:

$$\begin{aligned} \underbrace{\begin{pmatrix} \vdots \\ \dots \langle J'K'M'|\hat{H}_{\text{rot,asym}}|JKM\rangle \dots \\ \vdots \end{pmatrix}}_{\mathcal{H}} \underbrace{\begin{pmatrix} \vdots \\ c_{JKM} \vdots \end{pmatrix}}_{\mathbf{c}} &= \\ = E \underbrace{\begin{pmatrix} \vdots \\ \dots \overbrace{\langle J'K'M'|JKM\rangle}^{\delta_{J'J}\delta_{K'K}\delta_{M'M}} \dots \\ \vdots \end{pmatrix}}_{\mathbf{1}} \mathbf{c} . \end{aligned}$$

И теперь надо бы превратить операторы \hat{J}_a и \hat{J}_b во что-то более удобное для расчётов в выбранном базисе. Тут мы вспоминаем об операторах

³⁵ Даже не совпадающей с a , b или c .

повышения/понижения (см. ур. 3.10 и 3.10). Очевидно, что если “обернуть” определения этих операторов “в обратную сторону”, то мы получим:

$$\begin{cases} \hat{J}_a = \frac{\hat{J}_+ + \hat{J}_-}{2} , \\ \hat{J}_b = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i} . \end{cases}$$

А вот матричные элементы для операторов \hat{J}_+ и \hat{J}_- нам известны, правда у нас тут \hat{J}_a^2 и \hat{J}_b^2 , так что:

$$\begin{cases} \hat{J}_a^2 = \frac{1}{4}(\hat{J}_+ + \hat{J}_-)^2 = \frac{1}{4}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_-^2) , \\ \hat{J}_b^2 = \frac{\hat{J}_+ - \hat{J}_-}{2i} = -\frac{1}{4}(\hat{J}_+^2 - \hat{J}_+ \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_-^2) . \end{cases}$$

И получается, что всего нам нужно посчитать не так уж и много интегралов:

•

$$\begin{aligned} & \langle J'K'M' | \overbrace{\hat{J}_+^2 | JKM \rangle}^{\sqrt{J(J+1)-K(K+1)}\hat{J}_+ | J(K+1)M \rangle} = \\ & = \sqrt{J(J+1)-K(K+1)} \sqrt{J(J+1)-(K+1)(K+2)} \overbrace{\langle J'K'M' | J(K+2)M \rangle}^{\delta_{J'J} \delta_{K'(K+2)} \delta_{M'M}} = \\ & = \sqrt{J(J+1)-K(K+1)} \sqrt{J(J+1)-(K+1)(K+2)} \delta_{J'J} \delta_{K'(K+2)} \delta_{M'M} , \end{aligned}$$

•

$$\begin{aligned} & \langle J'K'M' | \overbrace{\hat{J}_+ \hat{J}_- | JKM \rangle}^{\sqrt{J(J+1)-K(K-1)}\hat{J}_+ | J(K-1)M \rangle} = \\ & = (J(J+1) - K(K-1)) \overbrace{\langle J'K'M' | JKM \rangle}^{\delta_{J'J} \delta_{K'K} \delta_{M'M}} = \\ & = (J(J+1) - K(K-1)) \delta_{J'J} \delta_{K'K} \delta_{M'M} , \end{aligned}$$

•

$$\begin{aligned} & \langle J'K'M' | \overbrace{\hat{J}_- \hat{J}_+ | JKM \rangle}^{\sqrt{J(J+1)-K(K+1)}\hat{J}_- | J(K+1)M \rangle} = \\ & = (J(J+1) - K(K+1)) \overbrace{\langle J'K'M' | JKM \rangle}^{\delta_{J'J} \delta_{K'K} \delta_{M'M}} = \\ & = (J(J+1) - K(K+1)) \delta_{J'J} \delta_{K'K} \delta_{M'M} , \end{aligned}$$

•

$$\begin{aligned}
& \langle J'K'M' | \underbrace{\hat{J}_-^2}_{\sqrt{J(J+1)-K(K-1)}\hat{J}_-} | JK M \rangle = \\
& = \sqrt{J(J+1)-K(K-1)} \sqrt{J(J+1)-(K-1)(K-2)} \overbrace{\langle J'K'M' | J(K-2)M \rangle}^{\delta_{J'J}\delta_{K'(K-2)}\delta_{M'M}} = \\
& = \sqrt{J(J+1)-K(K-1)} \sqrt{J(J+1)-(K-1)(K-2)} \delta_{J'J} \delta_{K'(K-2)} \delta_{M'M} ,
\end{aligned}$$

• и самый простой

$$\langle J'K'M' | \hat{J}_c^2 | JK M \rangle = K^2 \overbrace{\langle J'K'M' | JK M \rangle}^{\delta_{J'J}\delta_{K'K}\delta_{M'M}} = K^2 \delta_{J'J} \delta_{K'K} \delta_{M'M} ,$$

Что мы видим?

- В каждом интеграле присутствует $\delta_{J'J}$. Это означает, что матрица гамильтониана разбита на диагональные блоки по общему значению момента. Т.е. вместо диагонализации огромной матрицы со всеми функциями всех мастей и значений J, K, M нам достаточно диагонализировать кусочки размера $(2J+1)^2 \times (2J+1)^2$. Это означает, что функции с заданным значением полного момента строятся только из функций с таким значением момента.³⁶
- В каждом интеграле присутствует $\delta_{M'M}$ + нет другой зависимости от M . Это значит, что состояния тоже оказываются “чистыми” относительно проекции на ось z в ЛСК. Ну а поскольку между интегралами $\langle JK M_1 | \hat{H}_{\text{rot,asym}} | JK' M_1 \rangle$ и $\langle JK M_2 | \hat{H}_{\text{rot,asym}} | JK' M_2 \rangle$ нет никакой разницы, то мы можем забыть про M при решении задачи, ведь каждый уровень просто окажется $(2J+1)$ вырожден по M .³⁷

В итоге, мы свели задачу диагонализации всей матрицы \mathcal{H} для всех J, K, M на диагонализацию блоков $\langle JK M | \hat{H}_{\text{rot,asym}} | JK' M \rangle$ при выбранном J и каком-то фиксированном M (скажем, $M = 0$) размера $(2J+1) \times (2J+1)$. Так мы

³⁶На самом деле это утверждение является частным (хотя и первым полученным) случаем теоремы Вигнера – Экарта. Дело в том, что функции $|JKM\rangle$ с выбранным значением J являются неприводимым представлением группы вращений трёх мерного пространства, $SO(3)$. Поскольку это группа Ли (непрерывная), то неприводимых представлений – бесконечно много ($J = 0, 1, 2, \dots$). И вот гамильтониан принадлежит полносимметричному неприводимому представлению ($J = 0$), из-за чего ненулевые матричные элементы возможны только внутри блоков, соответствующих одному и тому же неприводимому представлению.

³⁷Это не значит, что зависимость от M – нечто эфемерное. Она вылезает при взаимодействии с внешними полями, или в термодинамике.

получаем все возможные состояния асимметричного жёсткого ротатора. На компьютерах задача решается быстро, но если хочется как-то увидеть и почувствовать поведение этих уровней, то можно обратиться к т.н. корреляционным диаграммам.

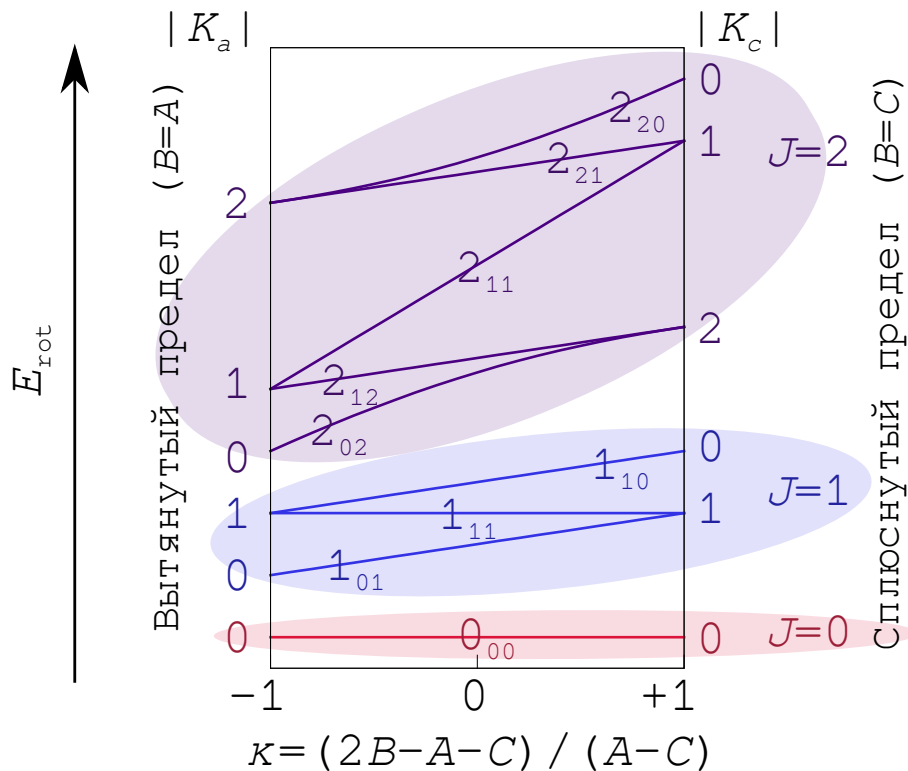


Рис. 3.6 Корреляционная диаграмма асимметричного волчка при $J = 0, 1, 2$.

Корреляционные диаграммы Для быстрой оценки (по крайней мере нижних) вращательных уровней асимметричного волчка, можно использовать достаточно простые (и капитанские) соображения, о которых мы уже говорили:

- если асимметричный волчок похож на сплюснутый ротатор ($A = B > C$), то уровни у них будут похожи по энергиям,
- а если асимметричный волчок похож на вытянутый ротатор ($A > B = C$), то уровни у них тоже будут похожи по энергиям.

Осталось понять, как определить “схожесть”. Внимательно посмотрев на соотношение между вращательными постоянными, мы можем себе представить, что A и C у нас – фиксированные величины, а B – “плавает” от $B = A$ до $B = C$, постепенно переводя тип волчка от вытянутого до сплюснутого через реку асимметричных волчков. И тут всё очевидно: к чему ближе B (к A или

C) – на тот тип симметричного волчка и похожа молекула. Чтобы не таскать за собой размерности, можно ввести безразмерный параметр, т.н. параметр асимметрии:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C},$$

который при $\kappa = -1$ соответствует $B = A$ (и вытянутому ротору), а при $\kappa = +1$ – $B = C$ (и сплюснутому волчку). При $\kappa = 0$, очевидно, молекула наименее всего похожа на какой-либо симметричный волчок.

С помощью этого параметра можно проследить за эволюцией уровней внутри выбранного значения J . Уровни энергии для вытянутого ротора – это $E_{JK_aM} = BJ(J+1) + (A-B)K_a^2$, где K_a – проекция момента импульса на ось a , а в случае сплюснутого: $E_{JK_cM} = BJ(J+1) - (B-C)K_c^2$, где K_c – аналогичная проекция на ось c .

- $J = 0$ – всё скучно. Везде энергия равна нулю ($E_{000} = 0$), вращения нет. И даже в случае асимметричного волчка тут решать ничего не надо. Этот уровень не зависит от κ , поэтому нарисовав его на графике “энергия уровня” от “ κ ” мы получим просто прямую (см. рис. 3.6).
- $J = 1$. Тут уже интереснее.

– У вытянутого волчка ($\kappa = +1$) два уровня:³⁸

$$E_{10M} = \overbrace{B}^C \overbrace{J}^1 (\overbrace{J}^1 + 1) + (A - \overbrace{B}^C) \overbrace{K_a^2}^{0^2=0} = 2C$$

и

$$E_{1\pm 1M} = \overbrace{B}^C \overbrace{J}^1 (\overbrace{J}^1 + 1) + (A - \overbrace{B}^C) \overbrace{K_a^2}^{(\pm 1)^2=1} = A + C.$$

Очевидно, что $E_{10M} < E_{1\pm 1M}$, т.к. $A > C$.

– Аналогично и у сплюснутого волчка ($\kappa = -1$).

$$E_{10M} = \overbrace{B}^A \overbrace{J}^1 (\overbrace{J}^1 + 1) - (\overbrace{B}^A - C) \overbrace{K_a^2}^{0^2=0} = 2A$$

и

$$E_{1\pm 1M} = \overbrace{B}^A \overbrace{J}^1 (\overbrace{J}^1 + 1) - (\overbrace{B}^A - C) \overbrace{K_a^2}^{(\pm 1)^2=1} = A + C.$$

³⁸ $B = C$, тут нам удобнее перейти от B к A и C .

Нарисовав эти уровни на графике при $\kappa = \pm 1$, и соединив их линиями в порядке возрастания энергии (см. рис. 3.6), мы получаем оценку “эволюции” этих уровней энергии при изменении B .

Проделав такую же операцию для всех уровней, мы получим т.н. корреляционную диаграмму для уровней асимметричного волчка (см. рис. 3.6). В случае $J = 0, 1$ соединение уровней симметричных волчков прямыми линиями даёт честное решение уравнения Шрёдингера, но при более высоких J и K отклонения от линейности будут возрастать. Из этих диаграмм, помимо прочего, проистекает конвенция обозначений уровней энергии асимметричного ротатора. При решении задачи вместо чёткого квантового числа K мы получили новое квантовое число (номер уровня). Оно уже не имеет чёткого физического смысла, поэтому вместо него ввели два новых квантовых числа: $|K_a|$ и $|K_c|$.³⁹ Они обозначают то, к какому уровню симметричного волчка мы припрёмся, если будем двигать B к C и к A ,⁴⁰ соответственно. В итоге каждый уровень асимметричного волчка обозначается как $J_{|K_a||K_c|}$.

3.4. Литература к главе

- Р. Зар. Теория углового момента. О пространственных эффектах в физике и химии. М.: Мир, 1993,
- М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал, 2001,
- Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, and В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975,
- Ч. Таунс and А. Шавлов. Радиоспектроскопия. М.: Издательство Иностранной Литературы, 1959,
- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004,
- Л.В. Вилков and Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа, 1987,

³⁹По модулю, т.к. в случае симметричных волчков уровни $E_{JKM} = E_{J(-K)M}$ (равны при K и $-K$).

⁴⁰Т.е. к случаю вытянутого ($A > B = C$) и сплюснутого ($A = B > C$) волчков.

- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989,
- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч.II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004,
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973,
- П.А. Браун and А.А. Киселев. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Издательство Ленинградского Университета, 1983.

Глава 4

Колебания

4.1. Гармоническое приближение и нормальные колебания

- Нормальность — это когда у людей все дома.
- Что норма?
- Что дом?
- Кто все?
- Ох, мне бы сейчас чаю выпить нормального.

После применений условий Эккарта мы перешли из ЛСК в МСК, по дороге потеряв вращение и поступательное движение молекулы как целого. С потерянным мы уже разобрались в предыдущих главах, теперь остались $3N_n - 6$ степеней свободы в случае нелинейных молекул и $3N_n - 5$ для линейных (N_n — всё ещё число ядер), которые мы должны как-то описать. Гамильтониан в МСК имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_n} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i}}_{\frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^\dagger \underbrace{\mathcal{M}^{-1}}_{\mathcal{G}} \hat{\mathbf{p}}} + V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\hat{\mathbf{p}}^\dagger \mathcal{G} \hat{\mathbf{p}} + V(\mathbf{r}) ,$$

где m_i — масса i -го ядра, входящие в диагональную матрицу масс

$$\mathcal{M} = \text{diag}(m_1, m_1, m_1, m_2, m_2, m_2, \dots, m_{N_n}, m_{N_n}, m_{N_n}) ,$$

$\hat{\mathbf{p}}_i$ — оператор импульса для i -го ядра в МСК, из которых состоит $3N$ -мерный

оператор импульса всех ядер $\hat{\mathbf{p}}$, матрица

$$\mathcal{G} = \text{diag}(m_1^{-1}, m_1^{-1}, m_1^{-1}, m_2^{-1}, m_2^{-1}, m_2^{-1}, \dots, m_{N_n}^{-1}, m_{N_n}^{-1}, m_{N_n}^{-1})$$

это матрица обратных масс, а \mathbf{r} – $3N_n$ -мерный вектор координат атомов. Потенциал сам по себе зависит не от всех $3N_n$ степеней свободы, а только от $3N_n - 6(5)$, описывающих взаимное расположение ядер. Общий вид ППЭ (V) нам не известен, она получается как решение электронного уравнения Шрёдингера. Поэтому надеяться на общее решение колебательной задачи не приходится. Значит, надо искать пути, как эту гадость обойти.

Основным приближением при введении МСК была малость колебаний, означающая, что молекулы не уходят далеко от равновесной конфигурации.¹ Значит этим и надо воспользоваться. Если колебания малые, то достаточно будет учесть не всю ППЭ, а только малую её окрестность в районе минимума. И тут вспоминаем, что физики только и умеют, что в ряды всё раскладывать, так что да поможет нам ряд Тейлора.² Обозначив \mathbf{r}_e координаты атомов в равновесной геометрии, мы можем записать (обозначив компоненты $3N$ -мерного вектора \mathbf{r} как $\mathbf{r} = (\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N})^\dagger$):

$$\begin{aligned} V(\underbrace{\mathbf{r}_e + \delta\mathbf{r}}_{\mathbf{r}}) &= \underbrace{\text{const}(\mathbf{r})}_{V(\mathbf{r}_e)} + \sum_{i=1}^{3N_n} \overbrace{\frac{\partial V}{\partial \xi_i}(\mathbf{r}_e)}^0 \delta\xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_n} \sum_{j=1}^{3N_n} \overbrace{\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j}(\mathbf{r}_e)}^{f_{ij}} \delta\xi_i \delta\xi_j + \dots \approx \\ &\approx \text{const}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N_n} \sum_{j=1}^{3N_n} f_{ij} \delta\xi_i \delta\xi_j = \text{const}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \delta\mathbf{r}^\dagger \mathcal{F} \delta\mathbf{r} , \quad (4.1) \end{aligned}$$

где $f_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j}(\mathbf{r}_e)$ – это т.н. силовые постоянные, константы жёсткости “пружинок”, удерживающих атомы на месте,³ матрица, образованная матрицей вторых производных $\mathcal{F} = (f_{ij})$ называется гессианом, или матрицей Гессе, а $\delta\xi_i = \xi_i - \xi_{e,i}$. Первые производные же по координатам мы приравняли к нулю, т.к. мы находимся в минимуме. Обрубив разложение ППЭ в ряд Тейлора на втором порядке по сдвигам атомов $\delta\mathbf{r}$, мы получаем приближённый гамильтониан:⁴

$$\hat{H}_{\text{vib}} \approx \hat{H}_{\text{HO}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^\dagger \mathcal{G} \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \delta\mathbf{r}^\dagger \mathcal{F} \delta\mathbf{r} , \quad (4.2)$$

¹Т.е. от такого взаимного расположения всех атомов, при котором наступает катарсис и минимум ППЭ.

²Для забывших: $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n f}{dx^n}(x_0) \delta x^n = f(x_0 + \delta x) + \frac{df}{dx}(x_0) \delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dx^2}(x_0) \delta x^2 + \dots$

³Это становится очевидно, если взглянуть на 1D потенциал $V = V(x) \approx \text{const}(x) + \frac{f}{2} \delta x^2$. Если вычислить силу в данном потенциале $F_x = -\frac{dV}{dx} = -f \delta x$, то мы получим закон Гука, описывающий жёсткость пружины, где $k = V''(x_e)$ – это константа жёсткости пружины (или просто, константа Гука).

⁴Константу $V(\mathbf{R}_e)$ выкидываем на мороз, т.к. это просто сдвиг по энергии.

нижний индекс “НО” обозначает “harmonic oscillator”. Он имеет общий вид типа $\hat{H}_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (g_{ij} p_i p_j + f_{ij} \delta \xi_i \delta \xi_j)$, причём $f_{ij} = f_{ji}$ и $g_{ij} = g_{ji}$, а у математиков такая конструкция именуется как “квадратичная форма”, и её при помощи связанного преобразования координат-импульсов $\delta \mathbf{r} \rightarrow \mathbf{Q} = \mathcal{S} \delta \mathbf{r}$ и $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{P} = \mathcal{S} \mathbf{p}$ можно привести к т.н. каноническому виду:

$$\hat{H}_{\text{НО}} = \sum_{i=1}^{3N_n} \underbrace{\left(\frac{1}{2\mu_i} \hat{P}_i^2 + \frac{f_i}{2} Q_i^2 \right)}_{\hat{H}_i} = \sum_{i=1}^{3N} \hat{H}_i ,$$

где μ_i – это приведённая масса. Иными словами, один большой гамильтониан, где всё со всем связано, разбивается на $3N_n$ гамильтонианов, независимых друг от друга. Для шести из них окажется, что $f_i = 0$, это “осколки” отделённых поступательных и вращательных степеней свободы.⁵ А вот остальные $3N_n - 6(5)$ гамильтонианов описывают движение т.н. **нормальных колебаний** (или колебательных мод), каждая из которых представляет собой маленький и одномерный гармонический осциллятор (движение шарика с массой μ_i на пружинке с константой жёсткости f_i). Эти моды в нашей модели независимы от других степеней свободы, поэтому задачу о движении вдоль каждой из них мы можем решать по отдельности. Матрица преобразования к каноническому виду \mathcal{S} задаёт вид нормальных колебаний в декартовых координатах МСК, с помощью неё мы можем визуализировать для себя конкретный вид этих колебаний.

4.2. Одномерный гармонический осциллятор

Чем я тебя породил, тем я тебя и уничтожу!

Принцип работы операторов \hat{a}_{\pm}

4.2.1. Классический гармонический осциллятор

Прежде, чем перейти к квантовой задаче, сначала вспомним, как же выглядит движение гармонического осциллятора в классическом случае. Не будем мудрить, и воспользуемся вторым законом Ньютона. Как мы сказали в предыдущем разделе, у нас имеется частица с массой μ и потенциалом

⁵В численных расчётах это равенство часто выполняется только с определённой точностью.

$V = \frac{f}{2}q^2$, определяемым константой жёсткости f , значит уравнение движения имеет вид:

$$\mu\ddot{q} = F = -\frac{dV}{dq} = -fq .$$

Подобные уравнения решаются подстановкой $q(t) \propto \exp(\lambda t)$: $\mu \overbrace{\ddot{q}}^{\lambda^2 \exp(\lambda t)} = \mu \lambda^2 \exp(\lambda t) = -f \overbrace{q}^{\exp(\lambda t)} = -f \exp(\lambda t)$, и поделив левую и правую часть на $\exp(\lambda t)$, мы получаем характеристическое квадратное уравнение на λ :

$$\lambda^2 \mu = -f ,$$

которое имеет корни $\lambda = \pm \sqrt{-\frac{f}{\mu}}$. Поскольку мы находимся в точке минимума ППЭ, вторые производные оказываются неотрицательными, следовательно $f > 0$, а масса μ – всегда положительна, поэтому $\lambda = \pm i \sqrt{\frac{f}{\mu}}$, где $\frac{f}{\mu} \geq 0$. Величину $\sqrt{\frac{f}{\mu}}$, имеющую размерность Гц называют циклической частотой колебания, и обозначают как $\omega = \sqrt{\frac{f}{\mu}}$. В итоге общее решение имеет вид: $q(t) = c_+ \exp(i\omega t) + c_- \exp(-i\omega t)$, и поскольку у нас есть произвол в выборе коэффициентов, мы его всегда можем привести к виду: $q(t) = c_c \cos(\omega t) + c_s \sin(\omega t)$, что эквивалентно $q(t) = q_0 \cos(\omega t + \phi_0)$, где q_0 называется амплитудой, показывающей энергию, вкачанную в гармонический осциллятор (полная энергия в каждый момент времени равна $T + V = \frac{m\dot{q}^2}{2} + \frac{fq^2}{2} = m\omega^2 q_0^2$), а ϕ_0 – фазой колебания, показывающую начальное положение нашей системы. Время, $\tau = \frac{2\pi}{\omega}$ которое проходит от одного максимума колебания до второго, называют периодом колебаний, а его обратную величину $\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\omega}{2\pi}$, имеющую также размерность частоты, и именуют частотой (без всяких там уточнений).

Вспомнив всё это, мы переходим к тому, как движется аналогичная система в квантовом мире.

4.2.2. Квантовый гармонический осциллятор

4.2.2.1. Общие соображения о спектре одномерного гармонического осциллятора.

Квантовая задача о состояниях одномерного гармонического осциллятора имеет вид:

$$\underbrace{\left(\frac{1}{2\mu} \hat{P}^2 + \frac{\mu\omega^2}{2} Q^2 \right)}_{\hat{H}_{\text{НО}}} \psi = E\psi, \quad (4.3)$$

где константа Гука f , называемая в молекулярном мире силовой постоянной, была переписана через соотношение $\omega = \sqrt{f/\mu}$ как $f = \mu\omega^2$.

И прежде чем перейти к её решению весьма элегантным формализмом вторичного квантования, сначала рассмотрим некоторые общие аспекты данной задачи.

- Если смотреть с классической точки зрения, энергия уровня – это сумма кинетической и потенциальной энергии $T + V$. Кинетическая энергия $\frac{P^2}{2\mu} > 0$, а в случае потенциала гармонического осциллятора то же самое можно сказать и про потенциальную энергию $V = \frac{\mu\omega^2 Q^2}{2}$. Поэтому энергии каждого энергетического уровня E по физическому смыслу тоже не могут быть отрицательными ($E \geq 0$).
- Если же посмотреть на задачу 4.3 чисто с точки зрения дифуров, учтя, что $\hat{P} = -i\hbar \frac{d}{dQ}$, получается, что страшное уравнение Шрёдингера – это просто дифур второго порядка:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \psi''(Q) + \left(\frac{\mu\omega^2 Q^2}{2} - E \right) \psi(Q) = 0.$$

А в одномерии эта конструкция совсем не страшная. Мы знаем, что чтобы найти решение $\psi(Q)$ для линейного дифура второго порядка нам нужно два дополнительных условия, которые выбирают из всех возможных его решений лишь одно. Тут у нас, конечно, не совсем всё так, т.к. у нас имеется неопределённый параметр (энергия уровня, E), но в целом идея тоже работает. В качестве условий приходится накладывать какие-то разумные физические ограничения, и у нас оно одно: волновая функция должна убывать, если она залезает в классически запрещённые области (туда, где энергия уровня E меньше потенциальной энергии

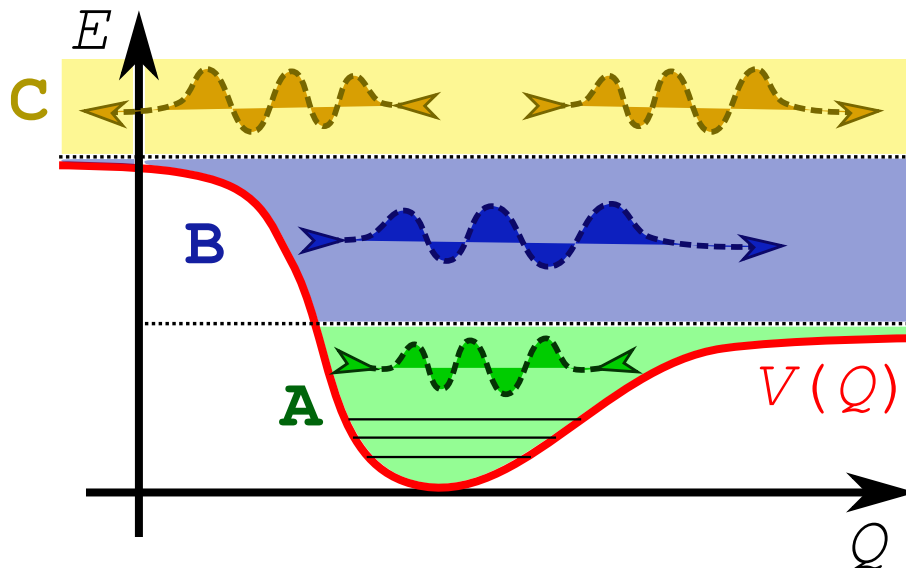


Рис. 4.1 Возможные состояний одномерной квантовой системы. “А” – дискретный энергетический спектр, “В” – непрерывный невырожденный, “С” – непрерывный дважды вырожденный.

$$V(Q) > E).^6$$

Тут полезно взглянуть на стандартную картинку (рисунок 4.1). Она демонстрирует три возможных варианта развития событий в одномерии. Допустим, что зону **А** от зоны **В**, и зону **В** от зоны **С** отделяют асимптоты потенциала $V(Q)$ ($\lim_{Q \rightarrow \infty} V(Q) = \text{const}$ и $\lim_{Q \rightarrow -\infty} V(Q) = \text{const}$, соответственно). Тогда в каждой из этих зон (**А**, **В**, **С**) с решениями стационарного уравнения Шрёдингера происходят разные штуки.

- В зоне **А** у нас существуют две бесконечные классически-запрещённые области: справа и слева от ямы потенциала. Поэтому волновая функция должна быть нулевой в пределе $Q \rightarrow \pm\infty$, а это как раз два условия. Такое будет возможно только при дискретных значениях энергии уровня E , поэтому в этой яме будет дискретный спектр. Причём вполне возможна ситуация, что в ней не будет ни одного уровня, скажем, если эта яма слишком не глубокая или частица слишком лёгкая. Из-за одномерия же эти уровни не смогут иметь вырождения. Случай дискретного спектра называют “связанными состояниями”: частица локализована в яме и не может из неё убежать.

⁶Не убывание приводит к росту энергии, неограниченной вероятности, даваемой волновой функцией, и вообще маленькому миленькому пушному зверьку.

- В зоне **В** имеется только одна классически-запрещённая область (слева), что накладывает только одно условие: $\lim_{Q \rightarrow -\infty} \psi(Q) = 0$. Отсутствие же второго условия позволяет получить по одному решению при любой энергии уровня E в данной области (т.е. спектр непрерывный и невырожденный). Физический смысл этих решений: убегание частицы от стенки справа, поэтому они уже являются несвязанными состояниями.
- В зоне **С** уже нет классически запрещённых областей, что ни накладывает никаких условий на волновую функцию. При любой энергии уровня E в данной области (спектр опять непрерывный) можно получить не одно решение, как в **В**, а целых два. Иначе говоря, спектр является непрерывным и дважды вырожденный. Физически эти два возможных состояния интерпретируют как частицы, движущиеся вправо или влево, в отличие от **В**, где возможен только первый вариант.

Теперь взглянув на гармонический потенциал $V(Q) = \frac{fQ^2}{2}$, мы видим, что $\lim_{Q \rightarrow \pm\infty} V(Q) = +\infty$, поэтому у нас всегда имеются две классически запрещённые области (справа и слева от минимума), и значит абсолютно спектр гармонического осциллятора дискретный и невырожденный (последнее – следствие одномерия).

4.2.2.2. Решение квантовой задачи в формализме вторичного квантования

Зная какого типа спектр решений задачи 4.3 искать (невырожденный дискретный с не отрицательной энергией уровней), мы можем приступить к её решению. В случае задачи о вращении мы неявным образом пользовались т.н. **формализмом вторичного квантования**, когда мы ввели систему возможных состояний $|JKM\rangle$ и операторы $\hat{J}^2, \hat{J}_c, \hat{J}_+, \hat{J}_-$, действующие на первые с известными исходами, см. раздел 3.2.4.. Но при этом мы это никак не получали и не строили. Поскольку гармонический осциллятор – существенно более простая задача, тут мы окунёмся в мир этого прекрасного аппарата.

Начнём с аналогии с трёхмерным волчком. Там мы ввели систему операторов $\hat{J}^2, \hat{J}_c, \hat{J}_+, \hat{J}_-$, и можно считать, что мы воспользовались классическим

соображением:

$$J^2 = \underbrace{J_a^2 + J_b^2}_{(J_a - iJ_b)(J_a + iJ_b)} + J_c^2 ,$$

$\xrightarrow{J_-} \quad \xrightarrow{J_+}$

т.е. представили мешающую (не коммутирующую с \hat{J}_c) часть $\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2$ в виде пары комплексно-сопряжённых величин.

Гамильтониан гармонического осциллятора существенно проще: $\hat{H}_{\text{НО}} = \frac{1}{2\mu}\hat{P}^2 + \frac{\mu\omega^2}{2}Q^2$, причём операторы координаты и импульса заведомо не коммутируют ($[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$). Поэтому попробуем из похожих соображений ввести аналогичные конструкции:

$$H_{\text{НО}} = \frac{1}{2\mu}P^2 + \frac{\mu\omega^2}{2}Q^2 = \underbrace{\left(\sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2}}Q - \frac{i}{\sqrt{2\mu}}P\right)}_{A_+} \cdot \underbrace{\left(\sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2}}Q + \frac{i}{\sqrt{2\mu}}P\right)}_{A_-} .$$

На подобном разложении мы можем ввести операторы, которые по ожиданию должны будут быть похожи на операторы повышения-понижения \hat{J}_+ , \hat{J}_- в задаче об угловом моменте:^{7 8}

$$\begin{cases} \hat{A}_+ = \sqrt{\frac{\mu}{2}}\omega\hat{Q} - \frac{i}{\sqrt{2\mu}}\hat{P} , \\ \hat{A}_- = \sqrt{\frac{\mu}{2}}\omega\hat{Q} + \frac{i}{\sqrt{2\mu}}\hat{P} . \end{cases}$$

Размерности у этих операторов в СИ – это Джоуль^{1/2}. Поскольку операторы координаты и импульса самосопряжённые ($\hat{Q}^\dagger = \hat{Q}$ и $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$), то для \hat{A}_+ и \hat{A}_- сопряжённый оператор будет возникать только за счёт замены знака перед мнимой единицей, а значит:

$$\hat{A}_\pm^\dagger = \underbrace{\left(\sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2}}\hat{Q} \mp \frac{1}{\sqrt{2\mu}}\hat{P}\right)^*}_{\sqrt{\frac{\mu\omega^2}{2}}\hat{Q} \pm \frac{1}{\sqrt{2\mu}}\hat{P}} = \hat{A}_\mp ,$$

т.е. они образуют пару операторов, сопряжённых друг другу.

Изначально мы вводили операторы \hat{A}_\pm в предположении, что через эти операторы можно выразить гамильтониан. Поэтому попробуем это сделать:

⁷Внимательный читатель заметит, что тут знаки в определениях и обозначениях операторов идут по-другому относительно $\hat{J}_+ = \hat{J}_a + i\hat{J}_b$ и $\hat{J}_- = \hat{J}_a - i\hat{J}_b$. Мы так поступаем, потому что знаем результат.

⁸Крышечки и над Q и над P мы поставили, т.к. всё последующее мы можем выполнить исходя и из координатного и из импульсного представлений.

$$\begin{aligned}
\hat{A}_+ \hat{A}_- &= \left(\sqrt{\frac{\mu}{2}} \omega \hat{Q} - \frac{i}{\sqrt{2\mu}} \hat{P} \right) \cdot \left(\sqrt{\frac{\mu}{2}} \omega \hat{Q} + \frac{i}{\sqrt{2\mu}} \hat{P} \right) = \\
&= \underbrace{\frac{1}{2\mu} \hat{P}^2 + \frac{\mu\omega^2}{2} \hat{Q}^2}_{\hat{H}_{\text{НО}}} - \underbrace{\frac{i}{\sqrt{2\mu}} \sqrt{\frac{\mu}{2}} \omega \frac{i\omega}{2}}_{[\hat{P}, \hat{Q}] = -i\hbar} (\hat{P}\hat{Q} - \hat{Q}\hat{P}) = \\
&= \hat{H}_{\text{НО}} - \frac{\hbar\omega}{2},
\end{aligned}$$

иными словами:

$$\hat{H}_{\text{НО}} = \hat{A}_+ \hat{A}_- + \frac{\hbar\omega}{2} = \hbar\omega \left(\underbrace{\hat{a}_+ \hat{a}_-}_{\hat{n}} + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right),$$

где

$$\hat{a}_{\pm} = \frac{\hat{A}_{\pm}}{\sqrt{\hbar\omega}} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \hat{Q} \mp \frac{i}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \hat{P} \quad (4.4)$$

это безразмерные версии операторов \hat{A}_{\pm} , вся размерность гамильтониана “утекла” в $\hbar\omega$, мы теперь вольны изучать вечное сияние чистых свойств безразмерного гамильтониана $\hat{n} + \frac{1}{2}$. А безразмерный самосопряжённый⁹ оператор $\hat{n} = \hat{a}_+ \hat{a}_-$ – это интересующая нас содержательная часть гамильтониана.

По-сути $\hat{H}_{\text{НО}}$ – это (с точностью до множителя) тот же оператор \hat{n} , но смещённый “вверх” по энергии на $1/2$. Например, если мы решим уравнение Шрёдингера $\hat{H}_{\text{НО}}\psi = E\psi$, то волновая функция ψ также будет являться собственной для оператора $\hat{n}\psi = n\psi$, причём

$$E = E(n) = E_n = \hbar\omega(n + 1/2). \quad (4.5)$$

Какие значения может принимать n мы тут не знаем,¹⁰ но мы точно можем сказать, что энергия $\hbar\omega(n + 1/2) \geq 0$. Возьмём произвольную функцию φ , которая не обязательно является стационарным состоянием нашего осциллятора. Для среднего значения оператора \hat{n} будет верным: $\langle n \rangle = \langle \varphi, \underbrace{\hat{n}}_{\hat{a}_+ \hat{a}_-} \varphi \rangle =$

$\langle \underbrace{\hat{a}_+^\dagger}_{\hat{a}_-} \varphi, \hat{a}_- \varphi \rangle = \|\hat{a}_- \varphi\|^2 \geq 0$. В частности, выходит, что собственные значения n оператора $\hat{n} \geq 0$. Уже что-то.

⁹Элементарно: $\hat{n}^\dagger = (\hat{a}_+ \hat{a}_-)^\dagger = \underbrace{\hat{a}_-^\dagger}_{\hat{a}_+} \underbrace{\hat{a}_+^\dagger}_{\hat{a}_-} = \hat{a}_+ \hat{a}_-$.

¹⁰Для знатоков правильного вида решения лучше тут считать, что сейчас $n \in \mathbb{R}$.

Кстати, поскольку нам не важно в каком именно представлении (координатном, импульсном, или ещё каком) работать, удобно обратиться к обозначениям формализма Дирака. Т.е. собственному значению n оператора \hat{n} будет соответствовать кет-вектор $|n\rangle$ ($\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$).

Теперь бы нам надо понять, а что дают операторы \hat{a}_{\pm} ? Ну выразили мы через них гамильтониан, и что? Нам недостаёт каких-то конкретных соотношений, поэтому сделаем, что мы можем: посчитаем разные выражения, например, коммутаторы, с участием \hat{a}_{\pm} и \hat{n} .¹¹

- Начнём с “подготовительного” соотношения:

$$\begin{aligned} [\hat{a}_+, \hat{a}_-] &= \left[\left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \hat{Q} - i \frac{1}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \hat{P} \right), \left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \hat{Q} + \frac{i}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \hat{P} \right) \right] = \\ &= \frac{\mu\omega}{2\hbar} \underbrace{[\hat{Q}, \hat{Q}]}_0 - i \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}}_{1/(2\hbar)} \underbrace{[\hat{P}, \hat{Q}]}_{-i\hbar} + i \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}}_{1/(2\hbar)} \underbrace{[\hat{Q}, \hat{P}]}_{i\hbar} + \frac{1}{2\mu\hbar\omega} \underbrace{[\hat{P}, \hat{P}]}_0 = -1. \end{aligned}$$

- А теперь можно переходить к “рабочим” соотношениям, не забывая при выводе о формуле $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$.

– Если вычислить коммутатор:

$$[\hat{n}, \hat{a}_+] = [\hat{a}_+\hat{a}_-, \hat{a}_+] = \hat{a}_+ \underbrace{[\hat{a}_-, \hat{a}_+]}_1 + \underbrace{[\hat{a}_+, \hat{a}_+]}_0 \hat{a}_- = \hat{a}_+,$$

то развернув определение коммутатора: $[\hat{n}, \hat{a}_+] = \hat{n}\hat{a}_+ - \hat{a}_+\hat{n} = \hat{a}_+$ можно получить интересное выражение:

$$\hat{n}\hat{a}_+ = \hat{a}_+\hat{n} + \hat{a}_+ = \hat{a}_+(\hat{n} + 1).$$

А оно имеет очень важный смысл: вот, допустим, мы нашли одно из состояний гармонического осциллятора, которому соответствует собственное число $n > 0$ ($\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$). Подействуем на нормированное на единицу состояние $|n\rangle$ ($\langle n|n\rangle$) оператором \hat{a}_+ и получим неизвестное состояние $|?\rangle$ ($|?\rangle = \hat{a}_+|n\rangle$). Что же мы получили? Для того, чтобы проверить “а не является ли оно случайно одним из состояний системы ($\hat{n}|?\rangle = n_?|?\rangle$)?”, подействуем на него оператором



¹¹Для тех, кто только переключился на нашу передачу, напоминаем: коммутатор самого себя с самим собой $[\hat{X}, \hat{X}] = 0$, поэтому подобные штуки мы считать не будем.

\hat{n} , ведь как мы помним, это равносильно действию \hat{H}_{HO} , поскольку \hat{n} и гамильтониан имеют общий спектр:

$$\hat{n}|?\rangle = \overbrace{\hat{n}\hat{a}_+}^{\hat{a}_+(\hat{n}+1)} |n\rangle = \overbrace{\hat{a}_+(n+1)}^{(n+1)\hat{a}_+} |n\rangle = \underbrace{(n+1)}_{n?} \underbrace{\hat{a}_+|n\rangle}_{|?\rangle} .$$

Иными словами, $|?\rangle = \hat{a}_+|n\rangle$ является собственным вектором оператора \hat{n} с собственным значением $n? = (n+1)$, т.е. мы смело можем обозначить $|?\rangle = \hat{a}_+|n\rangle = c_+|n+1\rangle$, а оператор \hat{a}_+ – оператором, повышающим значение n на единицу.

Теперь надо разобраться с неизвестной нормировкой c_+ нашего получившегося состояния $|?\rangle = c_+|n+1\rangle$, где $\langle n+1|n+1\rangle = 1$. Давайте рассмотрим значение интеграла $\langle n|\hat{a}_-\hat{a}_+|n\rangle$. С одной стороны, с учётом $\hat{a}_-^\dagger = \hat{a}_+$ это

$$\underbrace{\langle n|\hat{a}_-}_{c_+^*\langle n+1|} \underbrace{\hat{a}_+|n\rangle}_{c_+|n+1\rangle} = |c_+|^2 \underbrace{\langle n+1|n+1\rangle}_1 = |c_+|^2 .$$

С другой же, мы можем воспользоваться коммутатором $[\hat{a}_+, \hat{a}_-] = -1 = \underbrace{\hat{a}_+\hat{a}_-}_{\hat{n}} - \hat{a}_-\hat{a}_+$, откуда получается $\hat{a}_-\hat{a}_+ = \hat{n} + 1$. А значит

$$\langle n|\underbrace{\hat{a}_-\hat{a}_+}_{\hat{n}+1}|n\rangle = n+1 .$$

Сравнивая эти выражения, получаем результат $c_+ = \sqrt{n+1}$, откуда устанавливаем финальное соотношение:

$$\hat{a}_+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle .$$

– Аналогично поступаем и во втором случае:

$$[\hat{n}, \hat{a}_-] = [\hat{a}_+\hat{a}_-, \hat{a}_-] = \hat{a}_+ \underbrace{[\hat{a}_-, \hat{a}_-]}_0 + \underbrace{[\hat{a}_+, \hat{a}_-]}_{-1} \hat{a}_- = -\hat{a}_- ,$$

из чего (с учётом $[\hat{n}, \hat{a}_-] = \hat{n}\hat{a}_- - \hat{a}_-\hat{n}$) получаем:

$$\hat{n}\hat{a}_- = \hat{a}_-\hat{n} - \hat{a}_+ = \hat{a}_-(\hat{n}-1) .$$

И применяя оператор \hat{n} на $|?\rangle = \hat{a}_-|n\rangle$ получаем:

$$\hat{n}|?\rangle = \overbrace{\hat{n}\hat{a}_-}^{\hat{a}_-(\hat{n}-1)} |n\rangle = \overbrace{\hat{a}_-(n-1)}^{(n-1)\hat{a}_-} |n\rangle = (n-1) \underbrace{\hat{a}_-|n\rangle}_{|?\rangle} ,$$

что мы можем интерпретировать как $|\rangle = \hat{a}_-|n\rangle = c_-|n-1\rangle$, где $\langle n|n\rangle = \langle n-1|n-1\rangle = 1$.

Установим нормировку и тут. С одной стороны

$$\langle n|\underbrace{\hat{a}_+\hat{a}_-}_n|n\rangle = n ,$$

а с другой (с учётом $\hat{a}_-^\dagger = \hat{a}_+$)

$$\underbrace{\langle n|\hat{a}_+}_{c_-^*\langle n-1|} \underbrace{\hat{a}_-|n\rangle}_{c_-|n-1\rangle} = |c_-|^2 \underbrace{\langle n-1|n-1\rangle}_1 = |c_-|^2 .$$

Отсюда следует, что $c_- = \sqrt{n}$, и

$$\hat{a}_-|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle .$$

Суммируя оба этих случая мы можем резюмировать, что $[\hat{n}, \hat{a}_\pm] = \pm \hat{a}_\pm$, из чего следует $\hat{n}\hat{a}_\pm = \hat{a}_\pm(\hat{n} \pm 1)$, и что приводит к “лестничному” действию операторов \hat{a}_\pm на собственные функции оператора $\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$:

$$\hat{a}_\pm|n\rangle = c_\pm|n \pm 1\rangle , \quad (4.6)$$

где $c_+ = \sqrt{n+1}$, а $c_- = \sqrt{n}$

Из такого клёвого результата (выражение 4.6) можно извлечь много ништяков. Во-первых, если мы найдём хоть одно решение задачи $\hat{n}|n\rangle = n|n\rangle$, то последовательно действуя оператором \hat{a}_- мы будем получать новые состояния с всё более маленьким собственным значением ($\hat{a}_-^k|n\rangle = |n-k\rangle$). В итоге взяв $k > n$ мы должны будем получить $\underbrace{\langle n-k|\hat{n}|n-k\rangle}_{(n-k)<0} = (n-k) < 0$, чего быть не

может! Значит, в какой-то момент действие оператора \hat{a}_- должно быть другим, чтобы не портить малину: этот оператор должен “занулить” состояние (при $k > n$):

$$\hat{a}_-^k|n\rangle = 0 .$$

Найдя последнее из состояний, пока мы ещё не уткнулись в 0 (назовём его

$|n_{\min}\rangle$), мы получаем уравнение: $\hat{a}_-^k|n_{\min}\rangle = 0$,¹² а поскольку $\hat{n}|n_{\min}\rangle = \hat{a}_+\underbrace{\hat{a}_-^0|n_{\min}\rangle}_0 =$

¹²Тут у нас \hat{a}_-^k перестаёт быть классическим оператором, поскольку “выводит” нас из нашего функционального пространства $|n\rangle$. Или же нам приходится принимать функцию 0 в семью, где она будет гадким утёнком, поскольку как волновая функция она будет давать нулевую вероятность всего.

$\hat{a}_+0 = 0 = 0|n_{\min}\rangle$, то получается, что $|n_{\min}\rangle = |0\rangle$ с собственным значением $n_{\min} = 0$. Если мы попробуем найти какое-нибудь состояние с нецелым собственным значением n , то что у нас ничего не выйдет, т.к. в итоге мы всегда будем наткаться на требование для понижающего оператора \hat{a}_- :

$$\hat{a}_-|n\rangle = 0, \quad (4.7)$$

из-за которого стартовой точкой для n оказывается $n = 0$. А значит, начиная с $|0\rangle$ последовательным действием повышающего оператора \hat{a}_+ мы легко восстанавливаем все состояния¹³ одномерного гармонического осциллятора:

$$\hat{a}_+^n|0\rangle = \sqrt{n!}|n\rangle, \quad (4.8)$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Поскольку состояния $|n\rangle$ – это спектр оператора \hat{n} (или, что эквивалентно, $\hat{H}_{\text{НО}}$), то они по нашему построению начиная с $\langle 0|0\rangle = 1$ образуют ортонормированный набор:

$$\langle n|m\rangle = \delta_{nm}.$$

Энергию же каждого состояния $n\rangle$ мы уже выписали в уравнении 4.5: $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$, просто теперь мы знаем, что n может быть только целым неотрицательным числом. Что удивительно, в основном состоянии $|0\rangle$ энергия гармонического осциллятора ненулевая ($E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$). Это состояние называют нулевыми колебаниями, и это отличает квантовый случай от классического: тут нельзя полностью “остановить движение” частицы из-за принципа неопределённости $\sigma_Q\sigma_P \geq \frac{\hbar}{2}$.

4.2.2.3. Конкретный вид волновых функций в координатном представлении.

Помимо решения задачи о спектре энергий гармонического осциллятора почти “на пальцах”,¹⁴ формализм вторичного квантования даёт очень простой способ поиска вида волновых функций в координатном и в импульсном представлении. Разберём кратко первое из этих представлений, во втором всё точно так же, с точностью до замены обозначениях.

¹³А как мы помним, их бесконечно много и они не вырождены.

¹⁴Как мы видели, формализм вторичного квантования – это чрезвычайно удобная и почти школьная штука (большая часть сложностей связана с выписыванием всяких множителей). Но вот как до него дойти и что за ним стоит – это уже чрезвычайно нетривиально, и этих тем мы тут вообще не касались.

Источником всех волновых функций являются соотношение 4.7. Оно даёт стартовую точку, волновую функцию $\psi_0(q)$ основного состояния $|0\rangle$, и уравнение 4.8, позволяющее получить следующее по n состояние, если известно $|n-1\rangle$. Прделаем же эту операцию.

- Вспоминаем конкретный вид понижающего оператора в координатном представлении \hat{a}_- :

$$\hat{a}_- = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \overbrace{\hat{Q}}^Q + \frac{i}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \overbrace{\hat{P}}^{-i\hbar\frac{d}{dQ}} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} Q + \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d}{dQ} .$$

Заменяя $|0\rangle$ на ψ_0 в уравнении 4.7 получаем обычный дифур 1-го порядка:

$$\hat{a}_-\psi_0 = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} Q\psi_0 + \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d\psi_0}{dQ} = 0 ,$$

который очень просто решается:

1.

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d\psi_0}{dQ} = -\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} Q\psi_0 ,$$

2. следовательно,

$$\frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{\mu\omega}{\hbar} Q dQ ,$$

3. а тут надо всего-то проинтегрировать левую и правую части:

$$\int_{\psi_0(0)}^{\psi_0(Q)} \frac{d\tilde{\psi}_0}{\tilde{\psi}_0} = \ln \left(\frac{\psi_0(Q)}{\psi_0(0)} \right) = -\frac{\mu\omega}{\hbar} \int_0^Q \tilde{Q} d\tilde{Q} = -\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar} ,$$

из чего получаем, что основное состояние гармонического осциллятора – это простая гауссовская функция:¹⁵

$$\psi_0(Q) \propto \exp \left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar} \right) . \quad (4.9)$$

- Зная вид ψ_0 (уравнение 4.9) можно по формуле 4.8 восстановить следующее состояние $\psi_1 = \hat{a}_+\psi_0$. Для этого нам потребуется повышающий

¹⁵Нормировочный коэффициент, вылезаящий из $\psi_0(0)$ мы тут убираем, т.к. для последующих состояний он становится достаточно сложным.

оператор \hat{a}_+ в координатном представлении:

$$\hat{a}_+ = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} \overbrace{\hat{Q}}^Q - \frac{i}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} \overbrace{\hat{P}}^{-i\hbar\frac{d}{dQ}} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} Q - \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d}{dQ}.$$

Применяя его к 4.9 мы получим:

$$\begin{aligned} \psi_1(Q) &= \hat{a}_+ \psi_0 \propto \left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} Q - \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \frac{d}{dQ} \right) \exp\left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar}\right) = \\ &= \sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}} Q \exp\left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar}\right) - \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \cdot \underbrace{\left(-\frac{\mu\omega}{\hbar} Q \exp\left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar}\right) \right)}_{\frac{d}{dQ} \exp\left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar}\right)} = \\ &= \sqrt{\frac{2\mu\omega}{\hbar}} Q \exp\left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar}\right) \propto Q \exp\left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar}\right). \end{aligned}$$

Получается, что волновая функция уровня $|1\rangle$ – это просто гауссиана домноженная на Q .

- ...
- Задолбавшись находить очередное состояние по формуле 4.8 ($\psi_n(Q) = \hat{a}_+ \psi_{n-1}$) мы наконец заметим некоторую закономерность. Оказывается, что все состояния гармонического осциллятора в координатном представлении можно записать в виде “некий полином” \times “гауссова функция”:¹⁶

$$\begin{aligned} \psi_n(Q) &= \overbrace{\frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\mu\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}}^{\text{стр. норм. коэфф-т}} H_n\left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} Q\right) \cdot \exp\left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar}\right) \propto \\ &\propto H_n\left(\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}} Q\right) \cdot \exp\left(-\frac{\mu\omega Q^2}{2\hbar}\right), \end{aligned}$$

где $H_n(x)$ – это полином Эрмита, определяемый¹⁷ как

$$H_n(x) = (-1)^n \exp(x^2) \frac{d^n}{dx^n} \exp(-x^2).$$

Первые несколько полиномов Эрмита даны ниже:

¹⁶“стр. норм. коэфф-т” = “страшный нормировочный коэффициент”.

¹⁷Это “физическое” определение, у математиков в теорвере используются такие же штуки, но с заменой $\exp(\pm x^2)$ на $\exp(\pm \frac{1}{2}x^2)$.

- $H_0(x) = 1,$
- $H_1(x) = 2x,$
- $H_2(x) = 4x^2 - 2,$
- $H_3(x) = 8x^3 - 12x.$

Иллюстрацией получившегося спектра гармонического осциллятора (в т.ч. и видом волновых функций в координатном представлении) можно насладиться на рис. 4.2.

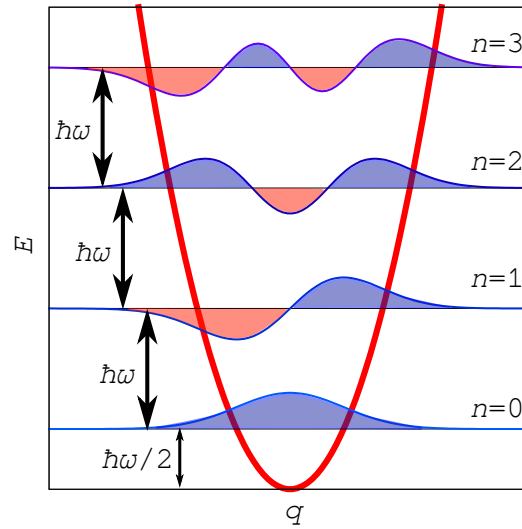


Рис. 4.2 Схема нижних уровней квантового гармонического осциллятора.

4.3. GF-алгоритм

Вот мы и разобрались с тем, как решается задача о гармоническом осцилляторе. Остался только непонятным вопрос: как найти нормальные колебания многоатомной молекулы, к которым эти знания о спектре 1D осциллятора можно применить... А это сравнительно простая задача, и решается она при помощи т.н. GF-метода, или метода Вильсона.

Посмотрим ещё раз на гамильтониан в МСК в гармоническом приближении 4.2, обозначив $\boldsymbol{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{3N_n})^\dagger = \delta \mathbf{r} - 3N_n$ -мерный вектор смещений ядер от положения равновесия:

$$\hat{H}_{\text{HO}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^\dagger \mathcal{G} \hat{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}^\dagger \mathcal{F} \boldsymbol{\xi} .$$

Попробуем как-то убрать матрицу обратных масс \mathcal{G} “под ковёр”, чтобы она отсутствовала в операторе кинетической энергии. Для этого можно представить $\mathcal{G} = (\mathcal{G}^{1/2})^\dagger \mathcal{G}^{1/2}$ (т.е. через квадратный корень самой себя). Тогда если мы введём новые импульсы $\hat{\mathbf{P}} = \mathcal{G}^{1/2} \hat{\mathbf{p}}$, то получим новую версию оператора кинетической энергии:

$$\frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^\dagger \mathcal{G} \hat{\mathbf{p}} = \frac{1}{2} \overbrace{\hat{\mathbf{p}}^\dagger (\mathcal{G}^{1/2})^\dagger}^{(\mathcal{G}^{1/2} \hat{\mathbf{p}})^\dagger = \hat{\mathbf{P}}^\dagger} \overbrace{\mathcal{G}^{1/2} \hat{\mathbf{p}}}^{\hat{\mathbf{p}} = \mathcal{G}^{-1/2} \hat{\mathbf{P}}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^\dagger \hat{\mathbf{P}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^2 ,$$

причём по форме получилось уравнение сферы $T = \frac{1}{2} \mathbf{P}^2$, а значит кинетическая энергия останется такой же, какое бы ортогональное преобразование к ней мы не применили.¹⁸

Теперь нам надо найти, во что при таком преобразовании превращаются смещения ядер $\boldsymbol{\xi}$. Для обычного импульса у нас существует его связь с координатами:¹⁹ $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}}$. А когда мы перешли к новым импульсам $\hat{\mathbf{P}}$ мы ожидаем, что данная форма должна связывать их с новыми координатами \mathbf{Q} :

$$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}} = \mathcal{G}^{1/2} \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \mathcal{G}^{1/2} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \underbrace{\mathcal{G}^{-1/2} \boldsymbol{\xi}}_{\mathbf{Q}}} .$$

Иными словами: $\mathbf{Q} = \mathcal{G}^{-1/2} \boldsymbol{\xi}$. Если вспомнить, что в 1D случае \mathcal{G} соответствует выражение $1/m$, то замена

$$\begin{cases} p \rightarrow P = p/\sqrt{m} , \\ \xi \rightarrow Q = \sqrt{m} \xi , \end{cases}$$

есть ни что иное, как переход в масс-взвешенные координаты, всё, что мы сделали – ввели $3N_n$ -мерные масс-взвешенные координаты.

Ну а теперь, когда все пешки на местах, мы можем наконец переписать гамильтониан 4.2 в масс-взвешенных координатах:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{НО}} &= \overbrace{\frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^\dagger \mathcal{G} \hat{\mathbf{p}}}^{\frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^2} + \frac{1}{2} \boldsymbol{\xi}^\dagger \overbrace{(\mathcal{G}^{-1/2})^\dagger \mathcal{G}^{+1/2}}^{\mathcal{E}} \mathcal{F} \overbrace{(\mathcal{G}^{+1/2})^\dagger \mathcal{G}^{-1/2}}^{\mathcal{E}} \boldsymbol{\xi} = \\ &= \frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^2 + \frac{1}{2} \underbrace{\boldsymbol{\xi}^\dagger (\mathcal{G}^{-1/2})^\dagger \mathcal{G}^{+1/2} \mathcal{F} (\mathcal{G}^{+1/2})^\dagger \mathcal{G}^{-1/2} \boldsymbol{\xi}}_{(\mathcal{G}^{-1/2} \boldsymbol{\xi})^\dagger = \mathbf{Q}^\dagger} = \end{aligned}$$

¹⁸Или по-человечески: как бы мы не повернули систему координат.

¹⁹Запись $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}}$ обозначает вектор $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\xi}} = (\frac{\partial}{\partial \xi_1}, \frac{\partial}{\partial \xi_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial \xi_{3N_n}})^\dagger$. Подобное обозначение позволяет сократить подробное расписывание элементарного факта.

$$= \frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^2 + \frac{1}{2} \mathbf{Q}^\dagger \mathcal{G}^{+1/2} \mathcal{F} (\mathcal{G}^{+1/2})^\dagger \mathbf{Q} .$$

Кинетическая энергия у нас всегда будет диагональна ($\frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^2 = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{3N} \hat{P}_n^2$), и всё, что нам нужно – это диагонализировать матрицу $\mathcal{G}^{+1/2} \mathcal{F} (\mathcal{G}^{+1/2})^\dagger$,²⁰ тогда преобразуя по собственным векторам координаты \mathbf{Q} , мы придём к желаемой диагональной форме:

$$\hat{H}_{\text{НО}} = \sum_{n=1}^{3N_n} \left(\frac{1}{2} \hat{P}_n^2 + \frac{\mu_n \omega_n^2}{2} Q_n^2 \right) .$$

В нашем же случае, случае декартовых координат МСК всё ещё банальнее. Матрица \mathcal{G} – диагональна:²¹

$$\mathcal{G} = \text{diag}(m_1^{-1}, m_1^{-1}, m_1^{-1}, m_2^{-1}, \dots, m_N^{-1}) ,$$

а значит её корень – это тоже диагональная матрица:

$$\mathcal{G}^{1/2} = \text{diag}(\sqrt{m_1}^{-1}, \sqrt{m_1}^{-1}, \sqrt{m_1}^{-1}, \sqrt{m_2}^{-1}, \dots, \sqrt{m_N}^{-1}) .$$

Поэтому вычисление матрицы $\mathcal{G}^{+1/2} \mathcal{F} (\mathcal{G}^{+1/2})^\dagger$ сводится к тому, что каждый элемент f_{ij} матрицы \mathcal{F} надо поделить на $\sqrt{m_i m_j}$. А это существенно дешевле в вычислительном плане, чем полноценное перемножение матриц размера $3N_n \times 3N_n$.

4.4. Пару слов о термодинамике колебательных степеней свободы

В качестве завершающего аккорда кратко разберём термодинамику колебаний в приближении гармонического осциллятора. Поскольку движения независимы, то статсумма для колебаний это $Z_{\text{vib,НО}} = \prod_{i=1}^{3N_n-6} Z_{\text{НО},i}$, где $Z_{\text{НО},i}$ – статсумма для i -го нормального колебания. Поэтому нам достаточно рассмотреть статсумму только для одного из колебаний.

Итак, уровни энергии 1D гармонического осциллятора имеют вид $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, поэтому статсумма для выбранной моды будет:

²⁰Собственно, название “GF-метод” и происходит от того, что рецепт простой: диагонализировать $\mathcal{G}^{+1/2} \mathcal{F} (\mathcal{G}^{+1/2})^\dagger$ и дело сделано.

²¹Не забываем, что она идёт блоками 3×3 , отвечающим разным ядрам.

$$Z_{\text{HO}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\overbrace{\hbar\omega(n+1/2)}^{E_n}}{k_{\text{B}}T}\right) = \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar\omega n}{k_{\text{B}}T}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \underbrace{\left(\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right)\right)}_{q < 0}^n.$$

А то, что стоит в сумме – это тупо сумма бесконечно убывающей геометрической прогрессии $b_m = b_1 \overbrace{q^m}^n - 1$, где $b_1 = 1$. А эта формула известна со школы: $S_n = \sum_{n=0}^{\infty} b_n = \frac{b_1}{1-q}$, что в нашем случае превращается в

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right)\right)^n = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right)},$$

и в результате

$$Z_{\text{HO}} = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right)}.$$

Ну а тут можно посчитать всякую нужную ерунду, типа внутренней энергии:²²

$$U_{\text{HO}} = k_{\text{B}}T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{HO}}}{\partial T}\right)_V = \hbar\omega \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1} + \frac{1}{2}\right).$$

В общем, простота и счастье! На этом пожалуй и закончим с колебаниями в молекулах. 😊

4.5. Литература к главе

- Е. Вильсон, Дж. Дешиус, and П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960,
- С. Сивин. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971,

²²Величину $\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T}\right) - 1}$ иногда обозначают как $\langle n \rangle$, т.е. по своему смыслу – это матожидание для n для заданной температуры T .

- М.Г. Иванов. Как понимать квантовую механику. Ижевск: “Регулярная и хаотическая динамика”, 2015,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423.
- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004,
- В.И. Барановский. Квантовая Механика и Квантовая Химия. М.: “Академия”, 2008,
- Л.В. Вилков and Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа, 1987,
- М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал, 2001,
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989.

Глава 5

Поправки к модели жёсткий ротатор – гармонический осциллятор

5.1. Общая идея поправок

По сути, задача их сводилась к анализу кривой относительного познания в области её асимптотического приближения к абсолютной истине.

В главах 2, 3 и 4 мы построили модель молекулы “жёсткий ротатор – гармонический осциллятор” (RR-НО)¹ в приближении Борна – Оппенгеймера. Это то, что является Стандартной Моделью Молекулы во всей теоретической химии, оно даёт удовлетворительное описание всего происходящего в молекулярных системах в общих словах + предоставляет весьма недурные численные оценки свойств молекул, достаточные для интерпретаций кучи экспериментальных данных (термохимия, микроволновая/инфракрасная/видимая/ультрафиолетовая спектроскопия и т.д.). Но, если присматриваться к сравнению эксперимента и теории более детально, то обнаружатся множество деталей, которые в парадигме RR-НО остаются необъяснимыми. Поэтому логичным шагом стало бы улучшение этой стандартной модели молекулы.

Чтобы понять какие поправки можно добавить к этому приближению, мы должны ещё раз в явном виде указать, какие упрощения задачи мы сделали, чтобы знать где надо латать концептуальные дыры. Мы не будем говорить о

¹От rigid rotor – harmonic oscillator.

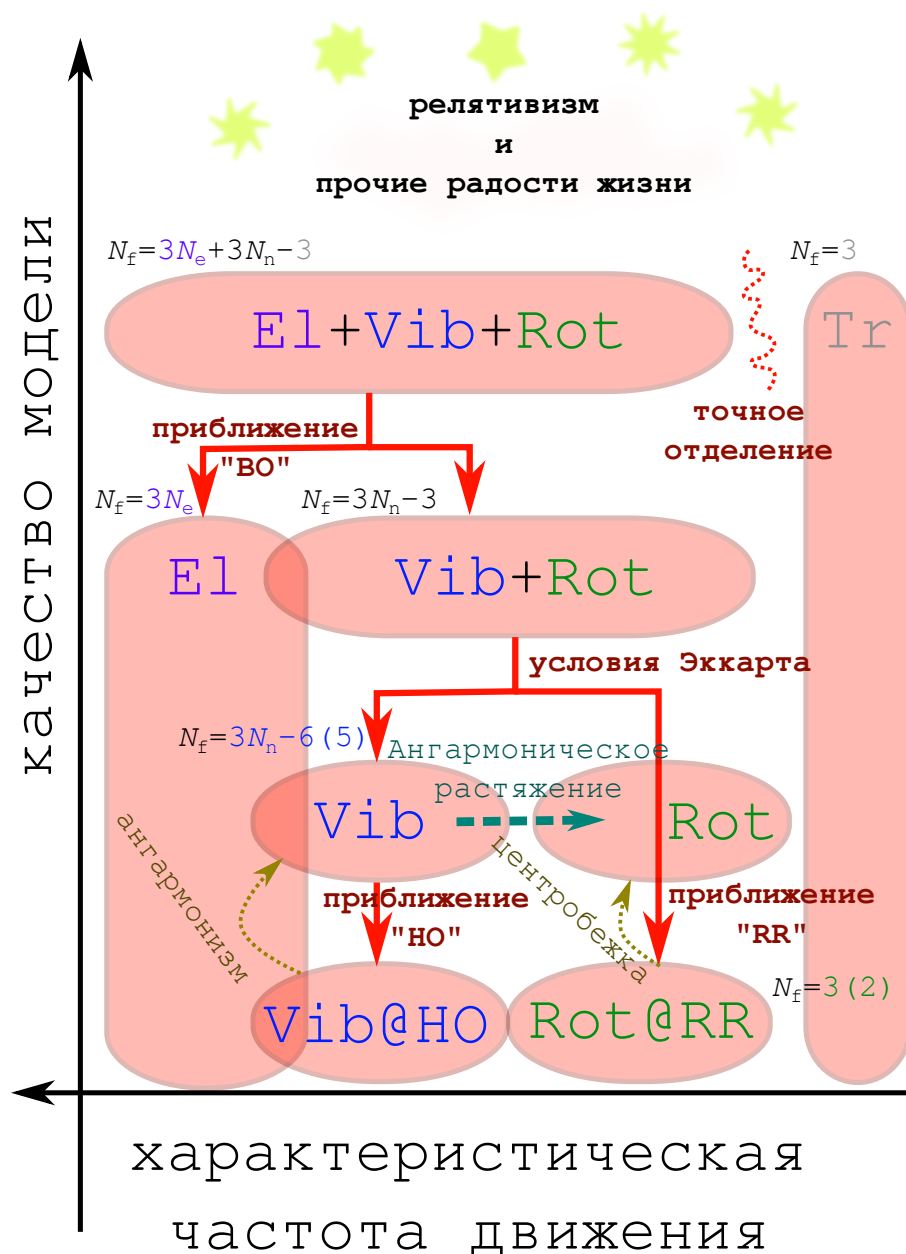


Рис. 5.1 Схема вывода модели жёсткий ротатор (RR) – гармонический осциллятор (НО). В приближении Борна-Оппенгеймера (ВО). “El” обозначает электронные движения, “Vib” – колебательные движения атомов, “Rot” – вращение молекулы целиком, “Tr” – поступательное движение всей молекулы (отделено точно). N_f обозначает количество степеней свободы для выбранного набора движений. “Центробежка” является сокращением для центробежного растяжения.

достаточно специфичных упрощениях задачи, о которых даже не упоминали: учёт спина электронов и ядер, орбитального момента электронов, возможных релятивистских поправок для движения электронов и т.д., т.к. большая часть этих вещей далеки от black-box состояния на данный момент, и поэтому требуют существенных теоретических навыков при работе с ними. Вместо этого

сосредоточимся на явных упрощениях, которые мы сделали в наших рассуждениях, ведь для их численного исправления ~~много мозгов не надо~~ можно воспользоваться готовыми программными пакетами.

Схема построения модели RR-НО дана на рисунке 5.1. Кратенько пробежимся по ней.

1. Трансляционное движение всей молекулы отделяется точно, так что о трёх степенях свободы поступательного движения центра масс мы сразу забываем: нам оно даёт лишь аддитивную добавку к термодинамическим функциям идеального газа.
2. Оставшиеся $3N_e + 3N_n - 3$ степеней свободы (N_f) для движений электронов (N_n – число ядер, N_e – число электронов), колебаний ядер и вращения ядер + электронов вокруг общего центра масс мы разбиваем на $3N_e$ электронных степеней свободы и $3N_n - 3$ ядерных степеней свободы при помощи приближения Борна – Оппенгеймера (ВО). Решение электронного уравнения даёт нам ППЭ для ядер, а ядра дают гамильтониан для решения электронного уравнения.
3. Чтобы разделить вращение и колебания мы используем приближение полужёсткой молекулы, в котором предполагается, что ядра сдвигаются от положения равновесия² в результате колебаний с амплитудой хотя бы на порядок меньше, чем любое из расстояний между атомами. Данное предположение позволяет ввести МСК, в которой остались только колебания атомов в количестве $3N_n - 6(5)$, а вращательное с $N_f = 3(2)$ движение оказывается переходом из ЛСК в МСК (числа в скобках – для линейных молекул). При этом вращение получает явную модель жёсткого ротатора (RR), в которой ядра фиксированы в равновесной конфигурации, и вся эта молекула, как твёрдое тело вращается вокруг своего центра масс.
4. Последним шагом является разложение ППЭ в ряд Тейлора до вторых производных, вследствие чего все оставшиеся $3N_n - 6(5)$ степеней свободы разделяются на независимые нормальные колебания, каждое из которых – это просто гармонический осциллятор (НО).

Вот этой моделью “жёсткий ротатор – гармонический осциллятор в приближении Борна – Оппенгеймера”, или “RR-НО@ВО” можно легко и не включая мозг автоматически посчитать практически любые свойства молекул.

²От минимума ППЭ.

Намёк на те поправки, которые нужны, уже содержится в словосочетании “жёсткий ротатор – гармонический осциллятор”.

- Начнём с последнего. Если мы приняли приближение, что осциллятор гармонический, то надо учесть, что на самом деле осциллятор не такой, т.е. не гармонический, или, как это принято называть, **ангармонический**. По-сути, как только мы заменяем потенциал с гармонического на любой другой, то мы тут же получаем ангармоническую задачу, где у нас будут другие колебательные уровни. В случае если новая, ангармоническая, аппроксимация потенциала лучше, чем в гармоническом приближении, мы автоматически получим улучшенное решение (см. схему 5.1).
- Теперь о вращении. Если приближение состоит в том, что волчок жёсткий, то надо учесть его нежёсткость, и она будет состоять из двух компонент.
 - Все же когда-нибудь вращались на карусели? Помните, как при увеличении скорости, некая сила (центробежная) старается Вас скинуть с неё? Вот такая же сила будет действовать и на атомы: чем быстрее вращается молекула, тем сильнее молекула будет “растягиваться” в разные стороны относительно центра масс. Это т.н. центробежное растяжение молекулы.
 - Другое приближение состояло в том, что молекула находится в равновесной геометрии, соответствующей минимуму ППЭ. Но на самом деле атомы колеблются, и, поскольку колебания происходят на порядки быстрее вращения молекулы, то при вращении мы будем работать с некоторой колебательно-усреднённой структурой. Вот её то и надо учесть. К сожалению, средняя геометрия в гармоническом приближении совпадает с равновесной. Поэтому этот эффект будет появляться только при (правильном) учёте ангармонизма.

Как можно увидеть на схеме 5.1 “золотые” стрелки поправок идут только в двух вариантах.

- Снизу вверх, т.е. косяки внутри модели исправляем в соответствии с иерархией приближений, что логично.
- Слева направо, т.е. мы учитываем влияние колебания на вращения. но не видим аналогичных поправок на вращение в колебательной части. Иными словами мы не ожидаем, что более низко энергетическое движение

сколько-нибудь заметно будет влиять на более высокоэнергетическое. И на самом деле это достаточно логично: хорошей иллюстрацией является басня Крылова “Слон и Моська”, где слон у нас – это колебания, а Моська – это вращения.³ Вторые могут долго пытаться повлиять на движения с большей энергией, но всё это влияние затеряется в прочих эффектах и погрешностях вычислений/измерений. И это общее правило: нефиг пытаться всё-всё-всё учесть, надо концентрироваться на самом основном и там, где будет более заметный эффект.

Перейдём к рассмотрению поправок.

5.2. Поправки к приближению гармонического осциллятора

5.2.1. Осциллятор Морзе

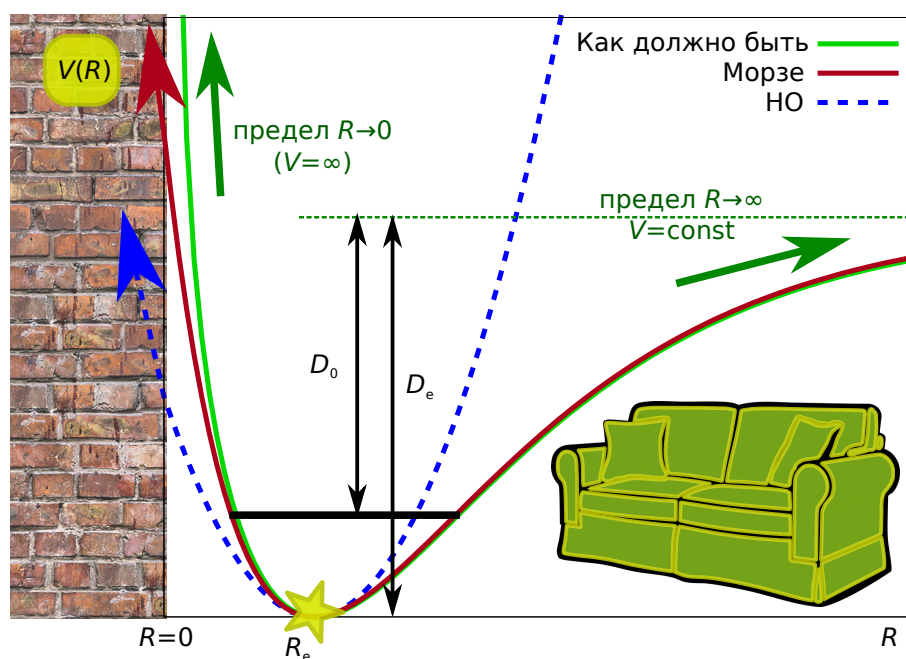


Рис. 5.2 Схема ППЭ двухатомной молекулы и её аппроксимации кривой Морзе и гармоническим потенциалом (НО).

³Аналогия тут немного обращённая, т.к. в квантовой механике при прочих равных большую энергию будут иметь более легкие частицы, т.к. они будут более “квантовыми”. Поэтому мы тут массу будем отождествлять с частотой по формуле из гармонического приближения: $\nu = \sqrt{f/m}$.

Самый простой способ выйти за пределы приближения гармонического осциллятора – это отказаться от него вообще. К сожалению, более-менее адекватно и с концами это возможно сделать только для двухатомных молекул. По-сути, единственно возможной (и поэтому единственно разумной) координатой одномерной ППЭ у таких молекул является межатомное расстояние, назовём его R (при этом минимуму ППЭ отвечает равновесное расстояние R_e). Чтобы понять, какая же масса у этого движения, рассмотрим движение каждого из атомов вдоль оси, на которой они оба валяются. Обозначим координату первого как a_1 , а второго a_2 . Требованием к ЛСК и МСК является то, что центр масс у нас неподвижен, и находится в центре МСК, а значит $m_1 a_1 + m_2 a_2 = 0$, и (как было отмечено выше в 3.3.3.) $a_1 = R \frac{m_2}{m_1 + m_2}$ и $a_2 = -R \frac{m_1}{m_1 + m_2}$. Тогда, учитывая, что центр масс у нас зафиксирован в 0 наложенным условием соотношения на a , получается, что вся кинетическая энергия движения вдоль – это кинетическая энергия колебания и она равна (в классическом случае):

$$T_{a,1} + T_{a,2} = \frac{m_1 \dot{a}_1^2}{2} + \frac{m_2 \dot{a}_2^2}{2} = \frac{1}{2} \overbrace{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}}^{\mu} \dot{R}^2 ,$$

т.е. приведённая масса для колебания – это действительно⁴ приведённая масса двухатомной молекулы $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

Гармонический потенциал при этом у нас естественно становится $V(R) = \frac{\mu \omega_e^2}{2} (R - R_e)^2$, где ω_e – частота гармонического колебания. Но, очевидно, что в случае двухатомных молекул этот потенциал даже отдалённо не похож, на то, как должна выглядеть настоящая ППЭ: у неё должен быть один минимум и две асимптоты (см. рис 5.2):

- при $R \rightarrow +\infty$ ППЭ должна стремиться к некой постоянной величине, поскольку на бесконечном удалении атомы не взаимодействуют друг с другом,
- при $R \rightarrow 0$ в игру вступает кулоновское отталкивание ядер (электроны вытесняются из межъядерной области, поэтому химической связи приходит кирдык), поэтому $V \rightarrow +\infty$.

Самой приличной аналитической кривой для аппроксимации ППЭ, для которой существует известное аналитическое решение уравнения Шрёдингера

⁴Конечно, мы тут всё перевернули с ног на голову, т.к. именно это определение и является источником названия в общем случае.

ра, является потенциал Морзе, даваемый выражением:

$$D_e (1 - \exp(-\beta(R - R_e)))^2 ,$$

где D_e является равновесной энергией диссоциации (количеством энергии, которую надо затратить, чтобы развалить не двигающуюся молекулу в точке минимума). Иногда вместо D_e используют D_0 – энергию диссоциации с нулевого колебательного уровня (см. рис 5.2). Потенциал Морзе действительно напоминает желаемую кривую (см. рис 5.2), но с одной разницей: при $R = 0$ нет никакой асимптоты, это выражение пробивает $R = 0$ и уходит в запрещённую область. К счастью, обычно энергия достигает достаточно больших значений почти сразу при $R < R_e$ и это расхождение не очень влияет на получаемый результат.

Решение задачи с этим потенциалом – достаточно муторная затея, зато получающиеся уровни имеют очень простое выражение:

$$E_n = \hbar \left(\omega_e \left(n + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right) ,$$

где $n = 0, 1, 2, \dots, N_{\max}$. В яме до диссоциации молекулы влезает ограниченное число уровней $N_{\max} + 1$, или вообще может не влезать ни одного. Как видно, выражение представляет из себя уровни гармонического осциллятора, модифицированные некой поправкой $\omega_e x_e (n + \frac{1}{2})^2$, неделимый множитель $\omega_e x_e$ из которой называют константой ангармоничности. Связаны эти параметры с параметрами потенциала как $\beta^2 = \frac{\mu \omega_e^2}{2D_e}$ и $\omega_e x_e = \frac{\hbar \omega_e^2}{4D_e}$.

Вот таким хитрым-нехитрым способом удаётся получить более адекватную оценку уровней энергии для двухатомных молекул. Для многоатомных так просто всё исправить, к сожалению, не получается...

5.2.2. Модель колебательной теории возмущений второго порядка (VPT2)

Для получения модели гармонического осциллятора мы использовали “обрубание” разложение ППЭ в ряд Тейлора на втором порядке (см. уравнение 4.1). И логичным шагом для получения ангармонической ППЭ является простой учёт хотя бы первых отброшенных членов, что в 1D соответствует:

$$V(Q) = \text{const}(q) + 0 + \underbrace{\frac{\mu \omega^2}{2}}_{V_2} Q^2 + \underbrace{\frac{V_3}{6}}_{\hat{W}_3} Q^3 + \underbrace{\frac{V_4}{24}}_{\hat{W}_4} Q^4 + \dots ,$$

где $V_n = \frac{d^n V}{dQ^n}(Q=0)$. Соответственно, добавки к гармоническому потенциалу $\frac{\mu\omega^2}{w}Q^2$ имеют свои особые названия:

- третий порядок (\hat{W}_3) называют кубическим полем,
- четвёртый порядок (\hat{W}_4) – кватричным полем.

Естественно, в многомерном случае коэффициенты этих полей собираются уже не в матрицы, а в другие, более сложные конструкции, которые можно назвать многомерными матрицами.⁵ Так как же тут поступать, что заново задачу решать?

Нееет! Мы тут об одном из приближённых методов квантмеха: о теории возмущений. Если мы решили одну задачу, а она чуть-чуть потом поменялась (а мы полагаем, что \hat{W}_3 и \hat{W}_4 , а уж тем более следующие термы разложения, малы по сравнению с гармоническим потенциалом), то можно построить серию поправок, позволяющих уточнить первоначальное решение. Значит наш колебательный гамильтониан мы представляем в вид:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \hat{H}_{\text{HO}} + \hat{W}_3 + \hat{W}_4 ,$$

где потенциал для гармонического осциллятора \hat{H}_{HO} – невозмущённый гамильтониан изначальной задачи, а \hat{W}_3 и \hat{W}_4 – ангармонические возмущения потенциала. Заметим, что эта форма записи не накладывает никаких ограничений на размерность.

В теории возмущений основными фигурантами расчётов являются интегралы вида $\langle \mathbf{n} | \hat{W} | \mathbf{n} \rangle$, где $|\mathbf{n}\rangle = |n_1 n_2 \dots n_{3N-6(5)}\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle \dots |n_{3N-6(5)}\rangle$ – выбранное состояние гармонического осциллятора ($|n_i\rangle$ – обозначает состояние для i -го нормального колебания). В случае кубических и кватричных полей \hat{W}_3 и \hat{W}_4 нам предстоит считать много интегралов вида $\langle n_i | Q_i^k | n'_i \rangle$. Можно конечно считать эти интегралы численно (или аналитически) исходя из выражений для волновых функций, но это как-то не красиво.

А вот если вспомнить, что набор $|n\rangle$ для каждого одномерного осциллятора у нас ортонормированный ($\langle n | m \rangle = \delta_{nm}$), и что мы можем выразить Q через операторы повышения-понижения \hat{a}_{\pm} :

$$\hat{Q} = \sqrt{\frac{2\hbar}{\mu\omega}} \left(\frac{\hat{a}_+ + \hat{a}_-}{2} \right) ,$$

⁵Или тензорами, но тут уже тонкий лёд, поскольку тензор в математике – достаточно точная конструкция.

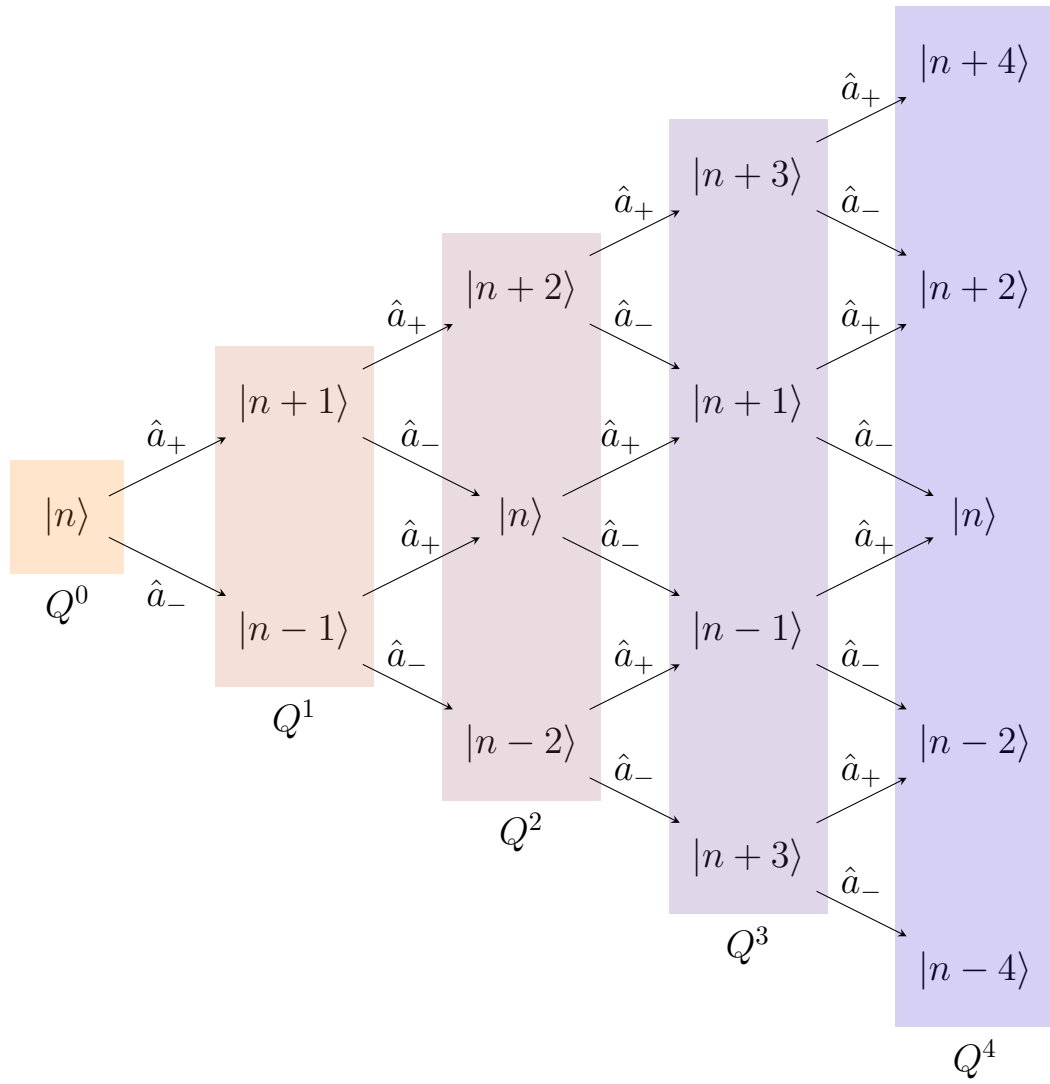


Рис. 5.3 Схема действия оператора \hat{Q}^k ($\hat{Q}^k|n\rangle$) для $k = 0, 1, 2, 3, 4$.

то эта процедура становится более простой и весёлой.

Не выполняя вычислений мы можем легко показать когда у нас будут ненулевые интегралы, а когда будут нулевые, ведь

$$\sqrt{\frac{\mu\omega}{2\hbar}}\hat{Q}|n\rangle = (\hat{a}_+ + \hat{a}_-)|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle + \sqrt{n}|n-1\rangle.$$

На основе этого выражения можно составить диаграмму получения ненулевых интегралов (см. рис. 5.3), и попробовать применить её к первой поправке к энергии по теории возмущений: $E_n^{(1)} = \langle n|\hat{W}|n\rangle$.

Если мы возьмём \hat{W}_3 , состоящий из слагаемых вида $\frac{1}{6}f_{ijk}^{(3)}Q_iQ_jQ_k$, где $f_{ijk}^{(3)} = \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k}$, то как бы мы не крутились, интеграл $\langle \mathbf{n}|Q_iQ_jQ_k|\mathbf{n}\rangle = \langle n_i|Q_i|n_i\rangle \cdot \langle n_j|Q_j|n_j\rangle \langle n_k|Q_k|n_k\rangle$ всегда будет равен нулю, т.к. \hat{Q} переводит состояние $|n\rangle$

в $|n \pm 1\rangle$, а значит кубическое поле не даёт поправок к энергии в первом порядке теории возмущений, и проявляет себя только во втором.⁶

А вот с квартичными полями такой ерунды не происходит, но из всех возможных слагаемых \hat{W}_4 вида $\frac{1}{24}f_{ijkl}^{(4)}Q_iQ_jQ_kQ_l$ ($f_{ijkl}^{(4)} = \frac{\partial^4 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \partial Q_l}$) ненулевой вклад по схеме 5.3 в интеграл $\langle \mathbf{n} | \hat{W}_4 | \mathbf{n} \rangle$ дают только $f_{iijj}^{(4)}Q_i^2Q_j^2$ и $f_{iiii}^{(4)}Q_i^4$. Эти штуки по форме похожи на гармоническое поле, могут быть собраны в матрицу, и поэтому носят название “полудиагональное квартичное поле”.⁷

Вопрос: надо ли учитывать кубическое поле, если в 1-м порядке участвует только “полудиагональное квартичное поле”, стоимость расчёта которого сопоставима с расчётом гармонического поля? Надо. Дело в том, что если потенциал “хороший”, то кубическое поле по величине больше квартичного (у них даже множители $1/6$ vs. $1/24$), а значит второй порядок теории возмущений с \hat{W}_3 будет примерно того же порядка величины, что и первый с полудиагональной частью \hat{W}_4 . И когда мы соберём всё воедино, то получим то, что называется модель VPT2 (т.е. “vibrational perturbation theory of 2nd order”, или колебательная теория возмущений второго порядка [Barone et al. \[2014\]](#)). Лимитирующая стадия её расчёта – это кубическое поле.⁸

Конечно, теория не стоит на месте, и, стырив некоторые представления из электронной задачи, на основе модели гармонического осциллятора лепят и более продвинутые модели, типа VSCF (vibrational self-consistent field, колебательного самосогласованного поля [Roy and Gerber \[2013\]](#)), VCI (vibrational configuration interaction колебательного конфигурационного взаимодействия [Mielke et al. \[2013\]](#), [Tucker et al. \[1988\]](#)) и VCC (vibrational coupled clusters, колебательных связанных кластеров [Christiansen \[2004\]](#)). Но подобные штуки концептуально аналогичны VPT2, который является простейшим примером того, как можно выйти (за дорогую цену расчёта кубического поля) за пределы модели гармонического осциллятора.

5.2.3. Резонансы.

Если посмотреть на выражения для коэффициентов к базисным функциям в первом порядке теории возмущений, или поправок второго порядка к энергии, то у нас там обнаруживается знаменатель вида $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$, где $E^{(0)}$ – энергия невозмущённого состояния. А вот теперь представим, что в при-

⁶При этом вклад в волновые функции проявляется уже в первом порядке, и этим мы потом будем пользоваться.

⁷Т.к. эти элементы идут по “диагоналям” четырёхмерной матрицы.

⁸Фууф, а то расчёт полного квартичного поля даже для малых молекул – это затратная операция

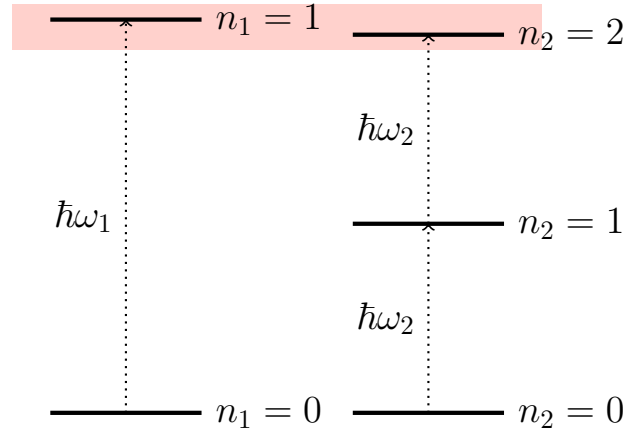


Рис. 5.4 Иллюстрация простейшего случая резонанса Ферми.

ближении гармонического осциллятора два уровня ($|a\rangle$ и $|b\rangle$) у нас случайно оказались очень близки по энергиям ($E_a \approx E_b$), или ещё хуже, равны (см. рис. 5.4). В этом случае при расчёте исправленных энергий к этим уровням у нас возникнет огромная (или даже бесконечная) поправка в теории возмущений, которая накроет модель VPT2 медным тазом!

Но не всё так страшно, достаточно вспомнить, что существует и теория возмущений для вырожденных состояний. По-сути, это просто

- выделение подзадачи, где невозмущённые уровни через оператор \hat{W} возмущения чересчур сильно влияют друг на друга,
- применение вариационного метода, для решения уравнения Шрёдингера в базисе наших (квази)вырожденных состояний: $|\rangle = c_a|a\rangle + c_b|b\rangle$, $\hat{W}|\rangle = \epsilon|\rangle$, где $|\rangle$ – новые состояния, а ϵ – поправка к энергиям $E_a \approx E_b$.

Перейдём к конкретике: представим себе ситуацию, что у нас есть два нормальных колебания в молекуле с частотами ω_1 и ω_2 , причём $\omega_1 \approx 2\omega_2$ (см. рис. 5.4). Тогда, зафиксировав все остальные квантовые числа и забыв о них, у нас оказываются 2 состояния $|n_1 n_2\rangle = |n_1\rangle|n_2\rangle$ (где n_1 – номер уровня первого гармонического осциллятора, а n_2 – второго, порядок мод в факторизованном виде фиксирован) с почти одинаковыми энергиями:

- $|10\rangle = |1\rangle|0\rangle$ с энергией $\frac{3\hbar\omega_1}{2} + \frac{\hbar\omega_2}{2}$,
- и $|02\rangle = |0\rangle|2\rangle$ с энергией $\frac{\hbar\omega_1}{2} + \frac{5\hbar\omega_2}{2}$.

В гармоническом приближении эти уровни никак не взаимодействуют, но(!) стоит нам включить ангармонические поправки к ППЭ, то тут же из числа разных слагаемых \hat{W}_3 и \hat{W}_4 вылезает один⁹ неприятный член: $f_{122}Q_1Q_2^2$. Очевидно, что интегралы

$$\langle 02|f_{122}Q_1Q_2^2|10\rangle = \langle 10|f_{122}Q_1Q_2^2|02\rangle = f_{122} \cdot \langle 0|Q_1|1\rangle \cdot \langle 0|Q_2^2|2\rangle = \alpha$$

у нас могут быть ненулевыми (см. рис. 5.3),¹⁰ а интегралы $\langle 02|f_{122}q_1q_2^2|02\rangle = \langle 10|f_{122}q_1q_2^2|10\rangle = 0$, т.к. $\langle n_1|q_1|n_1\rangle = 0$. В итоге, согласно вырожденной теории возмущений, итоговые состояния у нас представляются в виде $|?\rangle = c_{10}|10\rangle + c_{02}|02\rangle$, и чтобы найти новые уровни нужно решить задачу на собственные значения $\mathcal{W}\mathbf{c} = \epsilon\mathcal{E}\mathbf{c}$:

$$\overbrace{\begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix}}^{\mathcal{W}} \overbrace{\begin{pmatrix} c_{10} \\ c_{02} \end{pmatrix}}^{\mathbf{c}} = \epsilon\mathcal{E}\mathbf{c} .$$

Ну а найти энергии тут до безобразия просто, т.к. характеристическое уравнение – это

$$\det \begin{pmatrix} \epsilon & \alpha \\ \alpha & \epsilon \end{pmatrix} = \epsilon^2 - \alpha^2 = 0 ,$$

следовательно сдвиги невозмущённых уровней энергии – это $\epsilon = \pm\alpha$. В итоге частоты колебательных возбуждений $\nu_{|00\rangle \rightarrow |10\rangle} = (E_{|10\rangle} - E_{|00\rangle})/\hbar$ и $\nu_{|00\rangle \rightarrow |02\rangle} = (E_{|02\rangle} - E_{|00\rangle})/\hbar$ из-за сильного взаимодействия между ними (похоже на резонанс) чуть-чуть расползаются друг от друга. При этом получившиеся состояния оказываются суперпозицией изначальных уровней, поэтому, например, если одна из частот была видима в спектре, а другая – нет, то из-за “смешивания” интенсивность видимой уменьшается, а невидимой – увеличивается.¹¹ Подобный эффект был объяснён Энрико Ферми, в честь чего подобное взаимодействие уровней гармонического осциллятора носит название резонанса Ферми. Существуют и более сложные резонансы, но даже из этой простейшей модели видно, что резонансы требуют существенного усложнения вычислительной модели.

⁹Или, точнее, несколько его вариаций из-за того, что $f_{122} = f_{221} = f_{212}$, но по-сути это одно и то же слагаемое. Кубические силовые постоянные – это производные, и они были введены в предыдущем параграфе.

¹⁰Для этого нужно, чтобы f_{122} был ненулевым по требованиям симметрии.

¹¹Речь идёт об уменьшении/увеличении интенсивностей ведётся в контексте повышения качества модели, т.к. в реальности молекула ангармоническая изначально.

5.3. Поправки к приближению жёсткого ротатора

5.3.1. Общий принцип учёта нежёсткости

Поправки в случае произвольной молекулы большие, страшные и тяжело выводятся. Поэтому и в данном случае мы разберём учёт нежёсткости молекулы на примере двухатомной молекулы.

Из раздела 3.3.3. мы помним вращательный гамильтониан для двухатомной молекулы в приближении жёсткого волчка имеет вид

$$\hat{H}_{\text{rot}} = B \overbrace{(\hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2)}^{J^2} = BJ^2, \quad (5.1)$$

где вращательная постоянная $B \propto \frac{1}{I}$, а момент инерции для двухатомной молекулы $I = \mu R^2$, где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ – приведённая масса, а R – расстояние между атомами в молекуле. В нашем конкретном случае модели жёсткого ротатора (RR) $R = R_e$, равновесному расстоянию между атомами. Вращательная постоянная при таком расстоянии $B \propto R_e^{-2}$ также носит обозначение $B = B_e$ и обозначает т.н. равновесную вращательную постоянную.

И именно предположение $R = R_e = \text{const}$ является не очень хорошим: при вращении размер молекулы может изменяться. Предположим, что увеличение размера молекулы из-за её нежёсткости невелико и $R \approx R_e$ любой момент времени. А значит мы можем считать, в выражении $R = R_e + \delta R = R_e \left(1 + \frac{\delta R}{R_e}\right)$, увеличение длины связи δR – некая малая величина в сравнении с R_e , а следовательно $\frac{\delta R}{R_e} \ll 1$.

Для вращательной постоянной (и, следовательно гамильтониана) это будет означать, что:¹²

$$B(R) \propto \frac{1}{\mu R^2} = \frac{1}{\mu R_e^2 \left(1 + \frac{\delta R}{R_e}\right)^2} \approx \frac{1}{\mu R_e^2} \left(1 - 2\frac{\delta R}{R_e}\right) \propto B_e \left(1 - 2\frac{\delta R}{R_e}\right). \quad (5.2)$$

И вот этой мультипликативной поправкой $\left(1 - 2\frac{\delta R}{R_e}\right)$ мы и будем заниматься.

¹²При использовании известной формулы $(1+x)^n \approx 1 + nx + \dots$ при $x \ll 1$, что в этом случае даёт $(1+x)^{-2} \approx 1 - 2x + \dots$

5.3.2. Центробежное растяжение

Первая поправка, которую мы рассмотрим, связана с центробежной силой, той самой не-фундаментальной силой, появляющейся из-за перехода в неинерциальную систему отсчёта (в нашем случае МСК).

Иллюстрация поправки силы очень простая: представим себе карусель, где сидения подвешены на цепочках к крутящейся твёрдой конструкции (см. рис. 5.5). При вращении на каждое сидение будет действовать центробежная сила, отклоняющая его как можно дальше от центра, а противодействовать ей будет гравитация, тянущая сидение обратно к земле. Точно также и молекула: атомы будут разносить от оси вращения, но ППЭ будет этому препятствовать в силу своих возможностей.



Рис. 5.5 Карусель, карусель, кто успел – тот присел... Иллюстрация изменения размера нежёсткой структуры в результате вращения. Взято из <https://www.hipporx.com/en/carousel-swings-amusement-fun-park-activity-ride-241469>.

Начнём со школьного классического рассмотрения. Одной из форм выражений для центробежной силы является $F_{\text{cent}} = \mu \dot{\varphi}^2 R$, где μ – масса частицы, вращающейся вокруг некоторой оси с угловой скоростью¹³ $\dot{\varphi}$ на расстоянии R от оси. Последняя связана с различными моментами импульса по формулам $\dot{\varphi} = L/I = \hbar J/I$.

¹³Обычно угловая скорость обозначается как ω , но к сожалению циклическая частота колебания, которая нам тут тоже потребуется, имеет ровно то же обозначение. Поэтому для первой из них мы используем в этом разделе немного другой символ: $\omega \rightarrow \dot{\varphi}$.

Но если кроме центробежной силы ничего другого не было бы, то молекула развалилась при быстром вращении, точно также как дети, которые не пристегнулись на карусели, улетают с неё в забор. Значит должна быть противодействующая сила, не позволяющая расстоянию сильно увеличиваться. Очевидный кандидат для этого – ППЭ молекулы (иными словами химическая связь), которая в гармоническом приближении по закону Гука даёт силу $F_{\text{HO}} = -f\delta R = -\mu\omega^2\delta R$, где ω – циклическая частота колебания.

Очевидно, что в стационарном состоянии растягивающая и стягивающая силы должны уравниваться по модулю, т.е.:

$$\mu\dot{\phi}^2 R = |F_{\text{cent}}| = |F_{\text{HO}}| = \mu\omega^2\delta R .$$

Далее мы:

- сокращаем обе части на μ ,
- переходим к $J = I\dot{\phi}/\hbar \approx I_e\dot{\phi}/\hbar$ (где $I_e = \mu R_e^2$),
- замечаем, что в хорошем приближении должно выполняться $R \approx R_e$,

и получаем результат:

$$\hbar^2 \frac{J^2}{I_e^2} R_e = \omega^2 \delta R ,$$

что тут же преобразуется в:

$$\frac{\delta R}{R_e} \approx \hbar^2 \frac{J^2}{I_e^2 \omega^2} .$$

Поскольку характерное время растяжения соответствует характерному времени вращения, то нам придётся превратить всю эту штуку в оператор, заменив J^2 на \hat{J}^2 , в результате чего подстановкой в выражения 5.1 и 5.2 получаем новый вращательный гамильтониан с учётом центробежного искажения молекулы:

$$\hat{H}_{\text{rot}} \approx B_e \left(1 - 2 \overbrace{\hbar^2 \frac{\hat{J}^2}{I_e^2 \omega^2}}^{\frac{\delta R}{R_e}} \right) \hat{J}^2 = B_e J^2 - D \hat{J}^4 ,$$

где $D = \frac{2\hbar^2 B_e}{I_e^2 \omega^2}$ – это т.н. постоянная центробежного растяжения.¹⁴ Самое крутое, что наша система функций $|JM\rangle$ всё равно остаётся собственной да-

¹⁴В случае многоатомных молекул получится более сложная версия этого выражения, которая обычно представляется в одном из двух эквивалентных вариантов, которые зовутся ватсоновскими A-приведённым или S-приведённым гамильтонианами (или A(S)-ватсониянами).

же для этого модифицированного гамильтониана с собственными значениями $B_e J(J+1) - DJ^2(J+1)^2$.

Ну и чтобы понять порядок величины центробежных поправок, вычислим среднее значение δR для какого-нибудь из состояний $|JM\rangle$ по формуле

$$\langle JM|\delta R|JM\rangle = R_e \hbar^2 \frac{J(J+1)}{I_e^2 \omega^2} .$$

В качестве молекулы возьмём H_2 с:¹⁵

- частотой $\nu = \omega_e/(2\pi) = 4401 \text{ см}^{-1}$,
- приведённой массой $\mu \approx 0.5 \text{ а.е.м.}$,
- $R_e = 0.741 \text{ Å}$,
- $I_e = 0.28 \text{ а.е.м.} \cdot \text{Å}^2$ (соответственно $B_e = 60.85 \text{ см}^{-1} = 87.55 \text{ К}$).

В качестве значения J возьмём наиболее заселённый уровень при $T = 300 \text{ К}$. Вероятность найти молекулу в состоянии с конкретным J в соответствии с распределением Больцмана равна $p_J \propto (2J+1) \exp\left(-\frac{B_e J(J+1)}{k_B T}\right)$ (B при этом выражена в Джоулях). Найдя максимум по J для вероятности

$$p'_J \propto \left(2 - \frac{B_e}{k_B T} (2J+1)^2\right) \exp\left(-\frac{B_e J(J+1)}{k_B T}\right) = 0 ,$$

что даёт решение

$$J_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2k_B T}{B_e}} - 1 \right) .$$

Подстановка конкретных значений даёт

$$J_{\max} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{2 \cdot 300}{87.55}} - 1 \right) \approx 0.8 \approx 1 .$$

Подстановка $J = 1$ для $\langle JM|\delta R|JM\rangle$ нам даёт

$$\begin{aligned} R_e \hbar^2 \frac{J(J+1)}{I_e^2 \omega^2} &= \\ &= 0.741 [\text{Å}] \frac{(1.05 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 1 \cdot 2}{(0.28 \cdot 1.7 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-20})^2 (2\pi \cdot 4401 \cdot 3 \cdot 10^{10})^2} \approx \end{aligned}$$

¹⁵ Данные с NIST-овской CCCBDB <https://cccbdb.nist.gov/>.

$$\approx 0.0001 \text{ [\AA]} .$$

Иными словами, центробежное растяжение оказывается весьма малым значением по сравнению с длиной связи, но это всё ещё измеряемая величина, особенно для всех остальных молекул, которые являются более нежёсткими, чем водород.

5.3.3. Ангармоническое растяжение

Последней каплей поправок, которые мы рассмотрим, является искажение формы молекулы за счёт ангармонизма. Как мы уже отметили в уравнении 5.2, вращательная постоянная для двухатомной молекулы при учёте движений будет отличаться от своего равновесного значения. И чтобы это отклонение узнать, необходимо вычислить поправку на изменение длины связи δR . Частоты колебаний на порядки быстрее, чем характеристические частоты вращения всей молекулы, поэтому¹⁶ за один поворот молекула успеет совершить кучу колебаний, и мы можем поэтому считать, что вращается некая усреднённая по колебательным степеням свободы структура, а значит

$$B_n = \langle n | B(R) | n \rangle = B_e \left\langle n \left| 1 - 2 \frac{\delta R}{R_e} \right| n \right\rangle ,$$

где n – колебательное состояние, молекулы.

Беда в том, что если мы попробуем подставить в это выражение простейшую модель (гармонический осциллятор), то получим дырку от бублика, поскольку $\langle n | \delta R | n \rangle = 0$ (см. рис. 5.3). И это логично: у гармонического осциллятора что влево от R_e , что вправо – никакой разницы (ППЭ симметрична относительно минимума), поэтому среднее положение осциллятора тупо совпадает с R_e .

Но в реальности то это не так (см. рис. 5.2): в сторону $R < R_e$ у нас находится стенка кулоновского отталкивания ядер, а в противоположную ($R > R_e$) – мягкий диван диссоциационного предела. А молекула не дура, поэтому бóльшую часть времени она проведёт валяясь на мягком диване, а не долбясь в жёсткую стенку. Т.е. при учёте ангармонизма¹⁷ мы получим $\langle n | \delta R | n \rangle > 0$, и это означает, что $B_n < B_e$.¹⁸ Конкретные оценки делать не бу-

¹⁶По-сути применяя приближение Борна – Оппенгеймера, но к паре “вращение + колебание”.

¹⁷Если говорить в терминах \hat{W}_3 и \hat{W}_4 , то вклад будет давать \hat{W}_3 , поскольку \hat{W}_4 , как и гармонический потенциал, симметричен относительно точки минимума ППЭ.

¹⁸Причём это неравенство справедливо и для многоатомных молекул.

дем, но заметим, что при численных расчётах оказывается, что ангармонизм доминирует над центробежкой почти всегда.

На этом наше краткое знакомство с моделью RR–НО и её поправками можно считать завершённым.

5.4. Литература к главе

- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004,
- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал, 2001,
- Vincenzo Barone. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. The Journal of Chemical Physics, 122 (1):014108, 2005. doi: 10.1063/1.1824881. URL <https://doi.org/10.1063/1.1824881>.

Часть II

Неявное моделирование движений ядер в молекуле

Глава 6

Молекулярное моделирование

6.1. Сдвиг парадигмы: я знаю, что ничего не знаю

*I know you're not a liar
And I know you could set fire
This day
Go ahead and make me
look away*

*Стохастические Методы
Моделирования, будьте милостивы к
нам!*

Модели, которые были разобраны в предыдущих главах основывались на том, что исходя из каких-то предположений мы брали одну молекулу, после чего производили разделение степеней свободы молекулы, и каждый из получившихся видов движений моделировали одной из простейших физических моделей:

- свободная частица для поступательного движения,
- жёсткий ротатор для вращения молекулы как целого,
- гармонический осциллятор для каждой из колебательных мод.

А потом, чтобы улучшить описание системы, добавляли в явном виде поверх этой простой модели неучтённые эффекты.

А теперь представим, что у нас молекулярная система состоит не из одной молекулы, а, скажем, из сотни, и они друг о дружку бьются, между ними происходят реакции. Или, например, что наша молекула настолько огромная и нежесткая (например, какой-нибудь фермент, или клеточная мембрана), что простая модель RR-НО становится неприменимой. Или у нас целая клетка, состоящая из кучи молекул, к каждой из которых модель RR-НО неприменима. Что же тогда нам делать?

В таких случаях приходится идти напролом, и искать какие-то методы, которые позволили бы смоделировать динамику молекулярной системы напрямую, без каких-то предположений о ней. Тут на помощь приходят т.н. статистические методы молекулярного моделирования. Их суть заключается в том, чтобы просто отслеживать движение атомов в молекуле, без всяких предположений. Конечно, в идеале нужно следить за молекулярной системой бесконечное время, но у нас такой возможности нет. Поэтому мы всегда будем довольствоваться только небольшими отрывками “молекулярного кино” из жизни нашей молекулярной системы.

Причём ни в случае модели RR-НО, ни в случае стохастических методов никогда нельзя со 100% вероятностью знать, корректно ли мы смоделировали систему. В первом случае из-за того, что мы только применяем модели, но при этом, находясь в их рамках мы не можем точно узнать, применимы ли они. А в случае стохастических методов неопределённость идёт из-за ограниченного времени моделирования: мы никогда не знаем, что смоделировали полностью репрезентативное поведение системы.

В случае молекулы нам необходимо было бы решать временное уравнение Шрёдингера для молекулы, учитывающее все ядерные степени свободы + внешнюю среду, но эта задача быстро (экспоненциально) становится неподъёмна для расчёта с увеличением числа атомов. Поэтому мы рассмотрим упрощённые модели описания ядерных движений, которыми можно пользоваться для систем практически неограниченного размера.

6.2. Три кита молекулярного моделирования

Большие системы обычно характеризуются с позиций термодинамики. Поэтому логично было бы описывать какие-то термодинамические системы (ансамбли). Ограничим себя изолированными системами, микроканоническими или NVE ансамблями, и замкнутыми равновесными системами при фиксиро-

ванной температуре каноническими NVT -ансамблями.¹ Обозначения NVE и NVT показывают, что именно должно быть фиксировано у такого ансамбля: N – число частиц, V – объём, E – суммарная энергия, T – температура.

Для подобных систем существуют два основных метода молекулярного моделирования их состояния при высоких температурах (т.е. порядка 300 К и выше):

- метод молекулярной динамики (МД),
- метод Монте-Карло (МК).

Первый – это отслеживание динамики системы во времени, а второй – интегрирование по фазовому пространству системы. Т.е. эти методы представляют собой две части эргодической гипотезы, утверждающей, что для наблюдаемой \mathcal{O}

$$\langle \mathcal{O} \rangle_t = \langle \mathcal{O} \rangle_\mu, \quad (6.1)$$

среднее значение наблюдаемой во времени равно среднему по фазовому μ -пространству. Существуют, конечно, и всякие гибридные методы, объединяющие оба данных подхода, но мы их тут касаться не будем.

Результатами обоих подходов моделирования являются некоторые распределения, откуда можно будет вытащить различные статистические параметры для некоторых видов интересующих нас наблюдаемых \mathcal{O} : средние значения $\langle \mathcal{O} \rangle$, дисперсии $\sqrt{\langle (\mathcal{O} - \langle \mathcal{O} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \mathcal{O}^2 \rangle - \langle \mathcal{O} \rangle^2}$ и т.д.

Если есть вычислительные методы, то они на чём-то должны основываться. И МК, и МД моделирование базируется на трёх принципах, назовём их тремя китами. Они представляют собой базовые предположения (хотелки) о молекулярных системах, с которыми нам хочется работать.

1. Первый принцип – это уже упоминавшаяся эргодическая гипотеза ($\langle \mathcal{O} \rangle_t = \langle \mathcal{O} \rangle_\mu$). Этот принцип является не определяющим фактором, а скорее признанием лени. Ведь принципиально мы можем посчитать и левый и правый интегралы, но настоящий учёный слугитель Науки ленив. Поэтому эргодическая гипотеза – это скорее указатель:

- ~~налево-нойдённ~~ воспользуешься левой стороной равенства 6.1, т.е. $\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \mathcal{O} \rangle_t$, будешь использовать метод МД,

¹Людей интересуют ещё и NPT -ансамбли, но я с подобным моделированием слишком слабо знаком, чтобы его затрагивать.

- ~~направо-пойдёшь~~ воспользуешься правой стороной равенства 6.1, т.е. $\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \mathcal{O} \rangle_\mu$, будешь использовать метод МК.

“Китом” же данное утверждение является только потому, что мы полагаем, что чем бы мы не пользовались, всё равно придём в одно и то же место: ~~в~~ к правильному ответу.

- Следующий принцип – это приближение Борна – Оппенгеймера. В нашей модели мы всегда будем полагать, что он работает, а значит наша модель имеет лагранжиан вида:

$$\mathcal{L} = \sum_{k=1}^{N_n} \frac{m_k \dot{\mathbf{r}}_k^2}{2} - V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) ,$$

где \mathbf{r}_k и $\dot{\mathbf{r}}_k$ – координата и скорость k -го ядра, N_n – число ядер в системе, а ППЭ $V = E_e$ – это электронная энергия основного электронного состояния. От данного предположения мы сможем и отказаться, но только в случае МД.

- Последнее, но не менее важное приближение, которое мы используем, это предположение, что наши ядра – классические частицы, которые двигаются по классическим законам. Для того, чтобы оценить, когда же это всё же работает, попробуем дать примерную оценку величины квантовых флуктуаций для ядра с массой m при температуре T , которыми мы пренебрежём, если посчитаем ядро классическим, а не квантовым. В качестве подобной оценки воспользуемся выражением длины волны де Бройля: $\lambda = \frac{h}{p}$. Естественно, раз у нас движение происходит при некоторой температуре, то надо бы дать какую-нибудь оценку на величину импульса p . Понятно, что импульсы для движения вдоль некоторой оси при температуре T распределены в соответствии с распределением Максвелла: $\rho(p) = \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) = \exp\left(-\frac{(p-\mu_p)^2}{2\sigma_p^2}\right)$, которое является распределением Гаусса с мат.ожиданием $\mu_p = \langle p \rangle = 0$ и дисперсией $\sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 = \langle p^2 \rangle = mk_B T$. Эту величину и возьмём в качестве оценки, т.е. $p_T \approx \sigma_p = \sqrt{mk_B T}$. Теперь подставляя это выражение в длину волны де Бройля получим:

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{mk_B T}} ,$$

что называется термической длиной волны де Бройля и характеризует

квантовую “размазанность” ядра при соответствующей температуре.² Сделаем для примера численную оценку λ_T , для самого квантового ядра (^1H , протона), и низшей установленной границы температур, $T = 25^\circ\text{C} \approx 300 \text{ [K]}$:

$$\lambda_{T=300\text{K}}(^1\text{H}) \approx \frac{\overbrace{6.6 \cdot 10^{-34} [\text{Дж} \cdot \text{с} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{сек}^2}]}^h}{\underbrace{1.0 [\text{а.е.м.}]}_{m(^1\text{H})} \cdot \underbrace{1.7 \cdot 10^{-27}}_{\text{а.е.м.} \rightarrow \text{кг}} \cdot \underbrace{1.4 \cdot 10^{-23} [\frac{\text{Дж}}{\text{К}}]}_{k_B} \cdot 300 [\text{K}]} = 2.5 \cdot 10^{-10} [\text{м}] = 2.5 [\text{\AA}] .$$

Строго говоря это нехило в молекулярных масштабах, она больше характеристических длин связей в молекулах ($\approx 1\text{--}2 \text{ \AA}$), но:

- это грубая оценка сверху, т.к. мы использовали модель свободной частицы, взяв длину волны де Бройля,
- полученная величина сама по-себе показывает, что чем дальше движается протон (скажем, в результате каких-то реакций), тем меньше квантовые эффекты будут сказываться на получаемых результатах,
- ну и, конечно, протон является самым “квантовым ядром” (на нём наиболее заметны квантовые эффекты), поэтому, например, когда мы перейдём всего лишь к углероду ^{12}C , то получим уменьшение этой оценки в $\sqrt{12} \approx 3.5$ раза, т.е. $\lambda_{T=300\text{K}}(^{12}\text{C}) \approx 0.7 \text{ \AA}$, что уже меньше характерных длин связей в молекулах, поэтому для более тяжёлых атомов квантовые эффекты быстро утонут в термических флуктуациях (станут меньше их по порядку величины).

Ещё одну оценку, но уже учитывающую возможность того, что наша система – это не обязательно свободные частицы, можно дать исходя из другой модели, гармонического осциллятора. Как мы помним, энергия между двумя ближайшими уровнями $|n\rangle$ и $|n+1\rangle$ гармонического осциллятора с частотой ω составляет $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$. Характерная же энергия

²На самом деле “термической длиной волны де Бройля” называется ещё куча других выражений, пропорциональных выведенному нами. Но поскольку получаемые “длины волн” имеют один и тот же порядок малости, то для оценки это большой роли не играет.

термических флуктуаций – это $\sigma_T \approx k_B T$. Эти термические флуктуации “размазывают” квантовые уровни, строго определённые в условиях нулевой температуры, смещая из туда-сюда по энергии с дисперсией σ_T . Поэтому, если эти размазанные уровни “перекроются”, то образуется не дискретный энергетический спектр, характерный для квантовой механики, а непрерывный, характерный для классической. Условие перекрывания, очевидно, $(E_{n+1} - \frac{\sigma_T}{2}) - (E_n + \frac{\sigma_T}{2}) = \underbrace{E_{n+1} - E_n}_{\hbar\omega} - \sigma_T = 0 \Rightarrow \hbar\omega \approx$

$k_B T$, т.е. если температура $T > \frac{\hbar\omega}{k_B} = T_D$, то гармонический осциллятор с частотой ω можно считать классическим. Пограничная эффективная температура T_D называется температурой Дебая.

Но и от приближения классичности мы тоже сможем отказаться и в МК, и в МД (ценой более дорогих вычислений...).

6.3. Теорема Гельмана – Фейнмана

Поскольку наша система представляет собой классические ядра, двигающиеся по единственной поверхности, то вероятно нам могут понадобиться силы $\mathbf{F} = -\nabla V$. Потенциал же для ядер в выбранном электронном состоянии в результате приближения Борна – Оппенгеймера получается из решения стационарного уравнения Шрёдингера $\hat{H}\Phi = E\Phi$, и это достаточно вычислительно затратная часть задачи. Значит, если нам вдруг понадобятся силы для N_n атомной молекулы, то чтобы применить самую убогую формулу для производных

$$\frac{dV}{dx}(x) \approx \frac{V(x + \Delta x) - V(x)}{\Delta x}$$

нам нужно будет решить уравнение Шрёдингера в точке, где мы находимся + в $3N_n$ смещённых точках. Это означает существенный рост вычислительных затрат с ростом молекулярной системы, значит производить симуляции больших систем представляется невозможным?

Нет, к счастью существует одна теорема, которая позволяет считать производные с меньшими вычислительными затратами: теорема Гельмана – Фейнмана. Немного истории. Называется это утверждение в честь Ганса Гельмана, уехавшего из нацистской Германии в СССР, в соответствии со своими коммунистическими убеждениями. К сожалению, он был расстрелян во времена Большого Террора (в 1938-м году) в возрасте 34-х лет. Но он успел написать первый в мире учебник по квантовой химии, где и была эта теорема. **Гельман**

[1937] Второе же имя в названии – это Тот Самый Ричард Фейнман, доказавший теорему в статье Feynman [1939]. Поскольку физики не знают про Гельмана, но знают о Марри Гелл-Мане, лауреате Нобелевки по физике 1969 года, они часто ошибочно называют эту теорему “теоремой Гелл-Мана – Фейнмана”.

А теперь, собственно, сама теорема. Если имеется решение стационарного уравнения Шрёдингера $\hat{H}\Phi = E\Phi$ для самосопряжённого гамильтониана ($\hat{H} = \hat{H}^\dagger$), каким-то образом зависящего от параметра λ ($\hat{H} = \hat{H}(\lambda)$), производная $\frac{dE}{d\lambda}$ может быть вычислена как

$$\frac{dE}{d\lambda} = \langle \Phi, \left(\frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right) \Phi \rangle .$$

Доказательство невероятно простое. Для начала продифференцируем нормировку $\langle \Phi, \Phi \rangle = 1$ по параметру λ . Справа будет ноль, а слева $\langle \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right), \Phi \rangle + \langle \Phi, \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right) \rangle$, откуда мы получаем равенство:

$$\langle \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right), \Phi \rangle = -\langle \Phi, \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right) \rangle$$

Теперь то же самое сделаем с выражением $E = \langle \Phi, \hat{H}\Phi \rangle$:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\lambda} &= \underbrace{\langle \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right), \overbrace{\hat{H}\Phi}^{E\Phi} \rangle}_{E\langle \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right), \Phi \rangle = -E\langle \Phi, \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right) \rangle} + \langle \Phi, \left(\frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right) \Phi \rangle + \underbrace{\langle \Phi, \hat{H} \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right) \rangle}_{E\langle \Phi, \left(\frac{d\Phi}{d\lambda} \right) \rangle} = \\ &= \langle \Phi, \left(\frac{d\hat{H}}{d\lambda} \right) \Phi \rangle , \end{aligned}$$

откуда и получаем утверждение теоремы.

Если в качестве параметра λ использовать координаты ядер, то зная только волновые функции в одной точке, оказывается возможным посчитать и все силы, действующие на каждое ядро. Это, в частности, используется при поисках минимума на ППЭ, и в квантовой химии известно под названием “аналитические градиенты”.

Глава 7

Метод Монте-Карло

7.1. Постановка задачи и отчаяние: проклятие размерности.

*И я мечтаю об одном
Скорей свободу обрести
Прогрызть свой ветхий старый дом
Проклятый старый дом*

*КиШ о тесноте пространств малой
размерности*

Метод Монте-Карло,¹ вычисляет средние значения наших наблюдаемых \mathcal{O} как средние значения по фазовому пространству: $\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \mathcal{O} \rangle_\mu$.

Нас интересуют закрытые системы, моделью для которых является канонический ансамбль. Конкретнее, рассмотрим только вариант NVT -ансамбля и классической системы с гамильтонианом $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, где (\mathbf{x}, \mathbf{p}) – координата и импульс всех атомов в молекуле (т.е. $6N_n$ -мерный вектор). NVT -ансамбль описывается распределением Больцмана:

$$dw = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})) \left(\frac{d\mathbf{x}d\mathbf{p}}{h^3} \right) ,$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$. А значит интересующее нас среднее значение наблюдаемой $\langle \mathcal{O} \rangle$ – это:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int \mathcal{O}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) dw = \frac{1}{Z \cdot h^{3N}} \int \int d\mathbf{x}d\mathbf{p} \mathcal{O}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})) ,$$

¹Монте-Карло он называется из-за того, что в этом городе есть куча казино. А где казино, там и (по крайней мере должна быть) случайность.

причём наш нормировочный множитель – это статсумма:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int \int d\mathbf{x} d\mathbf{p} \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})) \propto \langle 1 \rangle ,$$

где последнее усреднение происходит при заданной температуре.

Значит наша задача состоит в том, чтобы посчитать два интеграла:

1. статсумму Z ,
2. значение наблюдаемой $\langle \mathcal{O} \rangle$.

В простейшем случае если у нас есть одна координата, то интеграл некой функции по ней мы можем получить с нужной точностью численным интегрированием, например методом прямоугольников:

$$\int_a^b f(x) dx \approx \sum_{i=1}^M \overbrace{\Delta x}^{\frac{b-a}{M-1}} f(\overbrace{x_i}^{a+i \cdot \Delta x}) . \quad (7.1)$$

Очевидно, чем больше мы возьмём точек ($M \uparrow \Rightarrow \Delta x = \frac{b-a}{M-1} \downarrow$, т.е. уменьшаем шаг сетки интегрирования), тем точнее мы получим результат. Но допустим теперь у нас есть N координат. Если по каждой мы выберем разбиение в M точек, то общая сетка координат, в которых надо вычислить функцию в N -мерном пространстве будет размером $M^N = \exp(N \ln(M))$, т.е. рост сетки у нас идёт экспоненциальный от размерности системы N . То, что мы могли сделать в одномерном пространстве как раз плюнуть, например, взять маленький шаг интегрирования, в двумерии требует существенно больших, квадратичных, ресурсов: вычислительного времени и/или памяти. Это означает, что интеграл, который в одномерном случае считался за час (а.к.а. 60 минут), 2D при той же точности в лучшем случае потребует уже $60 \times 60 = 3600$ минут, иначе говоря 60 часов. Про более высокие размерности вообще и говорить страшно. Подобный рост вычислительных сложностей с ростом размерности задачи называют “проклятием размерности”.

Значит для нас с нашей N_n -атомной молекулой задача интегрирования фазового пространства прямым путём – это невозможный путь. Надо искать другие способы решения задачи.

7.2. Наивный метод Монте-Карло.

*I know that she knows that I'm not fond of
asking
True or false, it may be
She's still out to get me*

*Когда применяешь наивный метод
Монте-Карло...*

Раз мы не можем посчитать интеграл, полагаясь на точные и детерминированные соотношения, то придётся довериться случаю. Было бы неплохо случайно (но заведомо точно) получить правильный ответ. Правда, насколько он точно точный удастся узнать только примерно.

Для начала введём несколько упрощений.

- В первую очередь мы введём ограничение на виды наблюдаемых, которые нам будут доступны. Вместо всех возможных видов наблюдаемых $\mathcal{O} = \mathcal{O}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, зависящих и от координаты и от импульса (динамических) перейдём к статическим: $\mathcal{O} = \mathcal{O}(\mathbf{x})$, зависящим только от координаты. Таким образом мы ушли из фазового пространства (координаты + импульсы) в конфигурационное (только координаты).
- Системы мы рассматриваем тоже определённого сорта: $\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \mathcal{T}(\mathbf{p}) + \mathcal{V}(\mathbf{x})$, где \mathcal{T} ² и \mathcal{V} – кинетическая и потенциальная энергия. А значит

$$\exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})) = \exp(-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p})) \cdot \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})) .$$

- Из предыдущего пункта следует, что:

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^{3N}} \int \int d\mathbf{x} d\mathbf{p} \exp(-\beta \mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p})) = \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \cdot \underbrace{\left(\int d\mathbf{p} \exp(-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p})) \right)}_{Z_{\mathbf{p}}} \cdot \underbrace{\left(\int d\mathbf{x} \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})) \right)}_{Z_{\mathbf{x}}} , \end{aligned}$$

где $Z_{\mathbf{p}}$ и $Z_{\mathbf{x}}$ – статсуммы в импульсном и конфигурационном пространствах соответственно.

²Мы постарались разделить кинетическую энергию \mathcal{T} и температуру T как могли, оставаясь в рамках одинаковых обозначений. Латиница + греческий и стандартные обозначения слишком мало дают вариантов. Вот если бы мы использовали, например, армянский и грузинский алфавиты, кроме греческого...

- Аналогично:

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{O}(\mathbf{x}) \rangle &= \\
&= \frac{1}{\underbrace{\frac{1}{h^{3N}} Z_{\mathbf{p}} \cdot Z_{\mathbf{x}} \cdot h^{3N}}}_{Z_{\mathbf{p}}}} \cdot \left(\int d\mathbf{p} \exp(-\beta \mathcal{T}(\mathbf{p})) \right) \cdot \left(\int d\mathbf{x} \mathcal{O}(\mathbf{x}) \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})) \right) = \\
&= \frac{1}{Z_{\mathbf{x}}} \int d\mathbf{x} \mathcal{O}(\mathbf{x}) \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})) .
\end{aligned}$$

Оказалось, ни интегрирование по импульсам, ни нормировочный коэффициент, всегда исчезающий при нормировании на статсумму, нам не нужны. Последнее справедливо и в общем случае – на множитель $\frac{1}{h^{3N}}$ можно забыть и в статсумме и в наблюдаемой, т.к. при нормировке он всё равно сокращается.

В итоге мы получили финальные выражения:

$$Z_x = \int d\mathbf{x} \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})) \quad (7.2)$$

и

$$\langle \mathcal{O}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{Z_x} \int \mathcal{O}(\mathbf{x}) \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x})) d\mathbf{x} . \quad (7.3)$$

Их и нужно вычислить.

Мы сократили интегрирование только до взятия интегралов в $3N_{\text{н}}$ -мерном координатном (конфигурационном) пространстве, но как же производить расчёт? Обратимся опять к определению интеграла в виде прямоугольников (уравнение 7.1): $\int_a^b f(x) \approx \Delta x \cdot \sum_i f(x_i)$. Получается, что по-сути интеграл пропорционален сумме всех значений функции $f(x)$ в каждой точке x , лежащей в области интегрирования $[a, b]$. Значит, мы можем попытаться взять случайный набор точек $x_1, x_2, \dots, x_M \in [a, b]$,³ посчитать сумму $\sum_{i=1}^M f(x_i)$, и надеяться, что эта величина будет пропорциональна искомому интегралу $\int_a^b f(x) \approx C \cdot \sum_{i=1}^M f(x_i)$, где C – искомый коэффициент пропорциональности. Забавно, что если мы захотим посчитать другой интеграл, используя те же

³Точки нужно брать исходя из какого-то распределения. Самое простое, понятное и не требующее дополнительных операций – это использование равномерного распределения $x \in [0, 1]$. Т.е. каждая точка x от 0 до 1 выпадает с одной и той же вероятностью. Именно такое распределение (или пропорциональное ему) чаще всего реализуют в языках программирования под обозначением `rand()`. Чтобы получить равномерное распределение точек от a до b , очевидно нужно сделать преобразование: $\xi = a + (b - a) \cdot x$, новая случайная величина ξ и будет реализовывать равномерное распределение $\xi \in [a, b]$.

точки, мы получим $\int_a^b g(x) \approx C \cdot \sum_{i=1}^M g(x_i)$, где тот же самый коэффициент пропорциональности является аналогом шага интегрирования Δx . Чем больше точек мы возьмём, тем лучше и точнее результат получим. Причём данная схема работает не только в одномерном пространстве – в многомерном тоже надо просто выбирать точки из многомерного пространства.

Предложенная стратегия очень хорошо адаптируется для поиска $\langle \mathcal{O}(\mathbf{x}) \rangle$. Представим это в виде псевдоалгоритма.

1. Набираем случайно сгенерированных точек из нашего конфигурационного пространства μ_x : $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_M$,
2. Считаем сумму, аналог выражения 7.2:

$$\tilde{Z}_x = \sum_{i=1}^M \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x}_i)) .$$

3. Вычисляем оценку искомого выражения 7.3:

$$\langle \mathcal{O}(\mathbf{x}) \rangle \approx \frac{1}{\tilde{Z}_x} \sum_{i=1}^M \mathcal{O}(\mathbf{x}_i) \exp(-\beta \mathcal{V}(\mathbf{x}_i))$$

4. ????

5. PROFIT!!!!

Проще этой схемы только пареная репа. Этот подход называют наивным методом Монте-Карло.⁴

Почему же этот алгоритм позволяет побеждать, или хотя бы обходить, проклятие размерности? Да очень прост: взяв хоть сколько-то точек, мы уже имеем хоть какой-то ответ. Чем больше точек сгенерировать, тем ответ будет лучше: данная схема со 146 % вероятностью в пределе бесконечного числа точек даст верное число. А учитывая случайный характер алгоритма, то с ответом может очень повезти и при малом числе точек, правда, об этом всё равно никто не узнает.

⁴Наивный он потому что пытается считать интегралы “в лоб”.

7.3. Метод Метрополиса.

*Follow me
You can follow me
And I will not desert you now*

*Принципы принципа детального
равновесия*

В случае комбинирования больцмановского фактора $\exp(-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x}))$ и реальных молекулярных систем использование наивного метода Монте-Карло оказывается не очень выгодным, т.к. как только потенциал \mathcal{V} становится достаточно большим, вес $\exp(-\beta\mathcal{V}(\mathbf{x}))$ в соответствующей точке быстро стремится к нулю. А реальных системах при температурах до 1000 К из всего фазового/конфигурационного пространства, заселёнными обычно оказываются только достаточно маленькие области. Поэтому когда мы генерируем случайный набор точек, вероятнее всего большая часть из них будет давать почти нулевой больцмановский вес. А учитывая, что считать потенциал \mathcal{V} (например, квантово-химически) может являться самой дорогой частью расчёта, то это совершенно неэффективно: компьютерного времени сожрали много, а достоверного результата не получили.

Конечно, можно попытаться пойти по сложному пути: попытаться прикинуть заранее, где стоит искать систему, и сэмплировать⁵ не всё пространство, а только тот кусочек, который заселён. Но это требует априорных предположений о системе, и в случае со сложно устроенными системами может не сработать.

Поэтому для реальных систем придумали другой класс методов Монте-Карло: методы выборки по значимости. Рассмотрим мы только один из подобных методов, самый известный: метод Метрополиса.⁶ В выборке по значимости идея проста: система сама выбирает куда ей идти, а куда не идти. В результате, как и в наивном МК, получается набор случайных точек из нашего координатного фазового пространства μ_x : $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_M$, но здесь точки генерируются одна за одной, в результате чего набор является своего рода траекторией системы в изучаемом пространстве. Среднее же значение

⁵От англ. “to sample” – отбирать образцы. Смысл этого термина (в т.ч. и в английском) – набор статистики.

⁶Данное название подчиняется принципу Арнольда (“Если какое-либо понятие имеет персональное имя, то это – не имя первооткрывателя.”). Метод разрабатывали много кто, а Метрополис был тем, кто предоставил для вычислений компьютер. [Gubernatis \[2005\]](#)

наблюдаемой \mathcal{O} это просто её среднее значение по траектории

$$\langle \mathcal{O}(\mathbf{x}) \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mathcal{O}(\mathbf{x}_i) ,$$

т.е. статсумма как бы “вшита” в траекторию.

Для популярного квазиобъяснения разницы между наивным МК и выборкой по значимости можно почитать следующий параграф, а те, кому это не интересно, могут его пропустить.

7.3.1. Популярная иллюстрация сравнения двух методов Монте-Карло

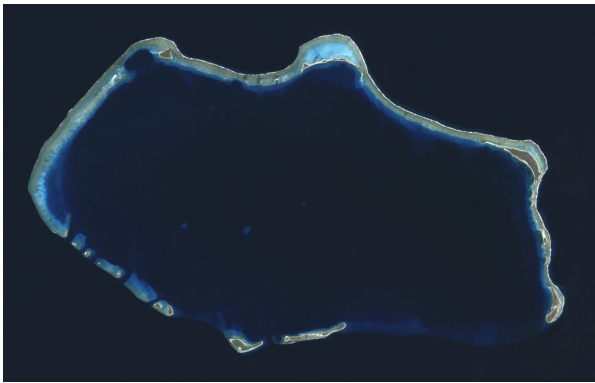
Посмотрите на рисунок 7.1. Посмотрели? Отлично!

Чтобы представить себе почему выборка по значимости может быть эффективнее наивного МК рассмотрим анекдотичную ситуацию. Допустим, нам дали большой кусок моря, в котором находится маленький архипелаг сложной формы, а после поставили задачу: посчитать среднее значение наблюдаемой “вкусность яблок” на этом клочке планеты Земля. Но тут пришёл густой туман, из-за которого дальше своей руки не видно ничего, а карты области ни у кого нет. Значит априорно сказать, где остров, а где нет – нельзя.

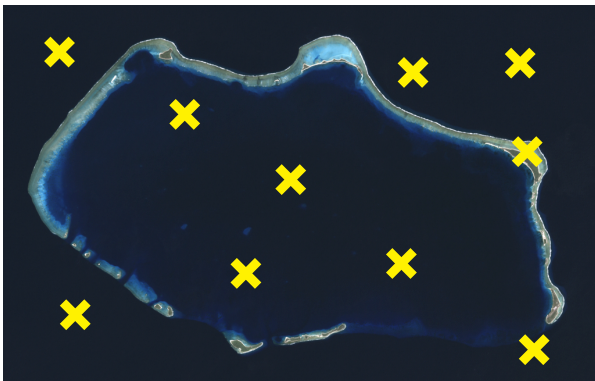
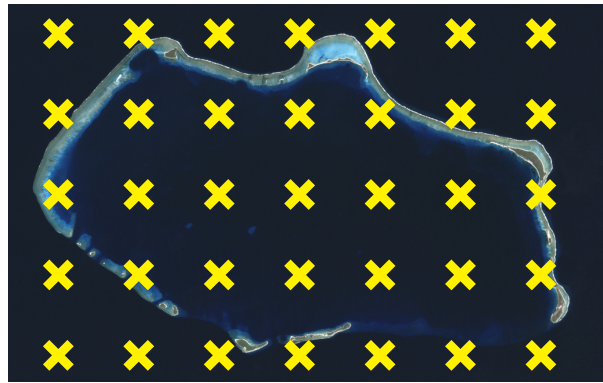
Решение наивным методом МК выглядит так (см. рис 7.1): прилететь в интересующую область на вертолёте, потом зависнуть в случайных точках и спуститься вниз по верёвочной лестнице. Достигнув поверхности, сорвать яблоко, находящееся не далее, чем на расстоянии вытянутой руки от точки высадки, после чего на вертолётной площадке перепробовать все сорванные яблоки и оценить таким образом их среднюю вкусность. Естественно, в случае, подобном изображённому на фотографии, бо́льшую часть спусков мы произведём в море, где яблони не растут, поэтому сделав много сложных и дорогих полётов по приборам, наша статистика будет очень маленькой.

Теперь посмотрим на то, как бы мы подошли к этой задаче с помощью выборки по значимости. Мы бы высадились на какой-нибудь точке на острове или в море, а потом начали шагать: сначала одной ногой, прощупывая, что там в неизвестной зоне (это пробная конфигурация), а потом либо второй ногой в новую точку, либо первой же ногой обратно. Точка траектории при этом – это два передвижения ноги, т.е. в результате мы можем либо остаться в той же точке, либо перейти в новую. Так вот, вероятность роста яблок, очевидно, связана с тем земля перед нами, или море: в море яблонь со 100%

Фазовое пространство



Простое интегрирование



Наивное сэмплирование

Алгоритм Метрополиса

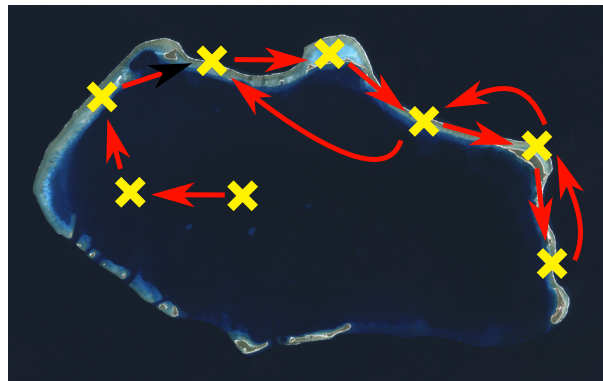


Рис. 7.1 Фазовое пространство (атолл Бикини) и то, как можно установить среднее значение вкусоности яблок в нём.

вероятностью нет, поэтому если мы делаем шаг и слышим звук “плюх”, ноге становится мокро и холодно, то, как говорит КО, перед нами вода, и возможно море. Но отвергать поход в воду нельзя: вдруг это не море, а маленький ручеёк, или просто перешеек между островами? Правда, если мы сделали сто шагов, наша голова уже целиком под водой, а вокруг плавают медузы, то наверное, мы всё же идём не туда, и стоит поменять направление. Когда же нам надоест, мы просто усядемся, съедим все найденные яблоки, а после усредним их вкус, получив решение задачи. Конечно, мы можем остаться запертыми на острове, при этом пропустив другие острова, но уж тот клочок земли, где мы будем, мы обойдём существенно лучше, чем в наивном МК.

Из иллюстрации 7.1 видно, что и наивный МК и выборка по значимости

должны быть дешевле, чем полноценное интегрирование области. Но, именно выборка по значимости позволяет легко и непринуждённо оставаться при симуляции в разумных областях пространства.

7.3.2. Принцип детального равновесия

Метод Метрополиса построен по принципу случайного блуждания: делается попытка пойти из старой точки траектории в новую, и с какой-то вероятностью мы переходим в новую точку. Проблема состоит в том, с какой именно вероятностью мы должны делать шаги, чтобы на выходе получилось распределение Гиббса.

Чтобы это понять рассмотрим простейшую модельную систему: классическую двухуровневую систему с двумя положениями: “тут” (обозначим как a , с энергией E_a) и “там” (обозначим как b , с энергией E_b). Когда мы производим расчёт методом Метрополиса, мы получаем траекторию, в данном случае это будет траектория типа $\dots aababababbbab\dots$, последовательность точек a и b . Мы можем представить себе не одну такую траекторию, а ансамбль из кучи (N_{tr}) параллельно бегущих траекторий. На каждом шаге номер i всех траекторий мы можем посчитать количества точек a и b (N_a и N_b , соответственно, $N_a + N_b = N_{\text{tr}}$). Из этих чисел можно найти вероятности получения точек a ($p_a = \frac{N_a}{N_{\text{tr}}}$) и b ($p_b = \frac{N_b}{N_{\text{tr}}}$). На каждом шаге из точки a в точку b мы переходим с вероятностью $w(a \rightarrow b)$, а наоборот ($b \rightarrow a$), с вероятностью $w(b \rightarrow a)$.

А теперь ключевой аспект: потребуем стационарность нашей кучи траекторий. Это требование означает, что из шага в шаг у нас не должны меняться вероятности p_a и p_b . Это как раз должно случиться, если все траектории воспроизводят равновесный ансамбль. Из состояния a в состояние b в результате шага по траектории перейдут $\delta N_a(a \rightarrow b) = N_a \cdot w(a \rightarrow b)$ точек, и это будет убыль. В то же время прибыль в состоянии a от точек b , перешедших в состояние a составит $\delta N_a(b \rightarrow a) = N_b \cdot w(b \rightarrow a)$, и таким образом, чтобы у нас не изменилось количества a в результате шага, необходимо, чтобы убыль и прибыль компенсировали друг друга, т.е. $\delta N_a(b \rightarrow a) = \delta N_a(a \rightarrow b)$.⁷ Иными словами: $N_a \cdot w(a \rightarrow b) = N_b \cdot w(b \rightarrow a)$. Поделив это выражение на число траекторий N_{tr} мы и получаем т.н. принцип детального равновесия:⁸

$$p_a \cdot w(a \rightarrow b) = p_b \cdot w(b \rightarrow a) . \quad (7.4)$$

⁷При проведении тех же самых выкладок для прибыли/убыли состояния b мы получим тот же результат

⁸Мы можем вывести это соотношение из химической кинетики. Пусть у нас есть две реакции $\begin{cases} a \rightarrow b & \text{константа реакции} = k_{a \rightarrow b} \\ b \rightarrow a & \text{константа реакции} = k_{b \rightarrow a} \end{cases}$, система уравнений на концентрации $c_a = p_a$ и $c_b = p_b$ у нас тогда

Если же у нас система состоит из огромного числа возможных состояний, то данный принцип должен выполняться между всеми парами состояний, что мы способны найти.

Раз мы хотим воспроизвести больцмановское распределение, значит $p_a \propto \exp(-\beta E_a)$ и $p_b \propto \exp(-\beta E_b)$. Теперь нам остаётся найти само выражение для вероятности перехода $w(a \rightarrow b)$, но мы этого сделать из принципа детального равновесия не можем в принципе, т.к. из него только вытекает требование

$$\frac{p_a}{p_b} = \exp(-\beta(E_a - E_b)) = \frac{w(b \rightarrow a)}{w(a \rightarrow b)}, \quad (7.5)$$

на соотношение для вероятностей перехода. Это означает невероятную возможность (и неопределённость), т.е. метод Метрополиса устраивает **любая** вероятность перехода, подчиняющаяся принципу детального равновесия.

Самым простым (и исторически первым) выбором является⁹

$$w(a \rightarrow b) = \begin{cases} p_0 \cdot \exp(-\beta(E_a - E_b)), & \text{если } E_a \geq E_b \text{ (т.е. } (E_a - E_b) \geq 0), \\ p_0, & \text{если } E_a < E_b \text{ (т.е. } (E_a - E_b) < 0). \end{cases} = \\ = \min\{p_0, p_0 \exp(-\beta(E_a - E_b))\}, p_0 \in (0, 1] \quad (7.6)$$

Константу $0 < p_0 \leq 1$ обычно берут равной единице, но её можно и менять.

Из выше написанного, классический алгоритм Метрополиса имеет следующий вид (см. рис. 7.2).

1. Выбирается стартовая точка траектории. Чем лучше её выбрать, тем лучше (быстрее получим искомое распределение), но, в принципе, подойдёт любая.
2. Далее повторяется одна и та же схема действий для каждого из шагов. Сколько шагов делать – вопрос непростой, но ответ на него – столько, сколько можем себе позволить: чем больше, тем лучше.

имеет вид $\begin{cases} \dot{p}_a = \frac{dp_a}{dt} = -k_{a \rightarrow b} p_a + k_{b \rightarrow a} p_b \\ \dot{p}_b = \frac{dp_b}{dt} = +k_{a \rightarrow b} p_a - k_{b \rightarrow a} p_b \end{cases}$, и условие стационарности для неё – это $\dot{p}_a = \dot{p}_b = 0$. Переходя к конечным приращениям с постоянным шагом по времени $dt \rightarrow \delta t$ и $dp_q \rightarrow \delta p_q$, $q = a, b$ мы получаем

новую, эффективную систему уравнений: $\begin{cases} \delta p_a = -\overbrace{k_{a \rightarrow b} \delta t}^{w(a \rightarrow b)} p_a + k_{b \rightarrow a} \delta t^{w(b \rightarrow a)} p_b \\ \delta p_b = +k_{a \rightarrow b} \delta t p_a - k_{b \rightarrow a} \delta t p_b \end{cases}$, а константа реакции на

инкремент по времени – это доля вещества, прореагировавшая за время δt , т.е. вероятность перехода за это время в другое состояние. Совмещая принцип стационарности с новыми уравнениями, мы и получаем интересный нас результат.

⁹Проверить, что эта вероятность подчиняется принципу детального равновесия как два пальца об асфальт: надо просто зафиксировать один из вариантов $E_a \geq E_b$ или $E_a < E_b$, и подставить вероятность в выражение 7.5.

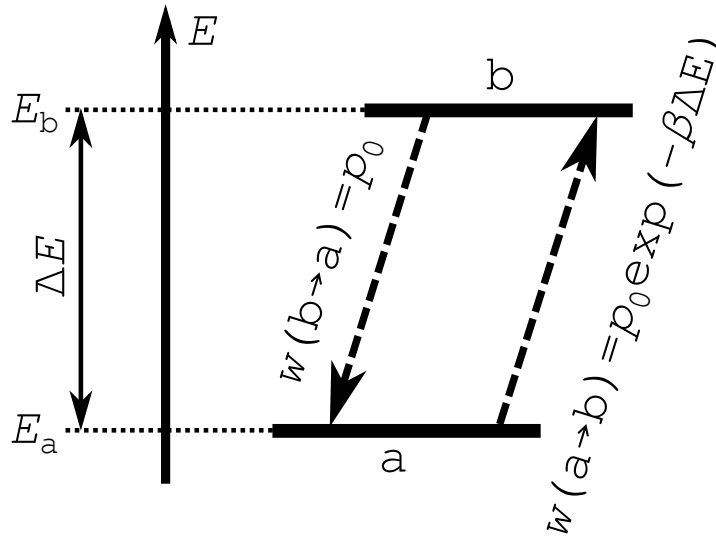


Рис. 7.2 Иллюстрация выражения 7.6.

- (a) Из последней, i -й, точки траектории \mathbf{x}_i с энергией E_i случайно генерируется новая, пробная конфигурация системы, $\mathbf{x}_{\text{trial}}$. Например, можно случайно выбрать какую-то координату, после чего изменить её на случайное приращение, не превышающего некоторый порог.
 - (b) Вычисляется энергия новой пробной точки, E_{trial} .
 - (c) Генерируется случайное число x из равномерного распределения $x \in [0; 1]$, после чего это число сравнивается с $w(i \rightarrow \text{trial}) = \min\{p_0, p_0 \exp(-\beta(E_i - E_{\text{trial}}))\}$. Далее идут два варианта развития событий:
 - если $x > w(i \rightarrow \text{trial})$, то новая пробная точка отвергается, и $i + 1$ -й точкой становится i -я точка (т.е. одна и та же точка появляется в траектории второй раз),
 - а если $x \leq w(i \rightarrow \text{trial})$, то $i + 1$ -й точкой становится пробная конфигурация.
3. После окончания симуляции вычисляют из траектории интересные величины по формуле:

$$\langle \mathcal{O}(\mathbf{x}) \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \mathcal{O}(\mathbf{x}_i) .$$

4. The Happy End!

Теперь немного технических деталей.

- Во-первых, самым важным критерием при симуляции методом Метрополиса является т.н. частота принятия (acceptance ratio): отношение числа шагов, когда была принята пробная конфигурация к общему числу шагов (обозначим его $\nu_{\text{acceptance}}$).

Если $\nu_{\text{acceptance}}$ близка к 1, то практически каждая свежесгенерированная и произвольная конфигурация принимается, а это не хорошо, т.к. мы в итоге не получаем вклада от больцмановского фактора. Причиной подобного может быть слишком плоская ППЭ \mathcal{V} , неадекватный способ генерации новых конформаций системы (например, слишком маленький шаг для изменения геометрии), но так или иначе с подобным надо бороться. Основных решений два: изменить способ генерации новых точек, или подкрутить параметр p_0 .

Другой стороной медали будет $\nu_{\text{acceptance}}$ близкая к 0. Это тоже плохо, т.к. это означает, что симуляция практически не покидает какой-то конфигурации, а значит сэмплирование всей нужной ППЭ не происходит. Решения тут те же, что и при $\nu_{\text{acceptance}} \rightarrow 1$.

Оптимальным является $\nu_{\text{acceptance}}$ между $1/3$ и $2/3$ звучит весьма адекватно, а если удастся сделать 0.5, то вообще замечательно.

- Во-вторых, первый кусок траектории обычно выкидывают из расчёта. Обычно ему соответствуют путь системы из начального приближения в состояние равновесия. Оценить этот кусок помогает взгляд на флуктуации каких-нибудь наблюдаемых параметров системы, например, потенциальной энергии. В равновесии все наблюдаемые должны колебаться вокруг какого-то среднего положения, постоянного по траектории. Так что, если замечен какой-то долговременный тренд в начале симуляции, то безопаснее всего его отрезать.

7.4. Наивный метод Монте-Карло vs. метод Метрополиса

Пройдёмся по основным вещам, которые помогут выбрать метод Монте-Карло для моделирования интересующей системы.

- Моделирование различных температур.

Наивный метод МК представляет собой попытку сделать сетку для интегрирования по интересующему фазовому пространству. Поэтому однажды проведённую симуляцию мы можем использовать для пересчёта любого количества температур.

- Проблема достаточности сэмплирования пространства.

Если наивный метод МК сэмплирует всё фазовое пространство, то он это сделает равномерно, найдя даже различные бассейны распределения плотности. Подобное, правда, не работает, если мы в угоду вычислительной эффективности сами обрезаем сэмплируемое фазовое пространство. А соотношение “вычислительные затраты” – “эффективность” у наивного МК для молекулярных систем не очень.

Метод Метрополиса по своему построению рассчитан на одну только температуру: один расчёт – одна температура.

Если в системе существуют “бассейны” плотности в фазовом пространстве, разделённые большими барьерами, то может оказаться, что за конечную симуляцию система окажется запертой в одном из них, так ничего не узнав о втором. Для подобного надо делать или ещё расчёты, но уже с варьированием начальных условий, или ждать.

В целом, в плане количества необходимых априорных предположений о системе при ограниченных вычислительных затратах, метод Метрополиса побеждает наивный МК с большим отрывом. Правда, это всего два алгоритма, существует огромное множество других вариаций методов Монте-Карло. Но именно эти два базовых алгоритма позволят ориентироваться в этом море решений.

7.5. Литература к главе

- Д. Френкель and Б. Смит. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям. М.: “Научный мир”, 2013,

- К. Биндер and Д.В. Хеерман. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука, 1995,
- Х. Гулд and Я. Тобочник. Компьютерное моделирование в физике. Том 2. М.: Мир, 1990,
- В.М. Замалин, Г.Э. Норман, and В.С. Филинов. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: “Наука”, 1977,
- Д.В. Хеерман. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: “Наука”, 1990,
- T. Schlick. Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010,
- C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002,
- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999.

Глава 8

Метод Молекулярной Динамики

8.1. Сущность метода Молекулярной Динамики

*Я один из тех кто затерялся в толпе.
И неведомо куда мою лодку несет река
Так плыву я безучастно через время и
пространство.*

*Краткое объяснение сущности
молекулярной динамики*

Молекулярная динамика (МД) – это та часть эргодической гипотезы, которая предполагает, что среднее значение наблюдаемой надо вычислять как среднее значение по времени при эволюции системы ($\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \mathcal{O} \rangle_t = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{O}(t) dt$). Физические наблюдаемые – это $\mathcal{O} = \mathcal{O}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, значит в случае эволюции системы по траектории $(\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t))$ мы будем смотреть на значения $\mathcal{O}(t) = \mathcal{O}(\mathbf{x}(t), \mathbf{p}(t))$.

Мы постулировали, что система ведёт себя в соответствии с уравнениями классической механики. На выбор у нас их много: уравнения Ньютона, уравнения Лагранжа, уравнения Гамильтона. К счастью, для молекулярных систем, они все дают одинаковые уравнения движений, поэтому в основном будем обращаться ко второму закону Ньютона, как к источнику траектории:

$$m_i \ddot{\mathbf{x}}_i = m_i \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_i \mathcal{V}(\mathbf{x}) ,$$

где $\mathbf{v} = \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{p}/m$ – скорость частицы.

Наши атомно-молекулярные системы являются консервативными, а уравнения движения для консервативных систем сохраняют полную энергию системы (см. рис. 8.1). Это значит, что решая уравнения классической механики, мы будем получать модель изолированной системы (микроканонического, или NVE -ансамбля). Именно это является “родным” ансамблем метода МД, и в этом он очень сильно отличается от метода МК, где наиболее естественно все методы воспроизводили замкнутую систему (канонический NVT -ансамбль).



Рис. 8.1 Иллюстрация метода молекулярной динамики. Молекулярная система движется по своей ППЭ \mathcal{V} , движимая уравнениями классической механики. Отследив её путь мы и получим представление микроканонического (NVE) ансамбля.

8.2. Численное интегрирование уравнений движения

Step by step, пока от монитора не ослеп

Поскольку МД обычно занимает много времени, С. Шнуров рекомендует давать отдыхать глазам

Метод МД – это численный метод, требующий решения уравнений движения (т.е. дифференциальных уравнений первого и/или второго порядков). А значит у нас должны быть способы их решить. Разберём самые известные и популярные алгоритмы, т.к. при моделировании приходится непосредственно сталкиваться с их выбором.

Для начала обсудим, что нам вообще нужно решать. У нас, по-сути имеются два уравнения первого порядка, которые нам нужно решить, запишем их по аналогии с уравнениями Гамильтона:

$$\begin{cases} m_i \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F} = -\nabla_i \mathcal{V}(\mathbf{x}) , \\ \dot{\mathbf{x}}_i = \mathbf{v}_i . \end{cases}$$

И так для каждого атома. Очевидно, что эта система из двух уравнений на самом деле – это система из шести независимых уравнений по каждой из осей координат \mathbf{x}_i и \mathbf{v}_i . Поэтому мы смело можем заменить суммирование по атомам на суммирование по координатам, получая систему из $6N_n$ одномерных уравнений вида:

$$\begin{cases} m_i \dot{v}_i = F = -\frac{\partial}{\partial x_i} \mathcal{V}(\mathbf{x}) , \\ \dot{x}_i = v_i , \end{cases} \quad (8.1)$$

где индекс i теперь нумерует не атомы, а координаты, т.е. $i_{\text{старый}} \rightarrow i_{\text{новый}} = 3 \cdot i_{\text{старый}} + j$, $j = 0, 1, 2$, где j нумерует оси (x, y, z) . Вот наши финальные уравнения. Поскольку все полученные уравнения при разных i имеют одну и ту же форму, далее мы опустим индексы.

Решение уравнений движения 8.1 будем проводить используя фиксированный шаг по времени, Δt . Значит наша траектория $(\mathbf{x}(t), \mathbf{v}(t))$ будет дискретизована в $\{(\mathbf{x}, \mathbf{v})(\underbrace{t}_{t_0+n \cdot \Delta t}) = (\mathbf{x}^{(n)}, \mathbf{v}^{(n)})\}_{n=0}^{N_{\text{steps}}-1}$. Сами же значения координат + скоростей можно получить множеством различных способов, которые мы сейчас обсудим.

8.2.1. Метод Эйлера

Самый простой численный метод решения дифференциальных уравнений – это метод Эйлера.¹ Суть его очень проста. Надо всего-лишь заменить производные по времени на односторонние формулы производных

$$f'(t) = \frac{df}{dt}(t) \approx \frac{f(t + \Delta t) - f(t)}{\Delta t} .$$

Начнём со скорости \dot{v} , разложим её в ряд, заодно сразу используя второй закон Ньютона (первое из системы уравнений 8.1):

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \overbrace{\frac{dv}{dt}(t)}^{v(t)=F(t)/m} \Delta t + O(\Delta t^2) = v(t) + \frac{F(t)}{m} \Delta t + O(\Delta t^2) , \quad (8.2)$$

¹Академика петербургской Академии Наук.

т.е., с точностью $O(\Delta t^2)$, новая скорость = старая + ускорение-на-шаг-по-времени.

Для координаты аналогично:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \overbrace{\frac{dx}{dt}(t)}^{x(t)=v(t)} \Delta t + O(\Delta t^2) = x(t) + v(t)\Delta t + O(\Delta t^2) .$$

Интегрирование уравнений движения 8.1 происходит с помощью итеративной схемы:

$$\begin{cases} v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t)}{m} , \\ x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t , \end{cases}$$

когда мы на основе предыдущего положения + скоростей ядер вычисляем конфигурацию + скорости в следующий момент времени. Для расчёта по этой схеме, в компьютерной памяти необходимо хранить пару чисел: предыдущие скорость и координату ($v(t)$ и $x(t)$), а новую силу $F(t)$ мы рассчитываем во время шага.

Одна проблема, точность $O(\Delta t^2)$ и для координат и для скоростей – это очень плохо, т.к. мы хотим отслеживать поведение молекулярной системы за очень большое время, а значит нас интересуют и большие Δt , и длинные траектории. А тут уже при маленьких шагах интегрирования будет накапливаться приличная ошибка за маленькое время. Поэтому этот метод практически не используется в реальных симуляциях.

8.2.2. Алгоритм Верле

Самый базовый алгоритм, пригодный для длительных симуляций систем – это алгоритм Верле (“Verlet integration”).² Воспользуемся той же схемой, что и в случае алгоритма Эйлера, и разложим в ряд координату x , но как бы в двух моментах: на один шаг Δ до момента t и на один шаг Δ после.

$$\begin{cases} x(t - \Delta t) = x(t) - \overbrace{\dot{x}(t)}^{v(t)} \Delta t + \frac{1}{2} \overbrace{\ddot{x}(t)}^{\dot{v}(t)=F(t)/m} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \overset{\cdots}{x}(t) \Delta t^3 + O(\Delta t^4) , \\ x(t + \Delta t) = x(t) + \overbrace{\dot{x}(t)}^{v(t)} \Delta t + \frac{1}{2} \overbrace{\ddot{x}(t)}^{\dot{v}(t)=F(t)/m} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \overset{\cdots}{x}(t) \Delta t^3 + O(\Delta t^4) . \end{cases}$$

²Для физического моделирования этот алгоритм был предложен Лупом Верле в 1967-м году. [Verlet \[1967\]](#) Но первым этот метод придумал Карл Штрёмер (Strömer) в 1907-м году, [Störmer \[1907\]](#) поэтому в англоязычной литературе иногда этот метод называют “Verlet-Strömer method”.

Прибавив ко второму равенству первое, получим:

$$x(t + \Delta t) + x(t - \Delta t) = 2x(t) + 0 + 2\frac{1}{2}\frac{F(t)}{m} + 0 + O(\Delta t^4) ,$$

иными словами, новая точка находится из уравнения

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m}$$

с точностью $O(\Delta t^4)$. В этом алгоритме, как и в алгоритме Эйлера, нам нужно держать в памяти два числа: точки $x(t)$ и $x(t - \Delta t)$.

Единственная проблема алгоритма Верле в том, что скорость при интегрировании вообще не возникает, а для некоторых наблюдаемых вида $\mathcal{O}(x, p = mv)$ она может быть необходима. Значит, скорость надо посчитать из координат траектории по аналогичной схеме:

$$\begin{aligned} \ominus \left\{ \begin{aligned} x(t + \Delta t) &= x(t) + \overbrace{\dot{x}(t)}^{v(t)} \Delta t + \frac{1}{2} \overbrace{\ddot{x}(t)}^{\dot{v}(t)=F(t)/m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) . \\ x(t - \Delta t) &= x(t) - \overbrace{\dot{x}(t)}^{v(t)} \Delta t + \frac{1}{2} \overbrace{\ddot{x}(t)}^{\dot{v}(t)=F(t)/m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) , \end{aligned} \right. \Rightarrow \\ \Rightarrow x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t) &= 2v(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \Rightarrow \\ \Rightarrow v(t) &= \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \underbrace{\frac{O(\Delta t^3)}{\Delta t}}_{O(\Delta t^2)} , \end{aligned}$$

т.е. мы получили стандартную симметричную разностную схему для производной, точности второго порядка ($O(\Delta t^2)$).

Иными словами, координату знаем мы с хорошей точностью $O(\Delta t^4)$, а вот скорость – с той плохой точностью аналогичной методу Эйлера, что и в методе Эйлера ($O(\Delta t^2)$). Если интегрировать просто уравнения движения системы, и считать наблюдаемые, которые от скорости не зависят ($\mathcal{O}(x)$), то всё хорошо. А если нам нужны скорости, тогда мы в неприятной ситуации: подобная несоразмерность может привести к плохим результатам моделирования.

8.2.3. Алгоритм “чехарда”

По-русски, имхо, название “чехарда” звучит не очень, оригинальное английское название “leapfrog”, как мне кажется, лучше. Правда, суть алгоритма и тот и тот вариант показывают правильно.

Давайте ещё раз внимательно посмотрим на тейлоровское разложение координаты в момент времени $t + \Delta t$:

$$\begin{aligned}
 x(t + \Delta t) &= x(t) + \overbrace{\Delta t \cdot \left(\dot{x}(t) + \ddot{x}(t) \cdot \frac{\Delta t}{2} \right)}^{v(t + \frac{\Delta t}{2}) + O(\Delta t^2)} + O(\Delta t^3) = \\
 &= x(t) + v(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t + \overbrace{O(\Delta t^2) \cdot \Delta t}^{O(\Delta t^3)} + O(\Delta t^3) = \\
 &= x(t) + v(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t + O(\Delta t^3) ,
 \end{aligned}$$

иными словами, мы можем с точностью до Δt^3 представить эволюцию координаты по времени как сдвиг от предыдущего значения на скорость, полученную посередине между изменениями, а для этого всего-то пришлось привлечь уже выведенное выражение для скорости 8.2. Получается, что если мы найдём способ вычислять эти половинчатые координаты, то всё будет хорошо.

Этим и займёмся, разложив ополовиненные скорости (в моменты времени $t + \frac{\Delta t}{2}$ и $t - \frac{\Delta t}{2}$) в ряд Тейлора вокруг времени t :

$$\begin{aligned}
 \ominus \begin{cases} v(t + \frac{\Delta t}{2}) = v(t) + \overbrace{\dot{v}(t)}^{F(t)/m} \cdot \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2}\ddot{v}(t) \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 + O(\Delta t^3) , \\ v(t - \frac{\Delta t}{2}) = v(t) - \overbrace{\dot{v}(t)}^{F(t)/m} \cdot \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2}\ddot{v}(t) \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^2 + O(\Delta t^3) \end{cases} &\Rightarrow \\
 \Rightarrow v(t + \frac{\Delta t}{2}) - v(t - \frac{\Delta t}{2}) &= 2 \cdot \frac{F(t)}{m} \frac{\Delta t}{2} + 0 + O(\Delta t^3) \Rightarrow \\
 \Rightarrow v(t + \frac{\Delta t}{2}) &= v(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{F(t)}{m} \Delta t + O(\Delta t^3) .
 \end{aligned}$$

Т.е. для пересчёта нового “половинчатовременного” значения скорости с точностью до Δt^3 всего-то нужно знать значение скорости, смещённое на время Δt в прошлое, да силушку во время t , для чего нужно знать только координаты частиц в момент t , т.к. $F(t) = F(x(t)) = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial x}(x(t))$, расчёт силы не требует знания скоростей. Иными словами схема интегрирования такова:

$$\begin{cases} v(t + \frac{\Delta t}{2}) = v(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{F(t)}{m} \Delta t , \\ x(t + \Delta t) = x(t) + v(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t . \end{cases}$$

В некотором роде этот алгоритм и правда напоминает чехарду: скорость и координаты мы знаем в разные моменты по времени, одно смещено относительно другого на $\Delta t/2$. При этом для расчёта скорости нам необходимо предыдущее значение координаты, а для расчёта координаты – скорости. Таким образом, одно, отталкиваясь от другого прыгает в следующий момент времени, перелетая тот момент, где стоит то, от чего происходит отталкивание. Как и в методе Эйлера, и в алгоритме Верле, тут надо хранить для следующего шага всего два значения: $v(t - \frac{\Delta t}{2})$ и $x(t)$. Точность по обеим величинам у нас теперь скомпенсирована, и на порядок лучше, чем в методе Эйлера. Правда, сами эти величины мы знаем в разные моменты времени.

8.2.4. Скоростной алгоритм Верле

А теперь попытаемся совместить все плюсы предыдущих методов: точность алгоритмов Верле и чехарды, с одновременным знанием координаты и скорости частиц из метода Эйлера, чтобы получить скоростной алгоритм Верле. Слово “скоростной” в названии вовсе не означает то, что алгоритм быстрый для вычисления, а всего-лишь говорит, что в отличие от метода Верле, скорости тут будут доступны в явном виде и с хорошей точностью. По-английски тот же алгоритм зовётся “Velocity Verlet”, поэтому такой ерунды с неправильным прочтением в англоязычной литературе не возникает.



Начнём с координат:

$$x(t+\Delta t) = x(t) + \overbrace{\dot{x}(t)}^{v(t)} \Delta t + \frac{1}{2} \overbrace{\ddot{x}(t)}^{\dot{v}(t)=F(t)/m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m} F(t) + O(\Delta t^3),$$

тут всё просто и очевидно. Осталось разобраться со скоростью.

$$\begin{aligned} v(t + \Delta t) &= v(t) + \overbrace{\dot{v}(t)\Delta t}^{\frac{1}{2}\dot{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\dot{v}(t)\Delta t} + \frac{1}{2}\ddot{v}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^3) = \\ &= v(t) + \frac{1}{2} \underbrace{\dot{v}(t)}_{F(t)/m} \Delta t + \underbrace{\frac{1}{2}\dot{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{v}(t)\Delta t^2}_{\frac{\Delta t}{2}(\dot{v}(t) + \ddot{v}(t)\Delta t)} + O(\Delta t^3) = \\ &= v(t) + \frac{\Delta t}{2m} \cdot (F(t) + F(t + \Delta t)) + \underbrace{\overbrace{\Delta t \cdot O(\Delta t^2)}^{O(\Delta t^3)} + O(\Delta t^3)}_{O(\Delta t^3)}. \end{aligned}$$

Получившаяся схема интегрирования имеет вид:

$$\begin{cases} x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{\Delta t^2}{2m}F(t) , \\ v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2m} \cdot (F(t) + F(t + \Delta t)) . \end{cases}$$

Обратим внимание на несколько особенностей скоростного алгоритма Верле.

- Во-первых, он отличается порядком расчёта координат и скоростей от методов Эйлера и “leapfrog”. Если в тех сначала вычислялась новая скорость, а уж потом координата, то тут всё наоборот, не посчитав новую координату $x(t + \Delta t)$ мы не сможем получить новую силу $F(t + \Delta t)$, в следовательно не сможем посчитать новую скорость.
- Во-вторых, для его успешной численной реализации в памяти надо хранить не две цифры (предыдущие скорость и координату), а три: добавляется сила $F(t + \Delta t)$, которая на следующем шаге превращается в $F(t)$. Поскольку расчёт силы чаще всего и есть самый вычислительно-затратный шаг моделирования, производить его дважды – идиотизм. Таким образом, мы расплачиваемся за “всё и сразу” – увеличение расходов памяти и есть наша кармическая плата.

8.3. Выбор начальных условий для молекулярной динамики

Уравнения движения для каждой из координат это или

- дифур второго порядка, второй закона Ньютона ($m\ddot{x} = F$),
- или эквивалентная ему система двух дифуров первого порядка (например система 8.1).

Чтобы выбрать из всего разнообразия решений этих конструкций одно единственное, необходимы два начальных условия. То же самое и с численным интегрированием: чтобы инициировать траекторию (желаемое единственное решение) нужно задать начальные условия молекулярной системы, т.е. вдоль каждой координаты задать начальное положение и скорость.³

³Или предыдущее и предпредыдущее положение, в случае алгоритма Верле.

Начальные координаты задаются из химических предположений о поведении системы. Источниками их могут быть экспериментальные данные (например, кристаллография), могут быть какие-то предварительные расчёты, проводимые другими людьми, а может быть обычная химическая интуиция. Так или иначе общего рецепта на любой случай жизни нет. Но если нас интересует замкнутая система при температуре T (канонический NVT -ансамбль), то для скоростей как раз существуют некоторые простые рекомендации.

В классической механике полная энергия изолированной системы (гамильтониан \mathcal{H}) является суммой кинетической (\mathcal{T}) и потенциальной (\mathcal{V}) энергий ядер:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \mathcal{T}(\mathbf{p}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}) ,$$

где \mathbf{p} и \mathbf{r} – импульсы и координаты системы. Если же такая система существует при температуре T , то каждое состояние (\mathbf{p}, \mathbf{r}) в фазовом пространстве будет иметь вероятность реализации, даваемую распределением Больцмана:

$$dw(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \propto \exp(-\beta \mathcal{H}) .$$

Из-за формы гамильтониана это распределение распадается на два независимых кусочка:

$$\exp(-\beta \mathcal{H}) = \exp(-\beta \mathcal{T}) \cdot \exp(-\beta \mathcal{V}) ,$$

и распределение импульсов (и, следовательно, скоростей) $\exp(-\beta \mathcal{T})$ называется распределением Максвелла.

Рассмотрим движение вдоль одной из координат одного из атомов. Кинетическая энергия такого движения $\mathcal{T} = \frac{p^2}{2m} = \frac{mv^2}{2}$. Отсюда вероятность распределения по скоростям равна

$$dw_p \propto \exp(-\beta \mathcal{T}) \underbrace{dp}_{d(mv)=mdv} \propto \exp(-\frac{mv^2}{2k_B T}) dv .$$

Иными словами, распределение скоростей при температуре T – это гауссиана, где среднее значение проекции скорости $\langle v \rangle = 0$, а дисперсия $\sigma_T = \sqrt{\langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{2}}$. Значит, в качестве начальных скоростей для моделируемой системы мы можем брать случайно сгенерированные величины из вышеприведённого распределения.

8.4. Моделирование NVT -ансамбля молекулярной динамикой

*И время как вода текло
И было мне всегда тепло.*

*Принцип работы детерминированных
глобальных термостатов*

8.4.1. Что такое термостаты?

Как мы уже упоминалось в разделе 8.1., естественный для МД ансамбль это микроканонический (NVE), а значит чтобы смоделировать канонический ансамбль в МД, необходимо делать какие-то ухищрения. По-сути, чем отличаются NVE и NVT ? Наличием среды, которая пинает и воздействует на систему, придавая и отнимая у неё энергию. Значит нам нужно каким-то образом воссоздать действие этой самой внешней среды на систему. Сама по себе среда – это тоже система, только очень большая, с ещё большим количеством частиц, чем в нашей, маленькой и уютной системе. Поэтому если наша система – это одна молекула, то всегда можно воссоздать среду, накидав ещё туда кучу других молекул. Но:

- расчёты существенно удорожаются,
- если наша система и так не хилого размера (например, белок, или микро-частица катализатора), то воссоздание внешней системы в полной мере потребует уже недостижимого удорожания расчётов.

Поэтому должен же быть способ моделировать ансамбли NVT без укомплектации симуляции дополнительными молекулами!

Результатом поиска стала концепция молекулярно-динамических термостатов. Это такие малотребовательные довески к исследуемой системе, суррогаты внешней большой внешней системы (см. рис. 8.2). Они представляют из себя несколько дополнительных степеней свободы, внедрение которых в МД-симуляцию эмулирует влияние внешней среды, имеющей температуру T .

Существуют две базовые классификации термостатов.

1. Первая из них смотрит на способ “присоединения” термостата к системе. В этом случае все термостаты делятся на два класса:

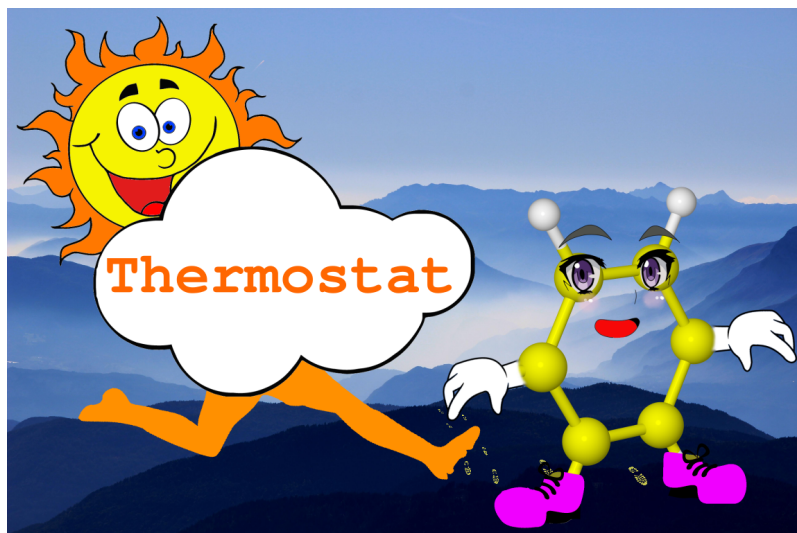


Рис. 8.2 Иллюстрация концепции термостатов в МД. Молекулярная система движется по своей ППЭ \mathcal{V} , движимая уравнениями классической механики. Это движение испытывает влияние лишних степеней свободы, эмулирующих действие внешней среды.

- глобальные, те, что действуют на все степени свободы одинаково,
- локальные, которые воздействуют на каждую степень свободы по своему.

Очевидно, что глобальные по простоте реализации и по численным требованиям должны быть проще и дешевле локальных. Здесь мы коснёмся только глобальных термостатов, т.к. локальные – это существенно более сложные конструкции как концептуально, так и математически.

2. Вторая классификация тоже является бинарной. Она смотрит на термостаты по их принципу работы. В этом случае они делятся на

- детерминированные (запустив с одних и тех же начальных условий кучу траекторий, в каждый из них мы получим тот же результат),
- или случайные (в их реализации обязательно присутствует необходимость генерирования случайных чисел, а значит случайность – их неотъемлемая характеристика).

Теперь, познакомившись с термостатами как концепцией, разберём несколько самых популярных из них.

8.4.2. Прообраз термостата: масштабирование скоростей

Чтобы понять, как именно термостаты регулируют и поддерживают температуру системы, придётся ввести то, что надо поддерживать. Обычно, когда говорят о температуре в курсах Общей Физики, произносят следующую мантру:

“Температура – это мера кинетической энергии частиц.” Давайте от неё и оттолкнёмся. Как мы уже говорили в разделе 8.3., из распределения Гиббса можно выделить чистое распределение для кинетической энергии частиц $\propto \exp(-\beta \mathcal{T}(\mathbf{v}))$, где $\mathcal{T}(\mathbf{v}) = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i v_i^2}{2}$ – кинетическая энергия всей системы частиц, а N_f – число степеней свободы в системе. Обычно $N_f = 3N_n$, но может быть и $N_f = 3N_n - 3$, если центр масс фиксирован, и $N_f = 3N_n - 6$ (5), если ещё и вращение отделено.

Давайте посчитаем среднюю кинетическую энергию системы:⁴

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{T} \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dv_1 dv_2 \dots dv_{N_f} \overbrace{\left(\sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i v_i^2}{2} \right)}^{\mathcal{T}} \overbrace{\prod_{i=1}^{N_f} \exp(-\beta m_i v_i^2 / 2)}^{\exp(-\beta \mathcal{T})}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dv_1 dv_2 \dots dv_{N_f} \exp(-\beta \mathcal{T})} = \\ &= \sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i}{2} \cdot \frac{\overbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} v_i^2 \exp(-\beta m_i v_i^2 / 2) dv_i}^{\sqrt{2\pi \cdot (\beta m)}^{-3/2}}}{\underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta m_i v_i^2 / 2) dv_i}_{\sqrt{2\pi / (\beta m)}}} \cdot \underbrace{\frac{\prod_{j=1, j \neq i}^{N_f} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta m_j v_j^2 / 2) dv_j}{\prod_{j=1, j \neq i}^{N_f} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\beta m_j v_j^2 / 2) dv_j}}_1 = \end{aligned}$$

⁴Интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2/2) dx = \sqrt{2\pi}$ – это интеграл Эйлера – Пуассона, а интеграл $\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-x^2/2) dx = \sqrt{2\pi}$ вычисляется из него (если заметить, что $d \exp(-x^2/2) = \exp(-x^2/2)(-x) dx$):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{x^2 \exp(-x^2/2) dx}_{-x d \exp(-x^2/2)} = - \left(\underbrace{x \exp(-x^2/2)}_0 \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2/2) dx \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2/2) dx = \sqrt{2\pi} .$$

Впрочем, соотношение $\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-\frac{x^2}{2\sigma^2})}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\frac{x^2}{2\sigma^2})}$ можно найти, если вспомнить, что это определение дисперсии σ для гауссовского распределения, т.е.

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right)} = \sigma^2 .$$

$$= \sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i}{2} \underbrace{\frac{1}{\beta}}_{(k_B T)^{-1}} m_i = k_B T \sum_{i=1}^{N_f} \frac{1}{2} = \frac{k_B T N_f}{2} .$$

Иными словами, средняя кинетическая энергия молекул в системе пропорциональна температуре системы. Используя это равенство, мы можем “ввести” температуру через кинетическую энергию системы, и сопоставить ей наблюдаемую величину:⁵

$$T \stackrel{def}{=} \frac{2\langle \mathcal{T} \rangle}{k_B T N_f} = \left\langle \frac{2\mathcal{T}}{k_B T N_f} \right\rangle = \langle T \rangle ,$$

а значит должна существовать некая наблюдаемая “физическая величина”, мгновенная температура $T = T(\mathbf{x}, \mathbf{v})$. Убирая усреднение получаем выражение для неё:

$$T = T(\mathbf{v}) = \frac{2\mathcal{T}}{k_B N_f} = \frac{\sum_{i=1}^{N_f} m_i v_i^2}{k_B T N_f} . \quad (8.3)$$

Как оказывается, от координат эта мгновенная температура совсем не зависит, только от скоростей. Это выражение окажется для нас очень важным, все термостаты так или иначе связаны с ним.

Раз мы хотим иметь NVT -ансамбль (т.е. с фиксированной температурой), то логично попытаться удерживать эту самую температуру на желаемой отметке. В любой момент времени t МД симуляции мы можем посчитать получившуюся мгновенную температуру системы:

$$\tilde{T}(t) = \frac{2\mathcal{T}(t)}{k_B N_f} = \frac{\sum_{i=1}^{N_f} m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} .$$

Она вполне себе может отличаться от той, что мы хотим навязать термостатом, обозначим её как T_d (индекс “d” и обозначает “desired”, желаемая). Самое простейшее, что мы можем сделать, чтобы и температуру поддержать, и динамику системы не очень изменить, это домножить каждую скорость v_i на некоторый масштабирующий множитель $s \in (0, \infty)$, чтобы “затормозить” ($s < 1$), или наоборот “ускорить” ($s > 1$) движение всех ядер, т.е. охладить и нагреть систему, соответственно. Мгновенная температура, которую мы получим в результате подобного действия, будет:

$$T(t) = \frac{\sum_{i=1}^{N_f} m_i s^2 v_i^2(t)}{k_B N_f} = \frac{2s^2 \mathcal{T}(t)}{k_B N_f} = s^2 \tilde{T}(t) .$$

⁵Спасибо эргодической гипотезе, мы можем подразумевать как усреднение по фазовому пространству, так и по времени.

А мы хотим, чтобы именно финальная температура была равна T_d , значит

$$T_d = T(t) = s^2 \tilde{T}(t) \Rightarrow s^2(t) = \frac{T_d}{\tilde{T}(t)} = \frac{k_B N_f T_d}{2\mathcal{T}} = \frac{k_B N_f T_d}{\sum_{i=1}^{N_f} m_i v_i^2(t)} .$$

Это масштабирование скоростей мы можем выполнять с какой-то периодичностью, и подобный подход простейший пример термостата.

Данная схема, действует на систему глобально: одна переменная s для всех степеней свободы одновременно. Но у подобного подхода, очевидно, есть серьёзный косяк: если очень часто производить коррекцию температуры, то так мы подавим абсолютно все температурные флуктуации в системе, а это не физично. Из-за этого получаемый результат далёк от настоящего NVT -ансамбля. Подобный подход на практике используется редко, но благодаря ему мы получили дополнительную степени свободы s , которую мы и продолжим дальше эксплуатировать.

8.4.3. Термостат Берендсена

Простое масштабирование скоростей работает чересчур агрессивно. Можно попробовать эту агрессивность уменьшить, учтя время релаксации системы.⁶ Для этого можно воспользоваться аналогом соотношения, описывающего релаксацию термодинамической наблюдаемой:

$$\frac{d\mathcal{O}}{dt} = -\frac{\mathcal{O} - \langle \mathcal{O} \rangle}{\tau} ,$$

где τ – время релаксации.

В некотором смысле мгновенная температура тоже является наблюдаемой и тоже должна релаксировать к своему равновесному состоянию T_d :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_d - \tilde{T}(t)) ,$$

где $\tilde{T}(t)$ даётся уравнением 8.3 и обозначает получающуюся мгновенную температуру системы. За время шага Δt эта температура, получившаяся в ходе интегрирования уравнений движения, должна в результате действия термостата упасть/подняться до некоторой новой температуры $s^2 \tilde{T}(t)$, таким образом мы можем записать формальное равенство:

$$\frac{dT}{dt} \approx \frac{\overbrace{(s^2 \tilde{T}(t) - \tilde{T}(t))}^{\Delta T}}{\Delta t} = \frac{1}{\tau}(T_d - \tilde{T}(t)) .$$

⁶В принципе, периодичность масштабирования скоростей тоже можно рассматривать как время релаксации.

А дальше остаётся решить получившееся уравнение $s^2\tilde{T}(t) = \tilde{T}(t) + \frac{\Delta T}{\tau}(T_d - \tilde{T}(t)) \mid : \tilde{T}(t)$, получив финальный ответ:

$$s^2(t) = 1 + \frac{\Delta T}{\tau} \left(\frac{T_d}{\tilde{T}(t)} - 1 \right) = 1 + \frac{\Delta T}{\tau} \left(\frac{N_f k_B T_d}{\mathcal{T}} - 1 \right).$$

Подобный выбор масштабирующего множителя называется термостатом Берендсена⁷ существенно менее агрессивен, а если взять бесконечное время релаксации ($\tau \rightarrow \infty$), то динамика вообще будет идти в формате NVE .

Но у нас теперь появился новый неизвестный параметр τ – время релаксации температуры. Откуда его брать? Да ни откуда! Подбирать по поведению системы на пробных симуляциях, или из каких-то ~~левых~~ эвристических соображений. В случае термостатов новые неизвестные параметры всегда будут нашей кармической платой за то, что мы пытаемся просто промоделировать сложную внешнюю среду, т.к. если уж мы говорим, что есть новая НЁХ, которая действует на систему, то по основному правилу Демиурга, мы должны описать её свойства, иначе НЁХ получится ненаблюдаемой.

Впрочем, термостат Берендсена всё равно плохо воспроизводит канонический ансамбль, поэтому в реальной жизни он используется как стартовый уравнилователь, призванный сгладить бардак, вызванный произвольным выбором начальных условий. Сэмплировать характеристики системы с использованием этого метода термостатирования – не комильфо.⁸

8.4.4. Термостат Нозе-Хувера.

8.4.4.1. Формализм Нозе

Лагранжиан Нозе. Пожалуй, самый известный и один из самых лучших, и теоретически-обоснованных термостатов – это термостат Нозе-Хувера.⁹ В предыдущих разделах, когда мы выводили какие-то соотношения для масштабирующей переменной s мы руководствовались какими-то левыми соображениями. И вот Шуичи Нозе задался целью сделать переменную s нормальной

⁷Выведен в работе [Berendsen et al. \[1984\]](#).

⁸Впрочем, современное наиболее частое использование термостата Берендсена – это костыль для программистов. Когда пишется новый код молекулярного моделирования и туда зачем-то туда хотят присобачить молекулярную динамику, то для формального расширения свойств получившегося продукта (или более вероятно, чтобы отмахнуться от босса или юзеров), программисты дописывают туда этот несчастный суррогат термостата, вместо того, чтобы заимплементировать что-то нормальное, но требующее больших усилий.

⁹“Nosé – Hoover thermostat”, вследствие чего допустимо альтернативное русскоязычное написание “Хувер” → “Тувер”.

переменной, чтобы она подчинялась каким-то нормальным уравнениям, а не суррогатным равенствам.¹⁰ В итоге, он ввёл модифицированный лагранжиан системы + фиктивные степени свободы для термостата:

$$\mathcal{L} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_f} s^2 \frac{m_i \dot{x}_{v,i}^2}{2}}_{\mathcal{T}} + \underbrace{\frac{Q \dot{s}_v^2}{2}}_{\mathcal{T}_s} - \mathcal{V}(\mathbf{x}) - \mathcal{V}_s(s). \quad (8.4)$$

Масштабирующая координата $s \in (0, \infty)$ в этом лагранжиане присоединяется к системе в той же форме, что и в простом масштабировании скоростей, и в термостате Берендсена, но для того, чтобы получилось нормальное движение, были добавлены два дополнительных члена.

- Кинетическая энергия координаты s , $\mathcal{T}_s = \frac{Q \dot{s}_v^2}{2}$. Параметр Q – это эффективная масса для масштабирующей координаты. Поскольку s безразмерна, то $[\dot{s}_v^2] = \text{секунда}^{-2}$, а \mathcal{T}_s должна иметь размерность энергии (Дж), то размерность Q в СИ – это Дж·сек².
- Помимо этого мы ввели потенциал для s (\mathcal{V}_s). Его форма нам пока неизвестна, но её вид, очевидно, должен определить способность получившихся уравнений моделировать NVT -ансамбль.

Заметим, что мы обозначили все производные по времени индексом “v”. Это означает, “виртуальное время”, из-за альтернативной интерпретации координаты s как масштабирующей время координаты. При замене кинетической энергии \mathcal{T} на $s^2 \mathcal{T}$, мы говорим, что новые, настоящие, реальные скорости v_r получаются из промежуточных, ненастоящих, виртуальных скоростей v_v как $\frac{dx}{dt_r} = v_r = s \cdot v_v = s \frac{dx}{dt_v} = \frac{dx}{dt_v/s}$. Вот из этого равенства мы и можем вытащить будто бы $dt_r = \frac{dt_v}{s}$. Иными словами, множитель s не меняет скорости, а коверкает время, растягивая или ускоряя его.

Установим вид неизвестного потенциала \mathcal{V}_s . Для этого воспользуемся эргодической гипотезой. При интегрировании уравнений движения по времени с последующим усреднением мы должны получить канонический ансамбль, т.е. для наблюдаемой $\mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ её среднее значение должно быть $\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \mathcal{O} \rangle_t$, но в соответствии с эргодической гипотезой, заменим его на среднее по фазовому μ -пространству ($\langle \mathcal{O} \rangle_t = \langle \mathcal{O} \rangle_\mu$). Поскольку мы интегрируем уравнения движения, то у нас постоянна энергия, значит система + термостат – это NVE

¹⁰Это он смог сделать в работах [Nosé \[1984\]](#), [Nosé \[1984\]](#).

ансамбль, что соответствует плотности вероятности в фазовом $\delta(\mathcal{H} - E)$.
Значит,

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O} \rangle_\mu &\propto \\ &\propto \int \dots \int \underbrace{dp_{v,1} dp_{v,2} \dots dp_{v,N_f}}_{d\mathbf{p}_v} \underbrace{dp_{v,s} dx_1 dx_2 \dots dx_{N_f}}_{d\mathbf{x}} ds \cdot \\ &\quad \cdot \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \delta(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{x}, p_s, s) - E) . \quad (8.5) \end{aligned}$$

Нам достаточно пропорциональности, т.к. статсумма Z , на которую всё нормируется, также получается из приведённого интеграла, если положить $\mathcal{O} = 1$. Теперь надо бы перейти от лагранжиана Нозе $\mathcal{L}(\dot{\mathbf{x}}_v, \mathbf{x}, \dot{s}_v, s)$ к соответствующему гамильтониану \mathcal{H} . Импульсы и скорости связаны как:

$$\begin{cases} p_{v,i} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_{v,i}} = s^2 m_i \dot{x}_{v,i} & \Rightarrow \dot{x}_{v,i} = \frac{p_{v,i}}{s^2 m_i} \\ p_{s,v} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}_v} = Q \dot{s}_v & \Rightarrow \dot{s}_v = \frac{p_{s,v}}{Q} \end{cases} .$$

Отсюда мы и получаем искомый гамильтониан:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \underbrace{\sum_{i=1}^{N_f} \frac{p_{v,i}^2}{m_i s^2}}_{N_f} + \underbrace{\frac{p_{s,v}^2}{Q}}_{p_{s,v}} - \overbrace{\left(\sum_{i=1}^{N_f} \underbrace{s^2 \frac{m_i \dot{x}_{v,i}^2}{2}}_{\sum_{i=1}^{N_f} \frac{p_{v,i}^2}{2m_i s^2}} + \underbrace{\frac{Q \dot{s}_v^2}{2}}_{\frac{p_{s,v}^2}{2Q}} - V(\mathbf{x}) - V_s(s) \right)}^{\mathcal{L}} = \\ &= \underbrace{\sum_{i=1}^{N_f} \frac{p_{v,i}^2}{2m_i s^2} + \frac{p_{s,v}^2}{2Q}}_{\mathcal{H}'} + V(\mathbf{x}) + V_s(s) = \mathcal{H}'(\mathbf{p}_v, \mathbf{x}, p_{s,v},) + V_s(s) . \end{aligned}$$

Но нас должно смущать, то что \mathbf{p}_v и s присутствуют одновременно в кинетической энергии \mathcal{T} , потому что по-хорошему нам бы отделить известный гамильтониан от неизвестного, ведь вся неизвестность как раз из-за s , точнее из-за потенциала для этой постоянной V_s . Тут приходит на помощь замена $p_{v,i} \rightarrow p'_{v,i} = p_{v,i}/s$. Следовательно, стоящие в интеграле 8.5 надо переписать $dp'_{v,i} = (dp_{v,i})/s \Rightarrow dp_{v,i} = s dp'_{v,i}$, из чего следует, что $d\mathbf{p}_v = dp_{v,1} \dots dp_{v,N_f} = s^{N_f} d\mathbf{p}'_v$. Зная это произведём подстановку в интеграл 8.5:

$$\begin{aligned} \int \dots \int d\mathbf{p}_v dp_{v,s} d\mathbf{x} ds \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \delta(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{x}, p_s, s) - E) = \\ = \int \dots \int d\mathbf{p}'_v dp_{v,s} d\mathbf{x} \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \int_0^\infty s^{N_f} \delta(V_s + \mathcal{H}' - E) ds . \end{aligned}$$

Нашей “хотелкой” является следующее соотношение:¹¹

$$\langle \mathcal{O} \rangle_\mu \propto \int \dots \int d\mathbf{p}'_v dp_{v,s} d\mathbf{x} \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \cdot \exp(-\beta \mathcal{H}') ,$$

иными словами, мы хотим, чтобы на выходе у нас получилось усреднение по Гиббсу. Сравнив “хотелку” с “имелкой” тем, что мы получили, оказывается, что

$$\int_0^\infty s^{N_f} \delta(V_s + \overbrace{\mathcal{H}' - E}^{-(E - \mathcal{H}')}) ds \propto \exp(-\beta \mathcal{H}') \propto \exp(\beta(E - \mathcal{H}')) .$$

Теперь вспомним одно из свойств δ -функции, $\int dx' f(x') \delta(x' - x) = f(x)$, и сравним с имеющимся у нас требованием. Из него мы можем формально записать следующее:

$$\begin{aligned} \exp(\beta(E - \mathcal{H}')) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overbrace{dV_s \exp(\beta V_s) \delta(V_s - (E - \mathcal{H}'))}^a \propto \\ \propto \int_0^\infty \overbrace{ds s^{N_f} \delta(V_s - (E - \mathcal{H}'))}^b , \end{aligned}$$

откуда мы вытаскиваем дифференциальное уравнение $a \propto b$, что эквивалентно $a = c \cdot b$, где c – некоторая постоянная:

$$\exp(\beta V_s) dV_s = c \cdot s^{N_f} ds . \quad (8.6)$$

Решить это уравнение проблем никаких не представляет:¹²

$$\begin{aligned} \exp(\beta V_s) dV_s = c \cdot s^{N_f} ds \Rightarrow \int_{-\infty}^{V_s} \exp(\beta \tilde{V}_s) d\tilde{V}_s = \int_0^s \tilde{s}^{N_f} d\tilde{s} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\exp(\beta \tilde{V}_s)}{\beta} = c \cdot \frac{s^{N_f+1}}{N_f+1} \Rightarrow \beta \tilde{V}_s = \ln \left(\beta c \cdot \frac{s^{N_f+1}}{N_f+1} \right) = \end{aligned}$$

¹¹Присутствие p_s в \mathcal{H}' ничего не портит, т.к. наблюдаемая \mathcal{O} от него не зависит, с другими переменными оно никак не связано, так что по-сути это просто даёт нам дополнительный множитель $\int_{-\infty}^{+\infty} dp_s \exp(-\beta \mathcal{T}_s)$, который всё равно исчезнет при нормировке на статсумму.

¹²В конце ещё и используем произвольность константы интегрирования c , чтобы подчистить хвосты.

$$\begin{aligned}
&= \underbrace{\ln(\beta c / (N_f + 1))}_{\text{можем положить равным 0}} + (N_f + 1) \cdot \ln(s) \Rightarrow \\
&\Rightarrow V_s = \frac{N_f + 1}{\beta} \ln(s) = (N_f + 1) k_B T \ln(s) .
\end{aligned}$$

Потенциал для координаты s оказался весьма неожиданным, логарифмическим, но зато теперь мы уж точно можем записать лагранжиан Нозе

$$\mathcal{L} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_f} s^2 \frac{m_i \dot{x}_{v,i}^2}{2}}_{\mathcal{T}} + \underbrace{\frac{Q \dot{s}_v^2}{2}}_{\mathcal{T}_s} - \mathcal{V}(\mathbf{x}) - (N_f + 1) k_B T \ln(s) , \quad (8.7)$$

и перейти к поиску уравнений движения.

Уравнения Нозе. Есть лагранжиан – есть уравнения лагранжа. Смотрим на лагранжиан 8.7 и ~~о~~укливаем выписываем из него нужные нам уравнения.



$$\begin{aligned}
0 &= \frac{d}{dt_v} \overbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{x}_{v,i}}}^{s^2 m_i \dot{x}_{v,i}} - \overbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i}}^{-\frac{\partial V}{\partial x_i} = F_i} = 2m_i s \cdot \dot{s}_v \cdot \dot{x}_{v,i} + s^2 m_i \ddot{x}_{v,i} - F_i \Rightarrow \\
&\Rightarrow m_i s^2 \ddot{x}_{v,i} = F_i - 2m_i s \cdot \underbrace{\dot{s}_v}_{\gamma} \cdot \dot{x}_{v,i} = F_i - 2m_i \gamma s \dot{x}_{v,i} , \quad (8.8)
\end{aligned}$$

где мы обозначили $\dot{s}_v = \gamma$, как коэффициент трения, т.к. соответствующий член $m_i \gamma s \dot{x}_{v,i}$ размерности силы, уж очень напоминает силу трения, а γ – коэффициент трения, причём с правильной размерностью обратного времени. Аналогично для s :

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{d}{dt_v} \overbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}_v}}^{Q \dot{s}_v} - \overbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial s_{v,i}}} = Q \ddot{s}_v - \left(2s \sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i \dot{x}_{v,i}^2}{2} - \frac{(N_f + 1) k_B T}{s} \right) \Rightarrow \\
&\Rightarrow Q \ddot{s}_v = \left(2s \frac{s}{s} \sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i \dot{x}_{v,i}^2}{2} - \frac{(N_f + 1) k_B T}{s} \right) = \\
&= \frac{1}{s} \left(2 \underbrace{\sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i \dot{x}_{v,i}^2 s^2}{2}}_{\mathcal{T}} - (N_f + 1) k_B T \right) \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow Qs\ddot{s}_v = 2 \overbrace{\sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i \dot{x}_{v,i}^2 s^2}{2}}^{\mathcal{I}} - (N_f + 1)k_B T . \quad (8.9)$$

Собственно, вот они, уравнения Нозе. Интегрируй эту систему, получай радость от жизни, и траекторию, эмулирующую NVT -ансамбль. Проблема возникает с численным интегрированием, т.к. эти уравнения неприятно сильно сцеплены. Может есть способ сделать то же самое, но не настолько сложно и запутанно?

8.4.4.2. Формализм Нозе-Хувера.

Хувер не так просто примазался к работе Нозе.¹³ Он превратил приведённую выше страховодину в красивую систему уравнений. Его идею мы уже узнали в начале предыдущего раздела (8.4.4.1.): масштабирующую координату s надо воспринимать не как повелителя скорости, а как повелителя времени, удлиняющую и укорачивающую оное:

$$dt_r = \frac{dt_v}{s} \Leftrightarrow dt_v = s dt_r , \quad (8.10)$$

где dt_r обозначает реальный шаг по реальному времени, а dt_v – по виртуальному.

Теперь надо переписать все производные по виртуальному времени через производные в реальном времени. Из скоростей атомов $\dot{x}_{r,i} = s \cdot \dot{x}_{v,i}$ мы соотношение 8.10 и вывели, поэтому сделаем то же самое для скорости изменения константы s :

$$\gamma = \dot{s}_v = \frac{ds}{dt_v} = \frac{ds}{s dt_r} = \frac{\dot{s}_r}{s} .$$

Зная первые производные, мы можем найти и вторые (т.е. ускорения). Опять же, стартуем с ускорений для атомов:

$$\begin{aligned} \ddot{x}_{r,i} &= \underbrace{\frac{d}{dt_r}}_{dt_v/s} \overbrace{\dot{x}_{r,i}}^{s\dot{x}_{v,i}} = s \frac{ds\dot{x}_{v,i}}{dt_v} = s (s\ddot{x}_{v,i} + \dot{s}_v \dot{x}_{v,i}) = s^2 \ddot{x}_{v,i} + \underbrace{\dot{s}_v}_{\gamma} \underbrace{s\dot{x}_{v,i}}_{\dot{x}_{r,i}} = s^2 \ddot{x}_{v,i} + \gamma \dot{x}_{r,i} \Rightarrow \\ &\Rightarrow s^2 \ddot{x}_{v,i} = \ddot{x}_{r,i} - \gamma \dot{x}_{r,i} . \end{aligned}$$

¹³В работе Hoover [1985].

Теперь, подставляя это уравнение Нозе 8.8 получаем:

$$m_i \overbrace{s^2 \ddot{x}_{v,i}}^{\ddot{x}_{r,i} - \gamma \dot{x}_{r,i}} = F_i - 2m_i \gamma \overbrace{s \dot{x}_{v,i}}^{\dot{x}_{r,i}} \Rightarrow m_i \ddot{x}_{r,i} = F_i - m_i \gamma \dot{x}_{r,i} ,$$

т.е. тупо движение частицы в среде с коэффициентом трения γ . А теперь проделываем то же самое и для ускорения s :

$$\ddot{s}_v = \underbrace{\frac{d \overbrace{\dot{s}_v}^{\gamma}}{dt_v}}_{s dt_r} = \frac{1}{s} \frac{d\gamma}{dt_r} = \frac{1}{s} \dot{\gamma}_r \Rightarrow s \ddot{s}_v = \dot{\gamma}_r .$$

Подставляя этот результат в 8.9 получаем:

$$Q \overbrace{s \ddot{s}_v}^{\dot{\gamma}_r} = 2 \underbrace{\sum_{i=1}^{N_f} \frac{m_i \overbrace{\dot{x}_{v,i}^2 s^2}^{\dot{x}_{r,i}^2}}{2}}_{\mathcal{T}} - (N_f + 1) k_B T \Rightarrow Q \dot{\gamma}_r = 2 \mathcal{T} - (N_f + 1) k_B T .$$

Красотища! Только если мы попытаемся провести моделирование для какой-нибудь реальной системы с использованием полученных уравнений, то в результате у нас получится ерунда: температура будет завышена.¹⁴ В чём же дело?

Оказывается, что у нас поломалась вторая, временная, часть эргодической гипотезы. Когда мы работали в виртуальном времени и выводили вид потенциала V_s , мы предполагали:

$$\int dt_v \mathcal{O}(t) \propto \langle \mathcal{O} \rangle_t = \langle \mathcal{O} \rangle_\mu = \int \dots \int d\mathbf{p}_v dp_{v,s} d\mathbf{x} ds \mathcal{O}(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \delta(\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{x}, p_s, s) - E) .$$

Теперь же мы ввели реальное время, поэтому среднее по времени переписывается как $\langle \mathcal{O} \rangle_t \propto \int dt_v \mathcal{O}(t) = \int dt_r s \mathcal{O}(t)$, чтобы всё сохранилось. А при интегрировании вдоль траектории, полученной из новых уравнений, мы используем формулу $\int dt_r \mathcal{O}(t)$, которая отличается от нашего изначального предположения о том, как устроен мир нашего термостата. К счастью, если мы проделаем ту же самую процедуру выведения формы потенциала, но заменив \mathcal{O} на \mathcal{O}/s (чтобы соответствовать новым реалиям), всё что изменится – это

¹⁴При этом это завышение будет падать с ростом N_f , и для достаточно большого числа частиц мы его уже не заметим.

степень s в уравнении 8.6, вместо s^{N_f} возникнет s^{N_f-1} . Значит, когда мы решим это уравнение, ту же форму потенциала V_s , но с другим коэффициентом:

$$V_s = N_f k_B T \ln(s) .$$

Это выражение означает, что в формализме Нозе-Хувера надо везде будет заменить $N_f + 1$ на N_f , и всё станет как надо.

Итоговые, правильные уравнения Нозе-Хувера выглядят так:¹⁵

$$\begin{cases} m_i \ddot{x}_i = F_i - m_i \gamma \dot{x}_i , \\ Q \dot{\gamma} = 2\mathcal{T} - N_f k_B T . \end{cases} \quad (8.11)$$

Шикарно и красиво: уравнение на частицу в вязкой среде + уравнение на коэффициент вязкости. Куда уж проще.

Стоит заметить, что если мы перестроим лагранжиан Нозе 8.4 в новых координатах, то уравнения 8.11 мы из него вывести не сможем. С гамильтонианом будет то же самое. Это как раз пример того, что ввести трение в гамильтоновы системы сложно.

Второе уравнение, часто переписывают как

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{Q} (2\mathcal{T} - N_f k_B T) = \overbrace{\frac{N_f k_B T}{Q}}^{\tau_{\text{NH}}^{-2}} \left(\frac{2\mathcal{T}}{N_f k_B T} - 1 \right) ,$$

где можно ввести новую величину размерности времени:

$$\tau_{\text{NH}}^2 = \frac{Q}{N_f k_B T} .$$

Чем больше Q , тем медленнее меняется наш коэффициент трения γ , и тем больше будет и τ_{NH} . Вот эту величину и называют периодом релаксации для термостата Нозе-Хувера, потому что колебания γ будут именно такого порядка величины. Эту же величину часто используют для задания Q , т.к. гораздо удобнее мыслить в характеристических временах системы, чем в непонятно каких эффективных массоподобных характеристиках странной размерности.

¹⁵Заодно опускаем индекс “г”, очевидно, что теперь мы только в нормальном времени работаем.

8.4.4.3. Косяки термостата Нозе-Хувера

*'Cause I got high
Because I got high
Because I got high*

*Afroman раскрывает почему
термостат Нозе-Хувера не всегда
работает хорошо*



Если бы всё было так, как мы захотели, то Вселенная была бы совсем другой: в ней бы жили одни пони и какали бабочками. Мы построили очень красивую конструкцию – термостат Нозе-Хувера, но было бы странно, что вот таким простым способом мы бы могли симитировать абсолютно любое окружение для системы. У обсуждаемой модели есть один главный недостаток: если нарушается главное условие, которое мы использовали при выводе модели (условие эргодичности траектории), то на выходе мы получим какую-то ерунду. А такое вообще может быть?

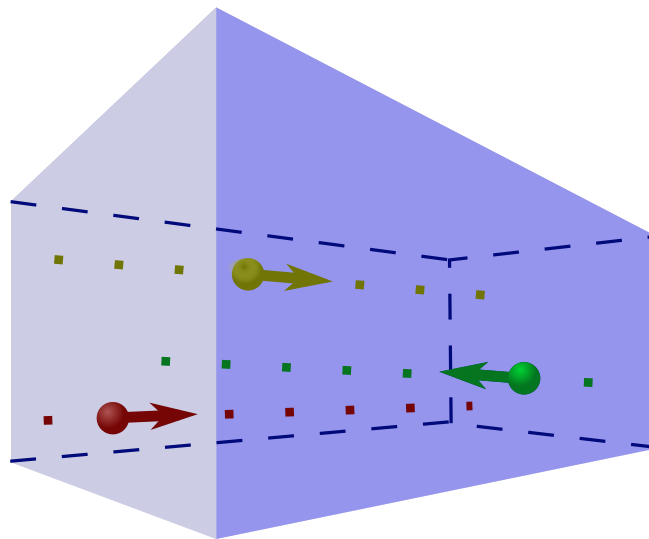


Рис. 8.3 Пример неэргодической NVE -системы, неэргодическая коробочка.

Давайте рассмотрим канонический пример идеальной неэргодической системы в случае NVE -ансамбля (см. рисунок 8.3). Представим себе ящик, в котором атомы летают перпендикулярно одной стенке и параллельно двум другим. Каждый атом ударяется в стенку под углом 90° и улетает в обратном направлении. Расстояние между траекториями любой пары атомов много больше, чем размер самих атомов, а значит они не сталкиваются. А взаимодействия между частицами никакого нет. У каждого атома только две стенки,

только хардкор, только идеальные упругие удары. Иными словами, как атомы изначально летали по одной линии, так, отпрыгивая от стенок обратном направлении, они и продолжают летать вечно. При этом фазовое пространство при фиксированной энергии системы (скорости всех атомов всегда постоянны по модулю, т.е. сохраняется полная кинетическая энергия атомов) куда больше, чем покрывается подобной конфигурацией: как минимум, мы могли бы перенаправить все траектории перпендикулярно другой стенке (а что уж там говорить о случайных различных ориентациях). Мораль сей басни такова: если в системе есть явные или скрытые симметрии, то это приводит к новым законам сохранения.

К сожалению, подобное случается даже для простейших систем. Канонический пример: применение термостата Нозе-Хувера к гармоническому осциллятору. Теоретический анализ неэргодичности данной системы достаточно сложен,¹⁶ поэтому ограничимся численным примером, ведь, собственно, так эта неэргодичность и была обнаружена.¹⁷

Что мы ожидаем получить для классического гармонического осциллятора в NVT -ансамбле? Распределение для гармонического осциллятора с лагранжианом $\mathcal{L} = \frac{mv^2}{2} - \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ (полная энергия, тогда, очевидно, равна $\frac{mv^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$) в фазовом пространстве (x, v) легко получить:

$$P(x, v)dx dv \propto \exp \left(-\beta \left(\frac{mv^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \right),$$

это двумерная гауссова функция.

Траектория, отвечающая случаю NVE -ансамбля нам тоже хорошо известна: $E(t) = \text{const}(t) = \frac{mv^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ — это уравнение для эллипса в координатах (x, v) .

Что же мы получим, если проведём моделирование с термостатом Нозе-Хувера для гармонического осциллятора? А вот что (см. рис. 8.4): долбаный бублик! Т.е. мы как будто взяли кучу траекторий NVE и размазали их туда-сюда.

Может хоть получающееся распределение напоминает ожидаемый результат (2D-гауссиану)? Да не особо, см. рис. 8.5 и 8.6!¹⁸ Проблема связана с малым количеством степеней свободы, в результате чего системы являются неэргодическими. Если же в рассмотренном нами примере неэргодической ко-

¹⁶См. например Legoll et al. [2006].

¹⁷В оригинальной статье Хувера Hoover [1985].

¹⁸Ну, для поклонников работ Пабло Пикассо или кого-то ещё может и покажется, что картинка похожа, но с прикладной точки зрения, сходства почти нет.

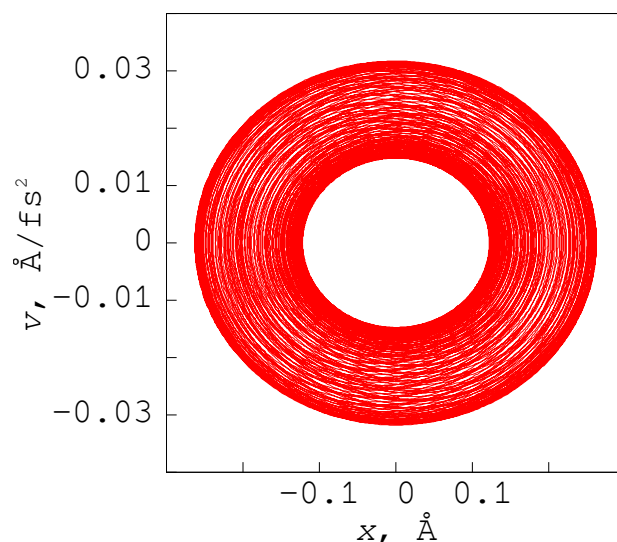


Рис. 8.4 Иллюстрация неэргодического поведения термостата Нозе-Хувера. Симуляция выполнена для гармонического осциллятора с частотой $\omega = 4000 \text{ см}^{-1}$, массой $m = 1 \text{ а.е.м.}$, термостатировалась система при $T = 300 \text{ K}$, $\tau_{\text{NH}} = 50 \text{ фс}$, шаг интегрирования $\Delta t = 0.1 \text{ фс}$.

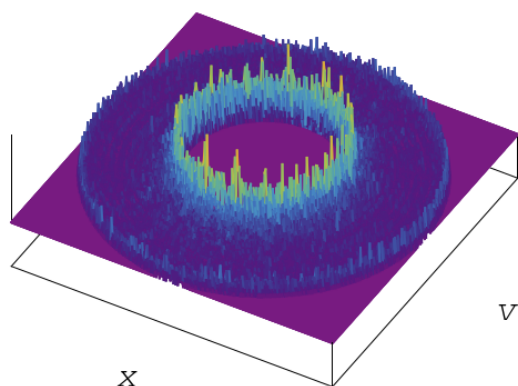


Рис. 8.5 Распределение в фазовом пространстве, полученное из траектории, приведённой на рис. 8.4

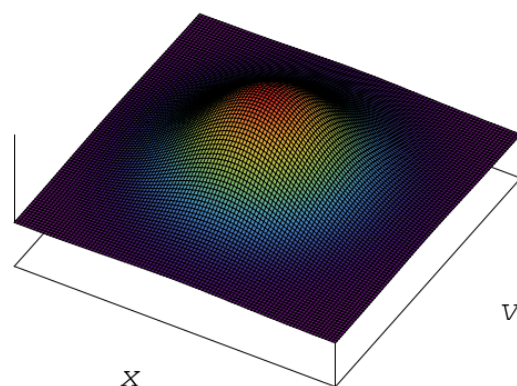


Рис. 8.6 Распределение в фазовом пространстве для гармонического осциллятора в NVT -ансамбле.

робочки чуть-чуть испортить симметрию при очень большом числе частиц, то в результате всё пойдёт в тартарары, смешаются и люди и кони, и воцарит NVE -эргодичность и хаос!!! Но, чем меньше частиц, тем дольше придётся ждать хаоса, и не факт, что он вообще случится. Поэтому проблемы эргодичности в случае многочастичных систем практически не играют роли, поскольку сами степени свободы взаимодействуя делают всё для неэргодичности. В

случае же малоатомных систем приходится всё извращаться...

8.4.4.4. Цепи Нозе-Хувера

*Скованные одной цепью,
Связанные одной целью.*

*Теперь мы понимаем, что целью было
моделирование канонического (NVT)
ансамбля*

Как же именно извратиться, мы же с таким трудом вывели такие красивые финальные уравнения Нозе-Хувера (система уравнений 8.11). Неужели нам теперь нужно начинать сначала?

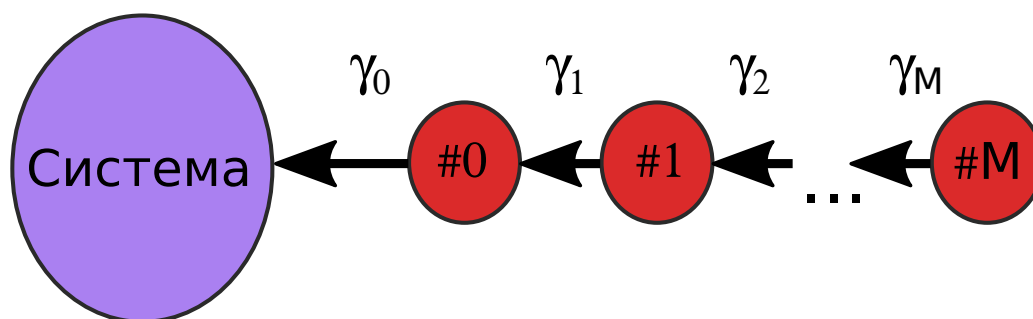


Рис. 8.7 Принцип построения термостата “цепи Нозе-Хувера”.

Обратимся вновь к нашей модели неэргодической коробочки. Если бы мы погрузили эту коробочку в некоторую среду с температурой T (т.е. $NVE \rightarrow NVT$), то через стенки бы внешняя среда придавала/отнимала бы энергию у молекул, а может быть даже за счёт сильных ударов “извне” стенки бы начали локально деформироваться, вследствие чего симметрия бы была нарушена, и внутри коробочки бы установился хаос и анархия. Мораль – чем сильнее флуктуирует термостат, тем лучше это для эргодичности и установления равновесия. Значит можно ввести ещё дополнительных степеней свободы, чтобы стало всё хорошо.

А почему бы просто не добавлять новые степени свободы для нагрева не всей большой системы (молекулярная система + термостат), а термостатировать только сам термостат.¹⁹ А потом термостатировать термостат, который термостатирует термостат, который термостатирует систему? А потом... Впрочем, лучше взглянуть на рисунок 8.7. Иными словами, предполагается последовательно присоединять новый термостат только к крайнему, а через него

¹⁹Это предложено в работе Martyna et al. [1992].

воздействие в итоге передастся на систему. Термостат, построенный на такой схеме, называется цепями Нозе-Хувера (из рисунка 8.7 понятно почему). Чтобы не делать все выводы заново, просто напишем новую систему уравнений по логике уже выведенной. Обозначив наш изначальный, честный, термостат и все его параметры индексом “0”, в соответствии со схемой 8.7 получаем:²⁰

$$\begin{cases} m_i \ddot{x}_i = F_i - m_i \gamma_0 \dot{x}_i, \\ Q_0 \dot{\gamma}_0 = (2\mathcal{T} - N_f k_B T) - Q_0 \gamma_1 \gamma_0, \\ Q_1 \dot{\gamma}_1 = (Q_0 \gamma_0^2 - k_B T) - Q_1 \gamma_2 \gamma_1, \\ \vdots \\ Q_{M-1} \dot{\gamma}_{M-1} = (Q_{M-2} \gamma_{M-2}^2 - k_B T) - Q_{M-1} \gamma_M \gamma_{M-1}, \\ Q_M \dot{\gamma}_M = (Q_{M-1} \gamma_{M-1}^2 - k_B T). \end{cases} \quad (8.12)$$

Собственно, вот. Длина цепи – это $M + 1$ (т.е. общее число всех дополнительных степеней свободы поверх степеней свободы системы).

И действительно, действуя по этой схеме можно и правда добиться более хорошего воспроизведения NVT -ансамбля!²¹

8.4.5. Термостат Андерсена

Все рассмотренные нами предыдущие схемы моделирования NVT -ансамбля отличались одним важным аспектом: термостатирующая степень свободы (s или γ) изменялись в соответствии с определёнными уравнениями, связанными с состоянием системы. Но, конечно, такой взгляд на термодинамические системы, где балом правит случайность, немного странный. Чтобы исправить это недоразумение и существуют схемы термостатов, в которые заложена случайность. Рассмотрим один из них: термостат Андерсена.²²

Этот термостат, имхо, являет собой образец простоты и элегантности. Построен он на простейшей идее: в реальности влияние системы, в основном, сводится к ударам о молекулы. Таким образом, если мы как-то смоделируем ударение внешней системы о интересующую нас молекулярную системы, мы получим адекватное описание NVT -ансамбля.

²⁰Для каждого термостата его удвоенная кинетическая энергия – это $2\mathcal{T}_i = Q_i \gamma_i^2$, а число степеней свободы (т.е. пар координата – скорость) $N_{f,i} = 1$.

²¹Правда ситуации с одномерным гармоническим осциллятором и другими малыми системами это не спасает, [Patra and Bhattacharya \[2014\]](#) но с ростом размеры системы всё тоже улучшается и в случае цепей Нозе-Хувера.

²²Выведен в работе [Andersen \[1980\]](#).

Куда уж проще? Термостат Андерсена является однопараметрическим, т.е. у него есть только один параметр, задаваемый юзером: частота столкновений термостата с молекулярной системой (ν , в Гц = сек⁻¹). Эта величина задаёт вероятность столкновения молекулы за один шаг по времени Δt , эта вероятность, очевидно, равна $\nu\Delta t$.

Алгоритмически это выглядит следующим образом.²³ На каждом i -м шаге траектории выполняются следующие действия.

- Случайно выбирается степень свободы, с которой происходит столкновение. Из всего массива координат-импульсов выбирается одна пара, её номер случайно генерируется из случайного распределения целых чисел в заданном диапазоне. Или можно брать даже не одну координату, а сразу тройку пар, отвечающие за один атом. Короче, тут полная свобода и анархия для творчества.
- После генерируется случайное число $\xi \in [0, 1]$, и дальше два варианта развития событий:
 - если $\xi > \nu\Delta t$, то ничего не происходит,
 - если же $\xi \leq \nu\Delta t$, то тогда скорость для выбранной степени свободы заменяется на новую, сгенерированную из Максвелловского распределения (по процедурам, описанным в разделе 8.3.).

Всё!

Естественно, слишком частые соударения (большая ν) приведут к тому, что динамику системы за Максвеллом мы вообще не увидим, а слишком редкие (малая ν) – к тому, что мы за время моделирования так и не увидим NVT -ансамбля. Поэтому как обычно, проблема выбора правильного параметра термостата – это обычная беда. Но зато как просто и красиво.

8.5. Теорема о равнораспределении

Часто для анализа результатов МД моделирования привлекают эту теорему.²⁴ Итак, теорема о равнораспределении гласит: если для какой-то обобщённой координаты ξ (координаты, импульса, скорости и т.д.) энергия, связанная с ней имеет квадратичный вид ($E(\xi) = \frac{a\xi^2}{2}$),

²³Тут представлена одна из вариаций на тему, на самом деле в некоторых деталях можно по-разному извращаться.

²⁴На самом деле мы с ней уже знакомы в разных видах, просто не знали, что она так называется.

то при температуре T на этой степени свободы в среднем будет находиться энергия $\frac{k_B T}{2}$.

Доказательство этого утверждения проще паренной тыквы:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} E(\xi) \exp\left(-\frac{E(\xi)}{k_B T}\right) d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{E(\xi)}{k_B T}\right) d\xi} = \\
 &= \frac{(a/2) \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 \exp\left(-\frac{\xi^2}{2} \cdot \frac{1}{\overbrace{(k_B T/a)}^{\sigma_\xi^2}}\right) d\xi}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{2 \underbrace{(k_B T/a)}_{\sigma_\xi^2}}\right) d\xi} = \\
 &= \frac{a}{2} \sigma_\xi^2 = \frac{k_B T}{2}.
 \end{aligned}$$

Из этой теоремы получается куча всего интересного:

- средняя кинетическая энергия вдоль каждой из координат $\langle \mathcal{T}_{\text{tr}} \rangle = \langle \frac{mv^2}{2} \rangle = \frac{k_B T}{2}$,
- средняя кинетическая вращательная энергия вдоль одной из осей $\langle \mathcal{T}_{\text{rot}} \rangle = \langle \frac{J^2}{2I} \rangle = \frac{k_B T}{2}$
- для гармонического осциллятора его кинетическая энергия та же, что и для поступательного движения, а средняя потенциальная энергия $\langle \mathcal{V} \rangle = \langle \frac{m\omega^2 x^2}{2} \rangle = \frac{k_B T}{2}$, следовательно, средняя его энергия $\langle E_{\text{HO}} \rangle = k_B T$.

Всем всё поровну, да это просто коммунизм какой-то! Соответственно, грубо оценить качество молдинамики можно посчитав среднюю энергию интересующей степени свободы. Если отклонение от $\frac{k_B T}{2}$ сильное, значит что-то не так.

Но! Как всегда есть одна маааленькая деталь. В реальности многие молекулярные системы (особенно слабосвязанные) – очень ангармонические. А значит отклонение потенциальной энергии от квадратичного потенциала может быть весьма значительным. В этих случаях теорема о равнораспределении будет неприменимой, и очень важно не душить и не пресекать подобное поведение внутри симуляций.²⁵

²⁵Грубое правило такое: для валентных колебаний, колебаний валентных углов – грубо, но должна

8.6. Литература к главе

- Д. Френкель and Б. Смит. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям. М.: “Научный мир”, 2013,
- Д.В. Хеерман. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: “Наука”, 1990,
- T. Schlick. Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010,
- C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002,
- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999,
- M. Abraham, B. Hess, D. van der Spoel, E. Lindahl, and the GROMACS - development team. Gromacs user manual version 2016, 2016. URL www.gromacs.org.

Глава 9

Неадиабатическая молекулярная динамика

9.1. Общая идея

Пришло время скинуть первую пару розовых очков, которые мы надели, изучая методы симуляции молекулярных систем. Мы откажемся от предположения, что система живет в соответствии с приближением Борна – Оппенгеймера, т.е. в одном избранном электронном состоянии. Приближение Борна – Оппенгеймера в реальных системах может вполне себе нарушаться. Но такое поведение чаще всего свойственно нестационарным системам, в которых происходят какие-то необратимые и неравновесные химические превращения. Вероятнее всего превращения были индуцированы или фотохимически (т.е. до фотонами вплоть до рентгеновских) или радиационно индуцированные (любым видом радиации: ионами, электронами или γ -квантами). Поэтому методы, которые мы здесь рассмотрим, в основной своей массе используются для изучения всевозможных неравновесных процессов, хотя комбинировать эти симуляции с теми же термостатами нам никто не запрещает, лишь бы это моделировало реальность.¹

Нам предстоит понять как правильно описывать движения системы по нескольким ППЭ одновременно. Мы можем параметризовать нашу электронно-ядерную волновую функцию $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$, зависящую от координат ядер (\mathbf{R}),

¹Примером “равновесной” системы, где можно комбинировать неадиабатическую динамику с равновесными процессами является плазма.

электронов (\mathbf{r}) и времени (t), например, как:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_j \chi_j(\mathbf{R}, t) \Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}) , \quad (9.1)$$

где Φ_j – это электронные волновые функции, зависящие от положений электронов и ядер,² а χ_j – это ядерные волновые функции, являющиеся коэффициентами разложения по электронным состояниям, описываемым функциями Φ_j . Гамильтонианом этого уравнения является молекулярный гамильтониан $\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_{\text{n}} + \hat{H}_{\text{e}}$,³ где \hat{T}_{n} – кинетическая энергия ядер, а \hat{H}_{e} – электронный гамильтониан, состоящий из электронной кинетической энергии + кулоновских взаимодействий между всеми частицами молекулы.

Для описания поведения системы во времени надо решать нестационарное уравнение Шрёдингера $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$. Но в молекулярной динамике у нас ядра описываются классически, а значит вместо волнового пакета, даваемого волновыми функциями χ у нас должна фигурировать траектория ядер $\mathbf{R}(t)$. Следовательно, пару “молекулярный гамильтониан + полная волновая функция” ($\hat{H}_{\text{mol}}, \Psi$) надо редуцировать к чему-то более простому.

Во-первых, очевидно, из гамильтониана надо выкинуть кусок, описывающий кинетическую энергию ядер \hat{T}_{n} , ибо нефиг ему там делать, т.к. ядра теперь классические. Следовательно, \hat{H}_{mol} превращается в электронный гамильтониан \hat{H}_{e} . В волновой же функцию, избавляясь от ядерной волновой функции мы должны оставить некий коэффициент $c(t)$, описывающий распределение по электронным состояниям в каждый момент времени, из-за чего мы получаем новое представление

$$\psi(\mathbf{R}(t), \mathbf{r}, t) = \sum_j c_j(t) \Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t)) . \quad (9.2)$$

И наше уравнение Шрёдингера для решения теперь имеет вид:

$$i\hbar \sum_j \frac{\partial c_j \cdot \Phi_j}{\partial t} = i\hbar \sum_j \left(\dot{c}_j \Phi_j + c_j \frac{\partial \Phi_j}{\partial t} \right) = \sum_j c_j \hat{H}_{\text{e}} \Phi_j ,$$

причём мы можем представить $\frac{\partial \Phi_j}{\partial t}$ ещё и как $\frac{\partial \Phi_j(\mathbf{r}, \mathbf{R}(t))}{\partial t} = (\nabla_{\mathbf{R}} \Phi_j) \cdot \dot{\mathbf{R}}$.

Наши электронные состояния не обязаны быть решениями электронного уравнения $\hat{H}_{\text{e}} \Phi_j = E_j \Phi_j$, но, конечно, они должны быть ортонормированными $\langle \Phi_i, \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Поэтому сделаем как обычно: домножим слева уравнение

²Для нас совсем не обязательно, чтобы эти функции были решением электронного уравнения Шрёдингера. Иными словами нас устраивает как адиабатическое представление, так и любое диабатическое.

³Естественно, при желании мы можем туда и внешние поля (электрическое и/или магнитное) допихать.

Шрёдингера на комплексно-сопряжённую к каждой из функций Φ_i и проинтегрируем по всем электронным координатам ($\langle \Phi_i | \times i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_e \psi$). В результате уравнение превращается в

$$i\hbar \sum_j \left(\dot{c}_j \underbrace{\langle \Phi_i, \Phi_j \rangle}_{\delta_{ij}} + c_j \underbrace{\left\langle \Phi_i, \frac{\partial \Phi_j}{\partial t} \right\rangle}_{\Lambda_{ij}} \right) = \sum_j c_j \underbrace{\langle \Phi_i, \hat{H}_e \Phi_j \rangle}_{H_{ij}},$$

где $\Lambda_{ij} = \left\langle \Phi_i, \frac{\partial \Phi_j}{\partial t} \right\rangle = \langle \Phi_i, \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_j \rangle \cdot \dot{\mathbf{R}}$ – т.н. элементы неадиабатического сопряжения (nonadiabatic couplings), отвечающие за перескок системы с одного электронного состояния на другое, а H_{ij} – просто элементы матрицы электронного гамильтониана в базисе функций $\{\Phi_j\}_j$.⁴ В итоге наше уравнение для эволюции заселённости $|c_i|^2$ каждого электронного состояния Φ_i имеет неприлично простой вид

$$\dot{c}_i = \sum_j \left(\frac{H_{ij}}{i\hbar} - \Lambda_{ij} \right) c_j. \quad (9.3)$$

Решение этого уравнения неявно включает учёт координат ядер \mathbf{R} внутри электронного гамильтониана и в коэффициентах неадиабатического сопряжения, следовательно нужно ещё уравнение на движение ядер. И существует два основных подхода к этой проблеме: усреднённый и случайный методы.

9.2. Эренфестовская динамика

Первый вариант решения проблемы опирается на теорему Эренфеста.⁵ Она утверждает, что если у нас есть некоторая наблюдаемая \mathcal{O} , даваемая оператором $\hat{\mathcal{O}}$, то её временная эволюция её среднего значения $\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \psi, \hat{\mathcal{O}} \psi \rangle$ будет подчиняться уравнению:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathcal{O}, \hat{H}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial t} \right\rangle,$$

где $\left\langle \frac{\partial \mathcal{O}}{\partial t} \right\rangle = \langle \psi, \frac{\partial \hat{\mathcal{O}}}{\partial t} \psi \rangle$.

⁴Если $\hat{H}_e \Phi_i = E_i \Phi_i$, то $H_{ij} = E_i \delta_{ij}$, то интегралы $\langle \Phi_i, \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_j \rangle$ равны нулю при $i = j$, а при $i \neq j$ могут считаться по формуле $\langle \Phi_i, \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_j \rangle = \frac{\langle \Phi_i, \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H}_e \Phi_j \rangle}{E_i - E_j}$.

⁵1927-го года, [Ehrenfest \[1927\]](#) о ней можно поподробнее почитать в [Иванов \[2015\]](#).

Теперь если мы попробуем подставить в качестве наблюдаемой координату частицы x , то с учётом $\frac{\partial \hat{x}}{\partial t} = 0$ и $[\hat{x}, \hat{H}] = [\hat{x}, \hat{T}] + \underbrace{[\hat{x}, \hat{V}]}_0 = \frac{i\hbar}{m}\hat{p}_x$, где m – масса частицы, получим

$$\frac{d}{dt}\langle x \rangle = \frac{1}{m}\langle p_x \rangle ,$$

т.е. среднее значение скорости средней координаты связано со средним значением импульса классическим соотношением $p = mv$.

А если мы возьмём в качестве наблюдаемой импульс p_x , уравнение, то с учётом того, что $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, и следовательно $\frac{\partial \hat{p}_x}{\partial t} = 0$ и $[\hat{p}_x, \hat{H}] = \underbrace{[\hat{p}_x, \hat{T}]}_0 + [\hat{p}_x, \hat{V}] = -i\hbar\frac{\partial \hat{V}}{\partial x}$ возникнет

$$\frac{d}{dt}\langle p_x \rangle = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle ,$$

а это ни что иное как второй закон Ньютона, но для средних значений наблюдаемых квантовой системы. Среднее же значение импульса в своей эволюции руководствуется средней силой $F_x = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle$.

Мы же в свою очередь теперь можем попробовать применить интерпретацию траектории ядер, как некоего среднего значения положения/импульса системы, поэтому на неё должна действовать некая усреднённая сила. Её привлекают из усреднённой ППЭ

$$\langle E_e \rangle = \sum_i |c_i(t)|^2 \langle \Phi_i, \hat{H}_e \Phi_i \rangle ,$$

где состояние системы у нас даётся той самой усреднённой электронной волновой функцией (ур. 9.2), получаемой эволюцией во времени по уравнению 9.3. Силы в эренфестовской динамике имеют вид⁶

$$\mathbf{F} = \nabla_{\mathbf{R}} \langle E_e \rangle .$$

⁶Если $\hat{H}_e \Phi_i = E_i \Phi_i$, то можно применять теорему Гельмана-Фейнмана (см. раздел 6.3.), в следствии чего выражение превращается в $\mathbf{F} = \sum_i |c_i(t)|^2 \langle \Phi_i, \nabla_{\mathbf{R}} \hat{H}_e \Phi_i \rangle$.

9.3. Прыжки по поверхностям

Принципы получения небольших количеств конечной невероятности «...», были, разумеется, прекрасно известны, – и такие генераторы частенько использовались для создания непринужденной атмосферы на званых вечерах: с их помощью можно было, в соответствии с теорией неопределенности, заставить, например, нижнее белье хозяйки дома внезапно отпрыгнуть на метр в сторону. Однако, многие уважаемые физики отказывались признавать бесконечно-невероятные двигатели, частично потому, что это подрывало основы науки, но также и потому, что их не приглашали на подобные вечера.

Дуглас Нозль Адамс “Путеводитель для путешественников по галактике автостопом”

Эренфестовская динамика со своей “усреднённой по состоянию силой” представляет собой макроскопический взгляд на траекторию, как на среднее по больнице среди всего ансамбля возможностей. На другом конце спектра восприятия неадиабатики находится метод прыжков траектории по поверхностям (trajectory surface hopping, TSH), представляющий микроскопический взгляд на поведение одной из возможных реализаций ансамбля. В копенгагенской интерпретации из всего многообразия вариантов случайно реализуется только один, поэтому молекулярная система должна быть в одно время только в одном месте и в одном электронном состоянии. Но для учёта квантовости электронов надо позволить системе мгновенно и по воле случая, с вероятностью, определяемой из решения уравнения 9.3, изменять эти самые электронные состояния, или скакать между несколькими ППЭ. Вопрос весь в том, что это за вероятность перескока. Самый популярный на него ответ – это метод наименьшего числа прыжков.⁷

Допустим, что в момент времени t система находится в электронном состоянии номер i . Из уравнения 9.3, мы знаем, что заселённость состояния в этот момент времени равна $N_i(t) = |c_i(t)|^2$. Значит вероятность того, что система свалит из этого состояния за период времени Δt ($P_i(\Delta t)$) можно оценить как



$$P_i(\Delta t) \approx \frac{\Delta N_i}{N_i} = \frac{N_i(t) - N_i(t + \Delta t)}{N_i(t)}.$$

⁷Предложенный в работе Tully and Preston [1971].

Физический смысл этого выражения легко проверить. Подставим в качестве ΔN_i саму величину $N_i(t)$, и тогда со 100% вероятностью система уйдёт из состояния i . А если $N_i(t + \Delta) = N_i(t)$ ($\Delta N_i = 0$), то раз количество систем в этом состоянии не изменилось, следовательно вероятность ухода нулевая. Ну и чем меньше в этом состоянии частиц, т.е. чем меньше $N_i(t)$, тем вероятнее из этого малозаселённого места произойдёт уход частицы.

Со знаменателем всё понятно, а как числитель то посчитать? Для начала можно попробовать разложить в ряд $c_i(t + \Delta t) = c_i(t) + \dot{c}_i(t)\Delta t + o(\Delta t)$, а значит $N_i(t + \Delta t) = |c_i(t + \Delta t)|^2 = |c_i(t)|^2 + 2\Delta t \cdot c_i^*(t)\dot{c}_i(t) + o(\Delta t)$, ну а $\dot{c}_i(t)$ нам и так известно из уравнения 9.3. Так мы получаем:

$$P_i(\Delta t) \approx -\frac{2\Delta t}{|c_i(t)|^2} \underbrace{\sum_j c_i^*(t)c_j(t) \cdot \left(-\frac{i}{\hbar}H_{ij} - \Lambda_{ij}\right)}_{c_i^*(t)\dot{c}_i(t)} .$$

Удобно ввести обозначения произведений коэффициентов в виде элементов матрицы плотности $\rho_{ij}(t) = c_i^*(t)c_j(t) \in \mathbb{C}$, а элементы H_{ij} и Λ_{ij} , поскольку в численке удобнее действительные волновые функции, мы будем как обычно считать действительными. Стоит заметить, что полученное нами выражение в общем случае комплексное, а комплексная вероятность – это ещё тот нонсенс, поэтому нас интересует только действительная часть суммы:

$$\begin{aligned} P_i(\Delta t) &\approx \\ &\approx -\frac{2\Delta t}{\rho_{ii}(t)} \operatorname{Re} \sum_j \rho_{ij}(t) \cdot \left(-\frac{i}{\hbar}H_{ij} - \Lambda_{ij}\right) = \\ &= -\frac{2\Delta t}{\rho_{ii}(t)} \sum_j (H_{ij}\operatorname{Im}(\rho_{ij}(t)) - \Lambda_{ij}\operatorname{Re}(\rho_{ij}(t))) . \end{aligned}$$

Логично, что общая вероятность ухода из состояния i должна состоять из вероятностей перехода в другие (j -е) состояния $P_{i \rightarrow j}(\Delta t)$, причём $P_i(\Delta t) = \sum_j P_{i \rightarrow j}(\Delta t)$. Сопоставляя это требование с нашим выражением выше, понимаем, что $P_{i \rightarrow j}(\Delta t) = -\frac{2\Delta t}{\rho_{ii}(t)} (H_{ij}\operatorname{Im}(\rho_{ij}(t)) - \Lambda_{ij}\operatorname{Re}(\rho_{ij}(t)))$. Но вновь мы понимаем, что этому выражению никто не может запретить быть меньше 0, или больше 1. А поскольку второе нас не особо колышет,⁸ то в качестве финального выражения имеем

$$P_{i \rightarrow j}(\Delta t) = \max\{0, -\frac{2\Delta t}{\rho_{ii}(t)} (H_{ij}\operatorname{Im}(\rho_{ij}(t)) - \Lambda_{ij}\operatorname{Re}(\rho_{ij}(t)))\} . \quad (9.4)$$

⁸См. например как работает метод Метрополиса, раздел 7.3..

В реальности алгоритм TSH выглядит следующим образом.

- На каждом шаге, находясь на поверхности i , мы вычисляем вероятности прыжков из уравнения 9.4, и, как обычно, генерируем случайное число q из равномерного распределения от 0 до 1.
- Затем мы ищем, куда это число нас посылает. Новая (или старая) поверхность $\#j$, куда мы пойдём, определяется из соотношения⁹

$$\sum_{k=1}^k P_{i \rightarrow k}(\Delta t) < q \leq \sum_{k=1}^{k+1} P_{i \rightarrow k}(\Delta t) .$$

- Прыжок $i \rightarrow j$ ($j \neq i$) происходит, если у нас достаточно кинетической энергии, чтобы его совершить, ведь от нас требуется соблюсти закон сохранения энергии. Во время прыжка энергия системы изменится на величину

$$\begin{aligned} \Delta E_e = \\ = \text{“новая электронная энергия”} - \text{“старая электронная энергия”} = \\ = E_j - E_i , \end{aligned}$$

и это изменение надо как-то компенсировать изменением другой энергии. Проще всего изменить именно скорости движения ядер

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{T} = \\ = \text{“новая кинетическая энергия”} - \text{“старая кинетическая энергия”} = \\ = s^2 \mathcal{T}(t) - \mathcal{T}(t) = \mathcal{T}(t)(s^2 - 1) , \end{aligned}$$

домножив их на масштабирующий множитель $s > 0$,¹⁰ поэтому мы хотим, чтобы $\Delta E_e + \Delta \mathcal{T} = 0$. Т.е. $s^2 = 1 - \Delta E_e / \mathcal{T}(t)$, и значит условие прыжка состоит в том, что $s^2 > 0$, что эквивалентно $\Delta E_e < \mathcal{T}(t)$.¹¹

Подобная схема несмотря на всю свою крутость и теоретичность, обладает одним недостатком: движения будут происходить вечно, поскольку наша

⁹ Легко заметить, что поскольку вероятности $P_{i \rightarrow k}(\Delta t) \geq 0$, то $\sum_{k=1}^k P_{i \rightarrow k}(\Delta t) \geq \sum_{k=1}^{k+1} P_{i \rightarrow k}(\Delta t)$ для $\forall k$.

¹⁰ $\dot{\mathbf{R}}(t) \rightarrow \dot{\mathbf{R}}'(t) = s\dot{\mathbf{R}}(t)$

¹¹ Используя же представление для коэффициентов неадиабатической связи $\Lambda_{ij} = \langle \Phi_i, \nabla_{\mathbf{R}} \Phi_j \rangle \cdot \dot{\mathbf{R}}$ можно получить даже схему, по-разному изменяющую скорости вдоль разных координат, что более полно отражает реальность, ведь в первую очередь будут меняться скорости вдоль координат, по которым происходит электронный переход. См. например Tully.

молекулярная система изолирована. На самом же деле, в фотохимических реалиях у нас всегда есть куча различных способов сломать вечную динамику, слив систему в низшее электронное состояние: испускание фотона, столкновение с другой частицей, или даже тупо колебательная релаксация вдоль степеней свободы, не принимающих участие в электронном переходе, ведь в квантовом случае за счёт “размазанности” системы это будет происходить существенно быстрее. Чтобы это учесть, часто в алгоритм TSH добавляют дополнительный шаг домножение полученных коэффициентов разложения электронной волновой функции на выражение вида $\exp(-\Delta t/\tau)$ ($c_i(t + \Delta t) \rightarrow c_i(t + \Delta t) \cdot \exp(-\Delta t/\tau)$), где во время релаксации τ вшивают все эти процессы. Причём, в зависимости от того, что это за процессы, выражение будет в той или иной степени подгонометрическое.

9.4. БОМД vs. неадиабатическая МД

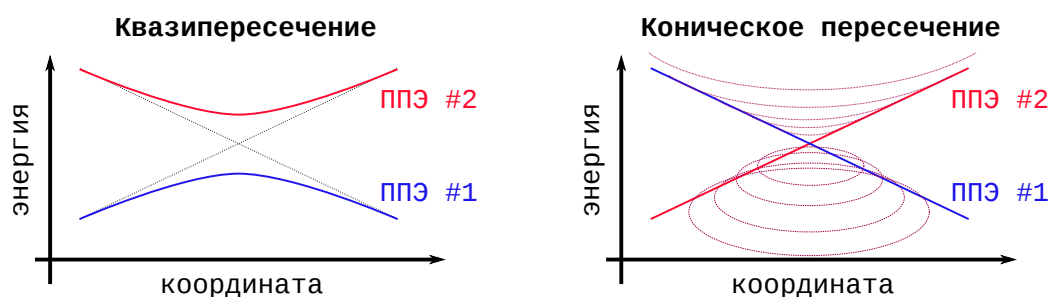


Рис. 9.1 Виды случаев нарушения приближения Борна-Оппенгеймера.

В случае, если приближение БО работает, и в начальный момент времени система находилась в избранном электронном состоянии, неадиабатическая МД не будет отличаться от БОМД. Веселье же начинается там, где поверхности подходят близко друг к другу, т.е. в точках квазипересечения (avoided crossings) и пересечения ППЭ. Последние называются коническими пересечениями (см. рис. 9.1).

Для иллюстрации, представим себе как движется система в эренфестовской динамике, проходя, скажем, мимо точки квазипересечения (см. рис. 9.2). Динамика Борна-Оппенгеймера будет вести себя просто: оставаться на заданной поверхности не смотря ни на что. Эренфестовская динамика, начатая строго на одной из поверхностей, наберёт в момент прохождения точки квазипересечения заселённости на второй поверхности, причём, чем ближе поверхности, тем больше наберёт. В итоге поведение системы после прохож-

дения точки близости ППЭ будет ни рыба ни мясо: что-то среднее между ними. Прыжки же по траекториям, как и положено микроскопической модели, будут чаще происходить там, где поверхности ближе всего, в итоге система (после прохождения точки квазипересечения) останется на одной из поверхностей. Этими не очень замысловатыми способами можно учесть неадиабатичность системы.

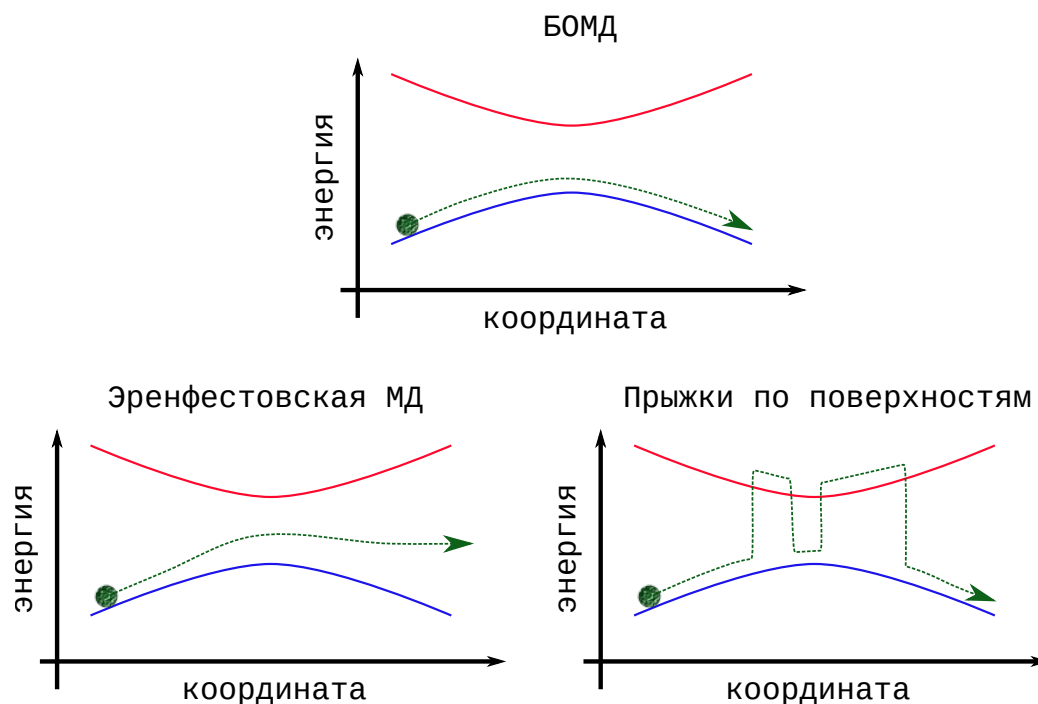


Рис. 9.2 Движение молекулярной системы, описываемое адиабатической (БОМД) и неадиабатическими (Эренфест и прыжки) методами при прохождении точки квазипересечения.

9.5. Литература к главе

- Mario Barbatti. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1(4):620–633. doi: 10.1002/wcms.64. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.64>,
- Nikos L. Doltsinis. Nonadiabatic dynamics: Mean-field and surface hopping. In *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms*, 2002,

- Steven L. Fiedler and Jussi Eloranta. Nonadiabatic dynamics by mean-field and surface-hopping approaches: energy conservation considerations. Molecular Physics, 108(11):1471–1479, 2010. doi: 10.1080/00268971003720314. URL <https://doi.org/10.1080/00268971003720314>,
- John C. Tully. Nonadiabatic molecular dynamics. International Journal of Quantum Chemistry, 40(S25):299–309. doi: 10.1002/qua.560400830. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560400830>,
- Ivano Tavernelli. Nonadiabatic molecular dynamics simulations: Synergies between theory and experiments. Accounts of Chemical Research, 48(3): 792–800, 2015. doi: 10.1021/ar500357y. URL <https://doi.org/10.1021/ar500357y>. PMID: 25647401,
- E. Fabiano, G. Groenhof, and W. Thiel. Approximate switching algorithms for trajectory surface hopping. Chemical Physics, 351(1):111 – 116, 2008. ISSN 0301-0104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.04.003>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010408002474>.

Глава 10

Как сделать классическое квантовым: интегралы по траекториям

Когда невероятный двигатель достигает бесконечной невероятности, он практически одновременно проходит через все мыслимые точки мыслимых Вселенных.

Дуглас Нозль Адамс “Путеводитель для путешественников по галактике автостопом”

10.0.1. Термодинамические интегралы по траекториям

Последнее предположение методов молекулярной динамики и Монте-Карло, от которого мы ещё не смогли уйти, это то, что ядра ведут себя классически. Но их можно сделать и квантовыми, и с этим поможет фейнмановская формулировка квантовой механики: интегралы по траекториям. Её каноническую версию для изолированных квантовых систем мы трогать не будем, а рассмотрим только её термодинамическую версию.

Начнём опять с основной задачи молекулярного моделирования. Мы хотим знать значение некоторой наблюдаемой $\mathcal{O} = \mathcal{O}(\mathbf{x}, \mathbf{p})$. В квантовомеханическом случае при температуре $T = (k_B\beta)^{-1}$ данное значение вычисляется через след матрицы плотности в произвольном ортонормированном базисе

$\{|n\rangle\}_n$:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | n \rangle \propto \sum_n \langle n | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | n \rangle ,$$

где статсумма Z даётся аналогичным выражением:

$$Z = \sum_n \langle n | \exp(-\beta \hat{H}) | n \rangle .$$

Раз базис в выражениях выше у нас произвольный, то выберем себе такой набор функций, с которым удобно работать. Он должен быть ортогональным, полным, и с понятными формулами. Очевидный выбор – это плоские волны, описывающие движение свободной частицы: $|n\rangle \rightarrow \exp(i \frac{\mathbf{p}\mathbf{x}}{\hbar})$. У нас есть два варианта взгляда на этот базис:

- координатное представление $|\mathbf{p}\rangle \propto \exp(i \frac{\mathbf{p}\mathbf{x}}{\hbar})$, в котором \mathbf{p} – это квантовое число n , нумерующее состояния, а \mathbf{x} – аргумент волновой функции,
- или в импульсное представление $|\mathbf{x}\rangle \propto \exp(-i \frac{\mathbf{p}\mathbf{x}}{\hbar})$, где уже \mathbf{x} – квантовое число n , нумерующее состояния, а \mathbf{p} – аргумент волновой функции.

Удобство первого или второго представления подхода пока не очевидно, поэтому посмотрим на то, с чем нам надо работать, на гамильтониан системы:

$$\hat{H} = \hat{T}(\mathbf{p}) + \hat{V}(\mathbf{x}) .$$

Среди его компонентов, вид кинетической энергии $\hat{T} = \sum_{i=1}^{N_f} \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i}$ нам известен, а вот форма потенциала $V(\mathbf{x})$ – в общем случае нет. При усреднении $\langle n | \hat{A} | n \rangle$ удобнее интегрировать по известной функциональной зависимости, чем по неизвестной, а значит, нашим выбором становится импульсное представление. В нём искомый интеграл переписется как ($\sum_n \rightarrow \int d\mathbf{x}$):

$$\langle \mathcal{O} \rangle \propto \int d\mathbf{x} \langle \mathbf{x} | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | \mathbf{x} \rangle .$$

Раз уж мы выбрали представление, то для упрощения себе жизни возьмём ещё и наблюдаемую более узкого вида: $\mathcal{O} = \mathcal{O}(\mathbf{x})$.

Было бы неплохо, если бы оператор $\exp(-\beta \hat{H})$ разделился на множители, зависящие только от кинетической энергии и только потенциальной. Но $\exp(-\beta \hat{H}) \neq \exp(-\beta \hat{T}) \cdot \exp(-\beta \hat{V})$, т.к. $[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0$.¹

¹Этот факт очевиден уже во втором порядке разложения экспоненты:

$$\exp(-\beta \hat{H}) = \exp(-\beta(\hat{T} + \hat{V})) = 1 - \beta(\hat{T} + \hat{V}) + \frac{\beta^2}{2}(\hat{T} + \hat{V})^2 + \dots = 1 - \beta(\hat{T} + \hat{V}) + \frac{\beta^2}{2}(\hat{T}^2 + \hat{T}\hat{V} + \hat{V}\hat{T} + \hat{V}^2) + \dots$$

К счастью существует формула, помогающая провести подобное разделение: разложение Троттера. Для произвольных (в т.ч. и некоммутирующих) \hat{A} и \hat{B} справедливо следующее соотношение:²

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\exp\left(\frac{\hat{A}}{n}\right) \exp\left(\frac{\hat{B}}{n}\right) \right)^n.$$

Применимо к нашей экспоненте, разложение Троттера даёт следующее:³

$$\exp(-\beta \hat{H}) = \exp(-\beta(\hat{T} + \hat{V})) = \lim_{N_b \rightarrow \infty} \left(\exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}\right) \right)^{N_b}.$$

Ну вот эту страшную формулу мы и подставим в искомый интеграл:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{x} \langle \mathbf{x} | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | \mathbf{x} \rangle &= \\ &= \int d\mathbf{x} \left\langle \mathbf{x} \left| \hat{\mathcal{O}} \lim_{N_b \rightarrow \infty} \left(\exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}\right) \right)^{N_b} \right| \mathbf{x} \right\rangle = \\ &= \lim_{N_b \rightarrow \infty} \int d\mathbf{x} \left\langle \mathbf{x} \left| \hat{\mathcal{O}} \underbrace{e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} \dots e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}}}_{N_b \text{ раз}} \right| \mathbf{x} \right\rangle. \end{aligned}$$

Теперь ещё один фокус: запишем между соседними парами операторов $e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}}$ оператор разложения единицы $\hat{1} = \int d\mathbf{x} |\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}|$ ⁴. Поскольку произведение содержит N_b подобных пар, то таких “межпарных” промежутков у нас на один меньше ($N_b - 1$). Каждое такое включение добавляет ещё один интеграл по ещё одной координате. Чтобы не запутаться, обозначим наши изначальные координаты \mathbf{x} индексом “0” (\mathbf{x}_0), а каждую новую добавленную координату – индексом $n \in [1, N_b - 1]$. В результате имеем

против

$$\exp(-\beta \hat{T}) \cdot \exp(-\beta \hat{V}) = \left(1 - \beta \hat{T} + \frac{\beta^2}{2} \hat{T}^2 + \dots\right) \cdot \left(1 - \beta \hat{V} + \frac{\beta^2}{2} \hat{V}^2 + \dots\right) = 1 - \beta(\hat{T} + \hat{V}) + \frac{\beta^2}{2}(\hat{T}^2 + 2\hat{T}\hat{V} + \hat{V}^2),$$

$$\text{а } \hat{T}^2 + \hat{T}\hat{V} + \hat{V}\hat{T} + \hat{V}^2 = \hat{T}^2 + 2\hat{T}\hat{V} + \hat{V}^2 + \overbrace{\hat{V}\hat{T} - \hat{T}\hat{V}}^{[\hat{V}, \hat{T}]} \neq \hat{T}^2 + 2\hat{T}\hat{V} + \hat{V}^2.$$

²Если считать экспоненту от оператора своего рода “поворотом”, эта формула разбиение одного большого поворота на кучу последовательных маленьких поворотов в разных направлениях.

³Буква “b” в индексе N_b обозначает слово “beads”, бусинки. Почему оно там, станет понятно очень скоро.

⁴В дискретном случае $\hat{1} = \sum_n |n\rangle \langle n|$, а для непрерывного индекса x : $\sum_n \rightarrow \int dx$.

$$\begin{aligned}
& \int d\mathbf{x}_0 \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | \mathbf{x}_0 \rangle = \\
& = \lim_{N_b \rightarrow \infty} \int d\mathbf{x}_0 \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathcal{O}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} \underbrace{\int d\mathbf{x}_1 | \mathbf{x}_1 \rangle \langle \mathbf{x}_1 |}_{\hat{1}} \cdot \\
& \quad \cdot e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} \underbrace{\int d\mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_2 \rangle \langle \mathbf{x}_2 |}_{\hat{1}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} \cdot \\
& \quad \cdot \dots \cdot e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} \underbrace{\int d\mathbf{x}_{N_b-1} | \mathbf{x}_{N_b-1} \rangle \langle \mathbf{x}_{N_b-1} |}_{\hat{1}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | \mathbf{x}_0 \rangle = \\
& = \lim_{N_b \rightarrow \infty} \int \dots \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N_b-1} \cdot \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathcal{O}}(\mathbf{x}) e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | \mathbf{x}_1 \rangle \cdot \\
& \cdot \langle \mathbf{x}_1 | e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | \mathbf{x}_2 \rangle \cdot \dots \cdot \langle \mathbf{x}_{N_b-2} | e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | \mathbf{x}_{N_b-1} \rangle \cdot \langle \mathbf{x}_{N_b-1} | e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | \mathbf{x}_0 \rangle \\
& = \lim_{N_b \rightarrow \infty} \int \dots \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N_b-1} \cdot \\
& \quad \cdot \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathcal{O}}(\mathbf{x}) e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | \mathbf{x}_1 \rangle \prod_{n=1}^{N_b} \langle x_n | e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | x_{n+1} \rangle . \quad (10.1)
\end{aligned}$$

Здесь при записи конечного произведения $\prod_{n=1}^{N_b}$ было принято обозначение, что $n = N_b$ это то же самое, что и $n = 0$, т.е. $n = n' \bmod N_b$ (остаток деления нормального нумерующего индекса на число N_b). Осталось простое: посчитать эти интегралы.

Начнём с более простого выражения:

$$\begin{aligned}
& \langle x_n | e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | x_{n+1} \rangle \propto \\
& \propto \int d\mathbf{p} \exp\left(i \frac{\mathbf{x}_n \mathbf{p}}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \sum_k \overbrace{\frac{p_k^2}{2m_k}}^{\hat{T}}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}(\mathbf{x})\right) \exp\left(-i \frac{\mathbf{x}_{n+1} \mathbf{p}}{\hbar}\right) .
\end{aligned}$$

Выбранный нами базис хорош тем, что мы точно знаем чему равно действие любого оператора зависящего только от координат на нашу функцию: $\hat{A}(\mathbf{x}) e^{-i \frac{\mathbf{x}_{n+1} \mathbf{p}}{\hbar}} = e^{-i \frac{\mathbf{x}_{n+1} \mathbf{p}}{\hbar}} \hat{A}(\mathbf{x}_{n+1})$. Покажем почему это так для простоты в одномерном случае $\mathbf{x} = x$. Пусть $\hat{A}(x)$ – аналитическая функция от x , т.е.

$$\hat{A} = A(\hat{x}) = A_0 + \frac{dA}{dx} \hat{x} + \frac{1}{2} \frac{d^2 A}{dx^2} \hat{x}^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n A}{dx^n} \hat{x}^n .$$

Оператор координаты в импульсном представлении – это $\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p}$. Значит,

$$\begin{aligned}\hat{x}^n |x\rangle &\propto \hat{x}^n \exp(-ixp/\hbar) = \hat{x}^{n-1} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \exp(-ixp/\hbar) \right) = \\ &= \hat{x}^{n-1} x \exp(-ixp/\hbar) = \dots = x^n \exp(-ixp/\hbar),\end{aligned}$$

следовательно

$$\begin{aligned}\hat{A} \exp(-ixp/\hbar) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n A}{dx^n} \hat{x}^n \exp(-ixp/\hbar) = \\ &= \exp(-ixp/\hbar) \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{d^n A}{dx^n} x^n}_{A(x)} = \exp(-ixp/\hbar) A(x).\end{aligned}$$

Этот результат не удивителен с физической точки зрения, ведь волновая функция $|\mathbf{x}\rangle \propto e^{-i\frac{\mathbf{x}_{n+1}\mathbf{p}}{\hbar}}$ соответствует состоянию с точно известным значением координаты, и в координатном представлении имеет вид $|\mathbf{x}\rangle = \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$.⁵

В итоге у нас получается следующий интеграл:

$$\begin{aligned}&\int d\mathbf{p} \exp\left(i\frac{\mathbf{x}_n\mathbf{p}}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \sum_k \frac{\overbrace{p_k^2}^{\hat{T}}}{2m_k}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}(\mathbf{x})\right) \exp\left(-i\frac{\mathbf{x}_{n+1}\mathbf{p}}{\hbar}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} V(\mathbf{x}_{n+1})\right) \int d\mathbf{p} \exp\left(i\frac{\underbrace{\mathbf{x}_n\mathbf{p}}^{\sum_k x_{n,k}p_k}}{\hbar} - \frac{\beta}{N_b} \sum_k \frac{p_k^2}{2m_k} - i\frac{\underbrace{\mathbf{x}_{n+1}\mathbf{p}}^{\sum_k x_{n+1,k}p_k}}{\hbar}\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} V(\mathbf{x}_{n+1})\right) \prod_k \int dp_k \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \frac{p_k^2}{2m_k} - i\frac{p_k}{\hbar}(x_{n+1,k} - x_{n,k})\right).\end{aligned}$$

Для расчёта оставшихся одномерных (гауссовских) интегралов можно воспользоваться одним грязным хакем. Посмотрим на выражение внутри экспоненты: $-\frac{\beta}{N_b} \frac{p_k^2}{2m_k} - i\frac{p_k}{\hbar}(x_{n+1,k} - x_{n,k})$. Это просто полином второго порядка. Чтобы проинтегрировать по p , нам нужно преобразовать это выражение к виду

⁵Если быть совсем точными, переход в координатное представление выглядит как $\psi_{\mathbf{x}}(\mathbf{x}') = \langle \mathbf{x}' | \mathbf{x} \rangle = \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$.

$\frac{(p-\tilde{p})}{2\sigma_p^2} + \text{const}(p)$. В ходе интегрирования, экспонента от $\frac{(p-\tilde{p})}{2\sigma_p^2}$ исчезнет, превратившись в постоянную, а вот $\text{const}(p)$ сохранит функциональную зависимость от x , и по-сути и будет давать искомый нами интеграл.

Так что преобразуем наше выражение до чего-то приличного:

$$\begin{aligned}
& -\frac{\beta}{N_b} \frac{p_k^2}{2m_k} - \frac{ip_k}{\hbar} (x_{n+1,k} - x_{n,k}) = \\
& = - \left(\overbrace{\frac{\beta}{N_b} \frac{1}{2m_k} p_k^2}^{a^2} + 2 \cdot \overbrace{\frac{i}{2} \frac{(x_{n+1,k} - x_{n,k})}{\hbar}}^b \cdot \frac{1}{a} p_k \cdot a + \frac{b^2}{a^2} - \frac{b^2}{a^2} \right) = \\
& = \underbrace{\left(ap + b/a \right)^2}_{\substack{\text{исчезает} \\ \frac{(p-\tilde{p})}{2\sigma_p^2}}} + \underbrace{\frac{b^2}{a^2}}_{\text{const}(p)} = \dots - \frac{m_k N_b}{2\beta \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 .
\end{aligned}$$

Получается, что

$$\begin{aligned}
& \int dp_k \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} \frac{p_k^2}{2m_k} - i \frac{p_k}{\hbar} (x_{n+1,k} - x_{n,k}) \right) \propto \\
& \propto \exp \left(-\frac{m_k N_b}{2\beta \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 \right) = \\
& = \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} \left(\frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 \right) \right) .
\end{aligned}$$

Вынесли β за скобки мы не просто так: внутри осталось нечто, с размерностью энергии $\left[\frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 \right] = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{Дж}^{-2} \cdot \text{Дж}^2 \cdot \text{сек}^2} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}^2}{\text{сек}^2} = \text{Дж}$, по виду своему напоминающее $\frac{f}{2} \delta x^2$ – потенциальную энергию гармонического осциллятора с константой жёсткости $f = \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2}$.⁶ Финальный ответ для интеграла $\langle x_n | e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | x_{n+1} \rangle$ имеет вид:

$$\begin{aligned}
& \langle x_n | e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | x_{n+1} \rangle \propto \\
& \propto \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} V(\mathbf{x}_{n+1}) \right) \prod_k \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} \left(\frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 \right) \right) = \\
& = \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} \left(V(\mathbf{x}_{n+1}) + \sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 \right) \right) .
\end{aligned}$$

⁶Те же самые выражения можно получить из обычных интегралов по траекториям (как формулировки квантмеха) при помощи виковского поворота: замены величины $\frac{i\Delta t}{\hbar}$ на β . Таким образом выведенная нами конструкция изоморфна обычным интегралам по траекториям с точностью до этого преобразования.

Оставшийся интеграл $\langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathcal{O}}(\mathbf{x}) e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | \mathbf{x}_1 \rangle$ преобразуется аналогично:

$$\begin{aligned}
& \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathcal{O}}(\mathbf{x}) e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{T}} e^{-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}} | \mathbf{x}_1 \rangle \propto \\
& \propto \int d\mathbf{p} \exp\left(i \frac{\mathbf{x}_0 \mathbf{p}}{\hbar}\right) \hat{\mathcal{O}}(\mathbf{x}) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \sum_k \overbrace{\frac{p_k^2}{2m_k}}^{\hat{T}}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \hat{V}(\mathbf{x})\right) \exp\left(-i \frac{\mathbf{x}_1 \mathbf{p}}{\hbar}\right) = \\
& = \mathcal{O}(\mathbf{x}_1) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} V(\mathbf{x}_1)\right) \underbrace{\int d\mathbf{p} \exp\left(i \frac{\mathbf{x}_0 \mathbf{p}}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \sum_k \overbrace{\frac{p_k^2}{2m_k}}^{\hat{T}}\right) \exp\left(-i \frac{\mathbf{x}_1 \mathbf{p}}{\hbar}\right)}_{\prod_k \int dp_k \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \frac{p_k^2}{2m_k} - i \frac{p_k}{\hbar} (x_{n+1,k} - x_{n,k})\right)} \propto \\
& \propto \mathcal{O}(\mathbf{x}_1) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} V(\mathbf{x}_1)\right) \prod_k \exp\left(-\beta \left(\frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2\right)\right) = \\
& = \mathcal{O}(\mathbf{x}_1) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \left(V(\mathbf{x}_1) + \sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{1,k} - x_{0,k})^2\right)\right)
\end{aligned}$$

Теперь мы можем собрать обратно тот интеграл (выражение 10.1), с которого стартовали:

$$\begin{aligned}
& \int d\mathbf{x}_0 \langle \mathbf{x}_0 | \hat{\mathcal{O}} \exp\left(-\beta \hat{H}\right) | \mathbf{x}_0 \rangle \propto \\
& \propto \lim_{N_b \rightarrow \infty} \int \dots \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N_b-1} \mathcal{O}(\mathbf{x}_1) \cdot \\
& \cdot \prod_{n=0}^{N_b-1} \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} \left(V(\mathbf{x}_{n+1}) + \sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2\right)\right) . \quad (10.2)
\end{aligned}$$

Это выражение уже пригодно для того, чтобы считать его методами Монте-Карло, модификации алгоритмов это много не потребует.

Но всё же, попробуем осознать, что мы в итоге получили с физической точки зрения. Если бы у нас не было бы непонятных штук $\sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2$ с размерностью энергии, то этот интеграл развалился бы на произведение одинаковых интегралов вида $\int d\mathbf{x}_n \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} V(\mathbf{x}_n)\right) \propto Z_{\mathbf{x}}$, являющиеся статсуммами в координатном фазовом пространстве. Т.е. всё свелось бы к интегралу $\int d\mathbf{x}_1 \mathcal{O}(\mathbf{x}_1) \exp\left(-\frac{\beta}{N_b} V(\mathbf{x}_1)\right) \propto \langle \mathcal{O} \rangle$. Каждое такое усреднение по фа-

зовому пространству (в соответствии с эргодической гипотезой) эквивалентно интегрированию вдоль траектории системы, находящейся в равновесии со средой. Тогда при $\sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 = 0$, что, очевидно, соответствует классическому случаю, мы бы посчитали только одну из этих траекторий, откуда бы извлекли и Z_x и $\langle \mathcal{O} \rangle$, и успокоились бы. Но тут всё не так: за счёт дополнительного члена у нас все траектории в эквивалентных фазовых пространствах получаются связанными. Как будто бы система одновременно эволюционирует в куче одинаковых пространств: система существует в виде кучи своих копий – **реплик**. Но эти движения не независимы, как будто бы все ядра пружинками, не позволяющими двум соседним репликам уйти далеко друг от друга (см. рис. 10.1). В пределе $N_b \rightarrow \infty$ такая эволюция точно воспроизведёт усреднённую квантовую динамику в конфигурационном пространстве.

Заметим ещё пару особенностей. В экспоненте для потенциальной энергии $\beta = \frac{1}{k_B T} +$ пружинная добавка заменилась на $\frac{\beta}{N_b} = \frac{1}{k_B \underbrace{N_b T}_{T_{N_b}}}$, т.е. при увеличении числа реплик растёт и эффективная температура $T_{N_b} = N_b T$, при которой они существуют. С константами жёсткости виртуальных пружин $\frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} = \frac{m_k (k_B N_b T)^2}{2\hbar^2}$ та же история. При $N_b \uparrow$ и $T \uparrow$ растут и эти константы, т.е. чем больше реплик и/или выше температура/больше масса (больше “классичность” системы), тем жёстче “натянуты пружины” между репликами. В этом смысле, чем больше траекторий, тем больше они похожи на классические, т.е. из-за больших констант жёсткости между репликами, друг от друга координаты реплик при росте их числа будут меньше флуктуировать в результате движения, а значит в пределе бесконечно жёстких пружин, у нас всё сведётся к эволюции по одной единственной траектории в бесконечном множестве пространств.

Теперь обратимся к насущному вопросу: а как посчитать наблюдаемые из уравнения 10.2? Неужто нам нужно гнать, скажем, N_b связанных траекторий метода Метрополиса, а потом для расчёта наблюдаемых будет использоваться только одна из этих наблюдаемых, а остальные реплики просто так, чтобы первая была правильная? Но, если присмотреться, то становится очевидно, что выражение 10.2 симметрично относительно циклической перестановки индексов $0, 1, 2, \dots, N_b - 1$, т.е. мы можем переписать этот интеграл как:

$$\langle \mathcal{O} \rangle_m = \int d\mathbf{x}_m \langle \mathbf{x}_m | \hat{\mathcal{O}} \exp(-\beta \hat{H}) | \mathbf{x}_m \rangle \propto$$

$$\propto \lim_{N_b \rightarrow \infty} \int \dots \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N_b-1} \mathcal{O}(\mathbf{x}_m) \cdot \prod_{n=0}^{N_b-1} \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} \left(V(\mathbf{x}_{n+1}) + \sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 \right) \right),$$

и тогда под расчёт будет подходить любая из полученных траекторий, а если подходит любая, зачем стесняться, ведь можно посчитать финальный результат как среднее по всем траекториям:⁷

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{N_b} \sum_{n=0}^{N_b-1} \langle \mathcal{O} \rangle_n.$$

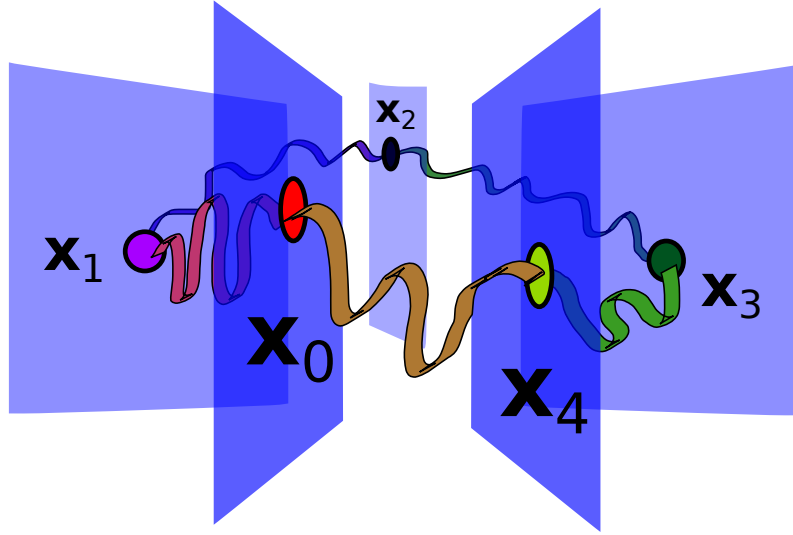


Рис. 10.1 Принцип построения термодинамических интегралов по траекториям в виде замкнутого полимера.

10.0.2. Интегралы по траекториям в молекулярной динамике

Осталось теперь понять, можно ли интегралы по траекториям использовать для настоящих молекулярных траекторий, а не Монте-Карло? Для этого у нас не хватает импульсов, зашитых в кинетическую энергию $\mathcal{T}(\mathbf{p}) = \sum_k \frac{p_k^2}{2m_k}$, ведь оператор кинетической энергии исчез при создании пружинок между репликами.

⁷Правда, для статсуммы такая формула не даст ничего интересного, т.к. $\langle 1 \rangle_m = \langle \mathcal{O} \rangle_{m'}, \forall m, m'$.

К счастью, мы можем домножить выражение 10.2 на постоянную вида:

$$\text{const} = \int \dots \int d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{N_b-1} \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} \sum_{n=0}^{N_b-1} \mathcal{T}(\mathbf{p}_n) \right),$$

$$\underbrace{\prod_{n=0}^{N_b-1} \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} \mathcal{T}(\mathbf{p}_n) \right)}$$

в результате чего возникает общее выражение:

$$\begin{aligned} & \int d\mathbf{x}_0 \langle \mathbf{x}_m | \hat{\mathcal{O}} \exp \left(-\beta \hat{H} \right) | \mathbf{x}_0 \rangle \propto \\ & \propto \lim_{N_b \rightarrow \infty} \int \dots \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N_b-1} d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{N_b-1} \mathcal{O}(\mathbf{x}_m) \cdot \\ & \cdot \prod_{n=0}^{N_b-1} \exp \left(-\frac{\beta}{N_b} \left(\underbrace{\mathcal{T}(\mathbf{p}_n) + V(\mathbf{x}_{n+1}) + \sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2}_{\mathcal{H}_n(\mathbf{p}_n, \mathbf{x}_n)} \right) \right) = \\ & = \lim_{N_b \rightarrow \infty} \int \dots \int d\mathbf{x}_0 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_{N_b-1} d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_{N_b-1} \mathcal{O}(\mathbf{x}_m) \cdot \\ & \cdot \exp \left(-\frac{\beta}{N_b - 1} \sum_{n=0}^{N_b-1} \left(\underbrace{\mathcal{T}(\mathbf{p}_n) + V(\mathbf{x}_{n+1}) + \sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2}_{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{x})} \right) \right), \end{aligned} \quad (10.3)$$

где штуквину, стоящую в экспоненте:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{N_b}(\mathbf{p}, \mathbf{x}) &= \sum_{n=0}^{N_b-1} \mathcal{H}_n(\mathbf{p}_n, \mathbf{x}_n) = \\ &= \sum_{n=0}^{N_b-1} \left(\mathcal{T}(\mathbf{p}_n) + V(\mathbf{x}_{n+1}) + \sum_k \frac{m_k N_b^2}{2\beta^2 \hbar^2} (x_{n+1,k} - x_{n,k})^2 \right) \end{aligned}$$

мы можем интерпретировать как гамильтониан для нашей системы, размноженной на N_b реплик. Ну а отсюда извлечь уравнения движения проще пареной репы (вся разница в том, что добавляется дополнительная сила, связывающая каждую траекторию с её соседями). Но не забываем, что температуру термостата для каждой из траекторий надо увеличивать, и делать равной $T_{N_b} = N_b T$.

Подведём итоги всей этой вакханалии.⁸

- Мы воспользовались базисом свободных частиц (как стартовым и как вставками для единичного оператора $\hat{1} = \int dx |x\rangle\langle x|$) и разложением Троттера для экспоненциального оператора, чтобы переписать интегралы в выражении для $\langle \mathcal{O} \rangle$, записанном через матрицу плотности.
- В результате мы получили выражение, в котором изначальная система оказалась размножена на кучу своих копий (реплик), но эти копии связаны между собой дополнительным потенциалом, по форме напоминающим энергию гармонического осциллятора. Связаны реплики как бы по кругу, из-за чего вся конструкция напоминает бусы (поскольку реплики зациклены, концов нет), где каждая бусинка⁹ связана с последующей пружинкой (см. рис. 10.1). По-английски эта конструкция называется Ring-Polymer (RP), поскольку бусы похожи и на циклический полимер. А полимер (тем более кольцевой) звучит умнее бус.
- Добавив обратно импульсы, мы установили вид функции Гамильтона \mathcal{H} как аргумента больцмановской экспоненты $\exp(-\beta\mathcal{H})$.

Вроде всё. Осталось разобраться с $\lim_{N_b \rightarrow \infty}$. Очевидно, что в численных расчётах мы останавливаемся на конечном числе реплик, но насколько мы близко окажемся к честному результату при таком обрубании?

10.0.3. Сходимость термодинамических интегралов по траекториям

Как мы говорили в разделе 6.2., мы можем оценивать “классичность” системы различными способами. Одним из таких вариантов является температура Дебая для различных видов движений: $T_D = \frac{\hbar\omega}{k_B}$. Если температура системы превышает эту температуру ($T > T_D$), то движение с частотой ω можно считать классическим.

Но, как мы заметили в предыдущем разделе, рост числа реплик N_b означает рост эффективной температуры для каждой из реплик $T_{N_b} = N_b T$. Добавляя реплики мы нагреваем систему каждую из систем.¹⁰ Значит, в какой-то момент мы догреем каждую систему до того, что для каждого из возможных

⁸Знаю, всё выглядит надуманно и нелогично, но попытаемся навести логику.

⁹По-английски – beads, вот почему N_b , реплики часто в литературе называют бусинками.

¹⁰Но суммарно при этом мы моделируем стартовую температуру T .

движений температура Дебая будет превышена, а значит все эти движения станут классическими, и классическое интегрирование каждой из траекторий станет оправданным.

Очевидно, что для достижения подобного эффекта надо превысить максимальную температуру Дебая для движения, имеющего максимальную частоту. Значит критерий для минимального числа реплик, за границей которого мы уже не будем видеть особую разницу с квантовым случаем имеет вид:

$$T_{N_b} = N_b T > \max\{T_D\} = T_{D,\max} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B},$$

иными словами,

$$N_b > \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B T} = \frac{T_{D,\max}}{T}.$$

Посмотрим, когда это наступает. Самыми высокочастотными колебаниями в молекулярных системах всегда являются колебания, связанные с водородами. Наибольших частот они достигают при $\nu = \omega/(2\pi) = 4000 \div 4500 \text{ см}^{-1}$ (это всякие H_2 , HF и т.д.). Оценим, сколько нам нужно взять реплик при 300 К, чтобы воспроизвести квантовое поведение. Коэффициент перевода из частот ν в $\text{см}^{-1} \rightarrow$ температуру в К, равен 1.439, значит 4500 см^{-1} соответствует $T_D \approx 6500 \text{ К}$. Отсюда N_b должно быть больше $T_D/T = 6500/300 \approx 22$. Конечно, удорожание расчётов в двадцать с лишим раз – это нехило, но всё же это не заоблачные цифры. Правда, к сожалению, минимальное число необходимых реплик

$$N_{b,\min} = \frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B T}$$

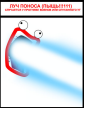
очень быстро растёт при падении температуры, поэтому в пределе $T \rightarrow 0 \text{ К}$ (при низких температурах) $\Rightarrow N_{b,\min} \rightarrow \infty$, термодинамические интегралы по траекториям становятся бесполезными.

10.0.4. Пример применения интегралов по траекториям в домашнем хозяйстве

Конечно все эти интегралы по траекториям, молекулярная динамика и т.д. выглядят достаточно пугающе и устрашающе. Поэтому разберём модельный пример того, зачем это всё может понадобиться. Чтобы не углубляться, возьмём для примера простейшую молекулярную систему, но с сильно квантовым колебательным движением: молекулу плавиковой кислоты (HF). Фундаментальная частота колебаний в этой молекуле (т.е. переход $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$) составляет

$\nu_{0 \rightarrow 1}$ 3958.56 см^{-1} , что соответствует температуре Дебая примерно 5700 К, а значит минимальное число реплик при 300 К – это $5700/300 = 19$.

HF можно изучать по всякому, в т.ч. и дифракционными методами:¹¹ взять, испарить это чудесное соединение¹², а потом осветить его живительными лучами нонееа радиации. В стандартное меню входят следующие частицы: рентгеновские фотоны, электроны и нейтроны, на выходе они будут давать дифракционную картину.



HF фигня испарится (частично) и при 300 К, поэтому пар будет представлять из себя систему, отвечающую NVT -ансамблю при этой температуре. Когда же наши частицы будут рассеиваться, мы сможем посчитать из дифракционной картинки расстояние между атомами фтора и водорода $r(\text{HF})$, но полученная цифра будет отвечать не минимуму ППЭ, и даже не нулевому колебательному уровню, а усреднённому значению в NVT -ансамбле, т.е. $\langle r(\text{HF}) \rangle$. Соответственно, мы тут можем применить все наши знания.

Классическое распределение расстояний при этой температуре получается из больцмановского распределения $e^{-\beta V(r(\text{HF}))}$. Квантовое распределение можно получить, решив уравнение Шрёдингера, а после усреднив мат.ожидания на различных уровнях $\langle r(\text{HF}) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | r(\text{HF}) | n \rangle e^{-\beta E_n}$. Если же мы будем проводить молдинамическое моделирование в формате интегралов по траекториям,¹³ то мы будем получать весьма ожидаемые результаты.

Распределения межатомных расстояний (см. рис. 10.2), откуда и будет браться наша наблюдаемая величина $\langle r(\text{HF}) \rangle$, постепенно “расплываются” с увеличением количества реплик, но не до бесконечности, а до определённого распределения, соответствующего квантовому случаю. Среднее же значение нашей наблюдаемой (см. рис. 10.3) постепенно (и асимптотически) уходит от некошерного классического значения, к кошерному – квантовому. Иными словами, даже для одной из самых квантовых колебательных систем мы вполне можем исправить своё положение, просто учтя квантовые эффекты интегралами по траекториям. Ура, Товарищи!

¹¹Каждый кулик своё болото... простите аффтару его когнитивный bias...

¹²По дороге засрав прибор, погубив таким образом дорогущее оборудование.

¹³Все приведённые здесь данные получались из PIMD с цепью Нозе-Хувера из двух термостатов (τ_{NH} в 50 и 100 фс), шагом интегрирования $\Delta t = 0.05$ фс, интегрированием по скоростному алгоритму Верле, и каждая траектория была длиной в 100000 точек (т.е. 5 пс). Софт для моделирования можно скачать из https://sourceforge.net/projects/edsoftware/files/1D_MD_and_MC/.

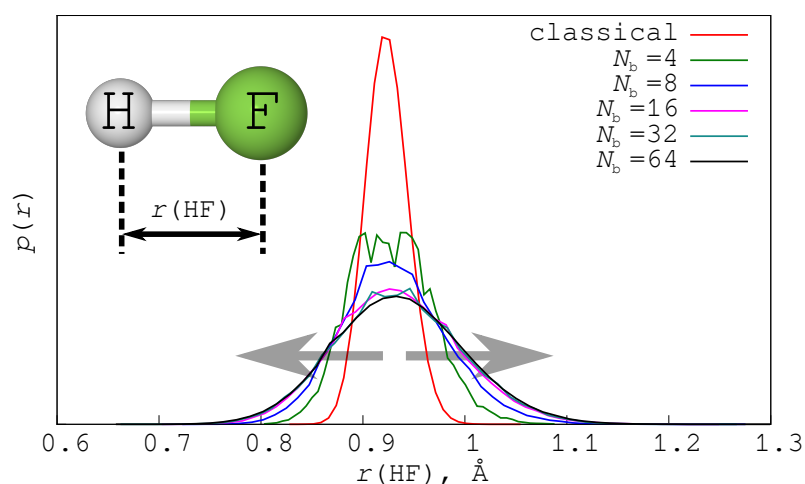


Рис. 10.2 Распределение межатомных расстояний в молекуле HF при 300 K, полученные методом PIMD. Для сравнения приведено ещё и классическое распределение (*classical*)

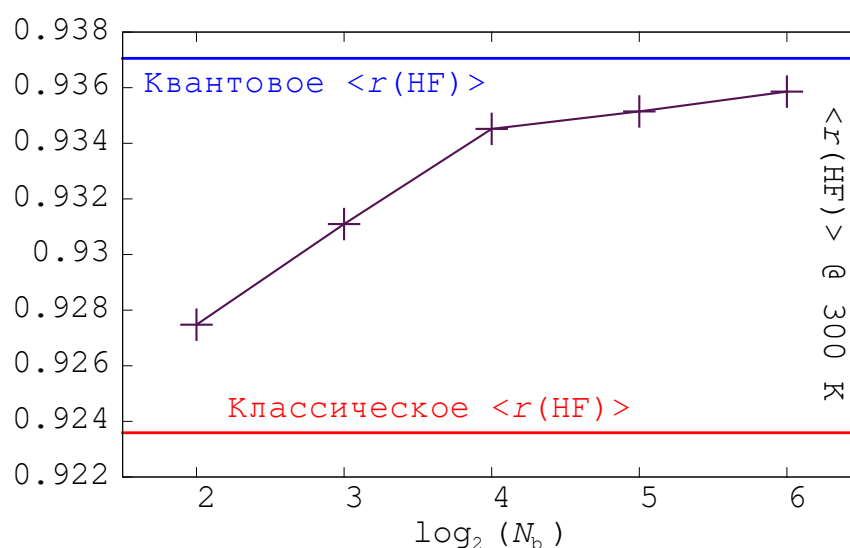


Рис. 10.3 Среднее значение межатомного расстояние в молекуле HF при температуре 300 K.

10.1. Литература к главе

- В.М. Замалин, Г.Э. Норман, and В.С. Филинов. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: “Наука”, 1977,
- Р. Фейнман and А. Хибс. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: “Мир”, 1968,
- D. M. Ceperley. Path integrals in the theory of condensed helium. Rev.

Mod. Phys., 67:279–355, Apr 1995. doi: 10.1103/RevModPhys.67.279. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.67.279>,

- B J Berne and D Thirumalai. On the simulation of quantum systems: Path integral methods. Annual Review of Physical Chemistry, 37(1):401–424, 1986. doi: 10.1146/annurev.pc.37.100186.002153. URL <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.37.100186.002153>,
- J.A. Barker. A quantum – statistical monte carlo method; path integrals with boundary conditions. The Journal of Chemical Physics, 70(6):2914–2918, 1979. doi: 10.1063/1.437829. URL <https://doi.org/10.1063/1.437829>.

Заключение

В этой книге мы ответили на следующие вопросы.

- Как выглядит Стандартная Модель Квантовой Химии: молекула, как жёсткий ротатор – гармонический осциллятор?
- Как смоделировать молекулу, используя методы Монте-Карло и молекулярной динамики, в частности за пределами приближения Борна – Оппенгеймера и классического движения ядер?

Приведённых ответов на эти вопросы теоретически достаточно чтобы проводить расчёты практически любых свойств молекул.

Но только теоретически. В реальности ремесло химика-расчётчика обычно выглядит так.

- Очень много времени уходит на освоение существующих программных реализаций рассмотренных моделей. И да, это именно те самые страшные вещи: установка/компиляция программ, запуск их на вычислительных кластерах, и самое главное – понимание того, как заставить программу сделать то, что хочется, а после найти в результатах то, что нужно. Единственный разумный совет в этом нелёгком труде: RTFM (read the fucking manual). Правда, ситуацию, приведённую на рис. 10.4 никто не отменял...
- Более продвинутые юзеры вполне могут писать свои коды, или скрипты, сращивающие существующие разрозненные штуки в одного монстра Франкенштейна, выполняющего то, что от него требуется. Само по себе это требует определённого знакомства с программированием.
- Но в обычно всё ещё хуже на стадии выбора того, как вообще действовать, ведь обычно задачи ставятся так: *“Ну мы тут какую-то ерунду увидели в эксперименте... Объясни-ка, что к чему?”*. Или даже *“А вот бы существовал универсальный катализатор, делающий из говна*



Рис. 10.4 Взято из <https://xkcd.ru/1343/> (англоязычный оригинал <https://xkcd.com/1343/>).

золотой молекулярный единорог... Ну ты же расчётчик, расскажи нам как его делать!». Поэтому немалую часть времени уходит просто на поиск ответа на вопрос: а делать то вообще что?

Так или иначе, расчёты – это ремесло, а в ремесле важен опыт. Поэтому самое главное для химика – теоретика/вычислителя – это умение обращаться с компьютерами, интуиция, и, что уж там, удача. Но знание того, что происходит внутри различных программных пакетов, чертовски сильно помогает в работе, особенно в последних двух перечисленных выше пунктах.

В следующей серии

В следующей книге (четвёртой = последней части) мы поговорим о том, как молекулы взаимодействуют друг с другом и со внешними полями. Мы обсудим:

- расчёт термодинамических и кинетических параметров химических реакций,
- межмолекулярные взаимодействия,
- основы спектроскопии.

До встречи!

Извините, если что

Надеюсь, рассмотрение этих разделов никого не задело/напрягло. Если нашли какие-то ошибки, возникли какие-то вопросы, замечания, предложе-

ния, пишите пожалуйста на e-mail: theoretical.chemistry.book@yandex.ru.

Предметный указатель

- Больцмана распределение, 12, 97
Борна – Оппенгеймера (БО) приближение, 10
Дебая температура, 95
Эккарта условия, 11
Ферми резонанс, 82
Вильсона метод, 66
аналитические градиенты, 96
ангармоничности константа, 77
ангармонизм, 74, 77
асимметрии параметр, 48
acceptance ratio, 108
центробежного растяжения постоянная, 85
де Бройля длина волны (термическая), 93
диаграмма корреляционная, 49
длина волны де Бройля (термическая), 93
эргодическая гипотеза, 92
гессиан, 52
гипотеза эргодическая, 92
градиенты аналитические, 96
идеальный газ, 20
инерции тензор, 24
колебание нормальное, 53
колебания нулевые, 63
колебательная мода, 53
коническое пересечение, 148
константа ангармоничности, 77
координаты масс-взвешенные, 67
корреляционная диаграмма, 49
кубическое поле, 78
квартичное поле, 78, 80
квазипересечение, 148
лабораторная система координат (ЛСК), 11, 28
лестничные операторы, 32, 62
масс-взвешенные координаты, 67
метод Вильсона, 66
мгновенная температура, 123
мода колебательная, 53
молекулярная система координат (МСК), 12, 22, 28
момент импульса, 24, 25, 28
неэргодичность, 133
нормальное колебание, 53
нулевые колебания, 63
обратная температура, 12
операторы лестничные, 32, 62
параметр асимметрии, 48
пересечение коническое, 148
постоянная центробежного растяжения, 85
постоянная вращательная, 34
поступательное движение, 11, 16
поверхность потенциальной энергии (ППЭ), 11
приближение Борна – Оппенгеймера (БО), 10
принцип детального равновесия, 105
проклятие размерности, 98

распределение Больцмана, [12](#), [97](#)
равновесная конфигурация/геометрия,
[12](#), [52](#)
релаксация наблюдаемой, [124](#)
реплика, [157](#), [158](#), [161](#)
резонанс Ферми, [82](#)
ротатор жёсткий, [22](#)
силовая постоянная, [55](#)
статистическая сумма (статсумма),
[13](#)
температура Дебая, [95](#)
температура мгновенная, [123](#)
температура обратная, [12](#)
тензор инерции, [24](#)
трансляция, [11](#), [16](#)
угловой момент, [24](#), [25](#), [28](#)
уравнение идеального газа (Менделеева – Клайперона), [20](#)
условия Эккарта, [11](#)
вращательная постоянная, [34](#)
жёсткий ротатор, [22](#)

avoided crossing, [148](#)

bead, [152](#), [160](#)

GF-метод, [66](#)

rigid rotor (RR), [22](#)

Список литературы

- M. Abraham, B. Hess, D. van der Spoel, E. Lindahl, and the GROMACS development team. Gromacs user manual version 2016, 2016. URL www.gromacs.org.
- Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. The Journal of Chemical Physics, 72(4):2384–2393, 1980. doi: 10.1063/1.439486. URL <https://doi.org/10.1063/1.439486>.
- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006.
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423.
- Mario Barbatti. Nonadiabatic dynamics with trajectory surface hopping method. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 1(4):620–633. doi: 10.1002/wcms.64. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.64>.
- J.A. Barker. A quantum – statistical monte carlo method; path integrals with boundary conditions. The Journal of Chemical Physics, 70(6):2914–2918, 1979. doi: 10.1063/1.437829. URL <https://doi.org/10.1063/1.437829>.
- Vincenzo Barone. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. The Journal of Chemical Physics, 122(1):014108, 2005. doi: 10.1063/1.1824881. URL <https://doi.org/10.1063/1.1824881>.
- Vincenzo Barone, Malgorzata Biczysko, and Julien Bloino. Fully anharmonic ir and raman spectra of medium-size molecular systems: accuracy and interpretation. Phys. Chem. Chem. Phys., 16:1759–1787, 2014. doi: 10.1039/C3CP53413H. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP53413H>.
- H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. The Journal of

- Chemical Physics, 81(8):3684–3690, 1984. doi: 10.1063/1.448118. URL <https://doi.org/10.1063/1.448118>.
- B J Berne and D Thirumalai. On the simulation of quantum systems: Path integral methods. Annual Review of Physical Chemistry, 37(1):401–424, 1986. doi: 10.1146/annurev.pc.37.100186.002153. URL <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.37.100186.002153>.
- D. M. Ceperley. Path integrals in the theory of condensed helium. Rev. Mod. Phys., 67:279–355, Apr 1995. doi: 10.1103/RevModPhys.67.279. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.67.279>.
- Ove Christiansen. Vibrational coupled cluster theory. The Journal of Chemical Physics, 120(5):2149–2159, 2004. doi: 10.1063/1.1637579. URL <https://doi.org/10.1063/1.1637579>.
- C.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- Nikos L. Doltsinis. Nonadiabatic dynamics: Mean-field and surface hopping. In Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms, 2002.
- P. Ehrenfest. Bemerkung über die angenäherte gültigkeit der klassischen mechanik innerhalb der quantenmechanik. Zeitschrift für Physik, 45(7):455–457, Jul 1927. ISSN 0044-3328. doi: 10.1007/BF01329203. URL <https://doi.org/10.1007/BF01329203>.
- E. Fabiano, G. Groenhof, and W. Thiel. Approximate switching algorithms for trajectory surface hopping. Chemical Physics, 351(1):111 – 116, 2008. ISSN 0301-0104. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.04.003>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010408002474>.
- R. P. Feynman. Forces in molecules. Phys. Rev., 56:340–343, Aug 1939. doi: 10.1103/PhysRev.56.340. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.56.340>.
- Steven L. Fiedler and Jussi Eloranta. Nonadiabatic dynamics by mean-field and surface-hopping approaches: energy conservation considerations. Molecular Physics, 108(11):1471–1479, 2010. doi: 10.1080/00268971003720314. URL <https://doi.org/10.1080/00268971003720314>.

- J. E. Gubernatis. Marshall rosenbluth and the metropolis algorithm. Physics of Plasmas, 12(5):057303, 2005. doi: 10.1063/1.1887186. URL <https://doi.org/10.1063/1.1887186>.
- William G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. Phys. Rev. A, 31:1695–1697, Mar 1985. doi: 10.1103/PhysRevA.31.1695. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695>.
- F. Jensen. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Inc, 1999.
- Frédéric Legoll, Mitchell Luskin, and Richard Moeckel. Non-ergodicity of the nosé–hoover thermostatted harmonic oscillator. Archive for Rational Mechanics and Analysis, 184(3):449–463, 2006. ISSN 1432-0673. doi: 10.1007/s00205-006-0029-1. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00205-006-0029-1>.
- Glenn J. Martyna, Michael L. Klein, and Mark Tuckerman. Nosé–hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. The Journal of Chemical Physics, 97(4):2635–2643, 1992. doi: 10.1063/1.463940. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/97/4/10.1063/1.463940>.
- Steven L. Mielke, Arindam Chakraborty, and Donald G. Truhlar. Vibrational configuration interaction using a tiered multimode scheme and tests of approximate treatments of vibrational angular momentum coupling: A case study for methane. The Journal of Physical Chemistry A, 117(32):7327–7343, 2013. doi: 10.1021/jp4011789. URL <https://doi.org/10.1021/jp4011789>. PMID: 23565728.
- Shuichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. Molecular Physics, 52(2):255–268, 1984. doi: 10.1080/00268978400101201. URL <https://doi.org/10.1080/00268978400101201>.
- Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. The Journal of Chemical Physics, 81(1):511–519, 1984. doi: 10.1063/1.447334. URL <https://doi.org/10.1063/1.447334>.
- J. W. Ochterski. Thermochemistry in gaussian, 2000. URL <https://gaussian.com/thermo/>. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- Puneet Kumar Patra and Baidurya Bhattacharya. Nonergodicity of the nose–hoover chain thermostat in computationally achievable time. Phys. Rev. E, 90:

043304, Oct 2014. doi: 10.1103/PhysRevE.90.043304. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.90.043304>.

Tapta Kanchan Roy and R. Benny Gerber. Vibrational self-consistent field calculations for spectroscopy of biological molecules: new algorithmic developments and applications. Phys. Chem. Chem. Phys., 15:9468–9492, 2013. doi: 10.1039/C3CP50739D. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP50739D>.

T. Schlick. Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

Carl Störmer. Sur les trajectoires des corpuscules électrisés dans l'espace. applications à l'aurore boréale et aux perturbations magnétiques. Radium, 4 (1):2–5, 1907.

Ivano Tavernelli. Nonadiabatic molecular dynamics simulations: Synergies between theory and experiments. Accounts of Chemical Research, 48(3):792–800, 2015. doi: 10.1021/ar500357y. URL <https://doi.org/10.1021/ar500357y>. PMID: 25647401.

Susan C. Tucker, Todd C. Thompson, and Jack G. Lauderdale. A vibrational configuration interaction program for energies and resonance widths. Computer Physics Communications, 51(1):233 – 256, 1988. ISSN 0010-4655. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(88\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(88)90075-6). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010465588900756>.

John C. Tully. Nonadiabatic molecular dynamics. International Journal of Quantum Chemistry, 40(S25):299–309. doi: 10.1002/qua.560400830. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560400830>.

John C. Tully and Richard K. Preston. Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of h^+ with d_2 . The Journal of Chemical Physics, 55(2):562–572, 1971. doi: 10.1063/1.1675788. URL <https://doi.org/10.1063/1.1675788>.

Loup Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. Phys. Rev., 159:98–103, Jul 1967. doi: 10.1103/physrev.159.98. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98>.

Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004.

- В.И. Барановский. Квантовая Механика и Квантовая Химия. М.: “Академия”, 2008.
- К. Биндер and Д.В. Хеерман. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике. М.: Наука, 1995.
- П.А. Браун and А.А. Киселев. Введение в теорию молекулярных спектров. Л.: Издательство Ленинградского Университета, 1983.
- Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, and В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975.
- Л.В. Вилков and Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа, 1987.
- Е. Вильсон, Дж. Дешиус, and П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
- Г. Гельман. Квантовая химия. М. – Л.: Главная редакция технико-теоретической литературы, 1937.
- Х. Гулд and Я. Тобочник. Компьютерное моделирование в физике. Том 2. М.: Мир, 1990.
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973.
- М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал, 2001.
- В.М. Замалин, Г.Э. Норман, and В.С. Филинов. Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. М.: “Наука”, 1977.
- Р. Зар. Теория углового момента. О пространственных эффектах в физике и химии. М.: Мир, 1993.
- М.Г. Иванов. Как понимать квантовую механику. Ижевск: “Регулярная и хаотическая динамика”, 2015.
- Ч. Киттель. Статистическая термодинамика. М.: “Наука”, 1977.
- Р. Кубо. Статистическая механика. М.: “Мир”, 1967.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1., volume V. М.: Наука, 1976.

- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Механика, volume I. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 4 edition, 1988.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989.
- Всерос. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева and Белорус. гос. ин-т метрологии. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины. СПб.: НПО “Профессионал”, 2010. ISBN 978-5-91259-057-3.
- Ю. В. Новаковская. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул. М.: Едиториал УРСС, 2004.
- С. Сивин. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971.
- Н.А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: “Высшая школа”, 1982.
- Н. Ф. Степанов and В. И. Пупышев. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Издательство Московского Университета, 1991.
- Ч. Таунс and А. Шавлов. Радиоспектроскопия. М.: Издательство Иностранной Литературы, 1959.
- Р. Фейнман and А. Хибс. Квантовая механика и интегралы по траекториям. М.: “Мир”, 1968.
- Д. Френкель and Б. Смит. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем: от алгоритмов к приложениям. М.: “Научный мир”, 2013.
- Д.В. Хеерман. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: “Наука”, 1990.