

Во время выполнения исследования, отчет о котором приведен в блоге «Физические аспекты химической кинетики» возникло подозрение, что потенциал Гука-Гаусса (очень гибкий в плане параметризации) окажется ловким не только в анализе столкновений молекул, но и в анализе ангармонизма колебательных состояний молекул. В перспективе, я хочу вернуться к ранее опубликованной нами идее разложить для низких состояний движения молекулы по нормальным гармоническим колебаниям, а затем подниматься вверх по каждому нормальному направлению и учитывать асимметрию соответствующего этому направлению потенциала. Для начала я решил опробовать эту идею на одномерной модели самой ангармоничной молекулы.

Молекула H2 с потенциалом ГГ

Пробую представить ангармонический колебательный потенциал молекулы H2 в форме ГГ. Основная идея – подобрать такую ширину гауссовой части потенциала, чтобы при малых значениях квантовых чисел получались частоты, близкие к гармоническим. Что же до энергии диссоциации, то она есть в книге Ельяшевича «Атомная и молекулярная спектроскопия».

$$E_d = 4,48 \text{ эВ} = 1.60221 \cdot 10^{-12} \cdot 4,48 = 7.1779008 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

Для потенциала сжатия применяем обычную колебательную формулу потенциальной энергии

$$U_q = 0.5k_q q^2, \quad q \leq 0;$$

где U_q выражено в эргах, q в Å, а k_q возьмем из расчета, выполненного программой H2parabola.m на основании спектроскопического значения частоты перехода в гармонической модели водорода $\nu = 4400 \text{ см}^{-1}$.

$$k_q = 5.744321169356948 \cdot 10^{-11}.$$

Для потенциала растяжения применяем формулу обращенной кривой Гаусса

$$U_q = E_d(1 - \exp(-q^2/2s^2)), \quad q > 0.$$

Величину s предстоит подобрать. Экспонента в этом выражении должна выходить на нуль при $q > 2.5 \text{ Å}$, как у Ельяшевича. Но наверное важнее, чтобы вторая производная в нуле была равна k_q . Тогда два-три нижних колебательных состояния почти ничем не будут отличаться от гармонических.

$$U'_q = -E_d \exp(-q^2/2s^2) (-q/s^2) = E_d \exp(-q^2/2s^2) (q/s^2)$$

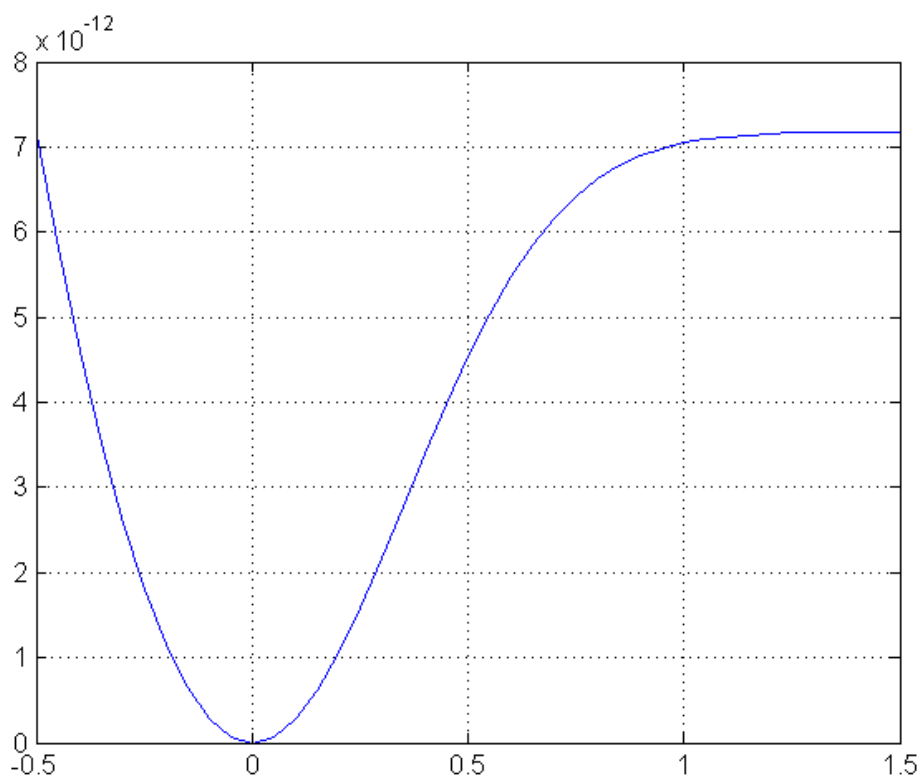
$$U''_q = E_d [\exp(-q^2/2s^2)/s^2 + (q/s^2) \exp(-q^2/2s^2) (-q/s^2)]$$

$$U''_q(0) = E_d/s^2 = k_q.$$

$$s = \sqrt{E_d / k_q}.$$

$$s = \sqrt{7.1779 \cdot 10^{-12} / 5.74432 \cdot 10^{-11}} = 0.3534918368897676 \text{ Å}.$$

Получается потенциал



Видно, что этот потенциал не выходит на растяжения до 2.5 Å, как у Ельяшевича, приводящего в своей книге потенциал Морза для молекулы водорода. У меня наверху получается более узкая яма, чем у Морза. Следовательно, у меня в яме будет помещаться меньше колебательных состояний. Важно ли стремиться к сходству с Морзом? Я могу расширить яму вправо. Но не хочу. Думаю, что важнее получить внизу состояния, близкие к гармоническим, и проследить, как дальше проявляется ангармонизм. Это и обеспечивается подбором второй производной для правой ветви ямы. Надо сравнивать результаты не с Морзом, для которого получается аналитическое решение, а с экспериментом, которого у меня пока нет.

Итак, решаем задачи о колебательных состояниях численным методом. Для каждого решения я привожу картину, на которой видно схождение к нулю на границах области колебаний как ненормированной волновой функции, так и ее производной. Это позволяет оценить точность и правильность решения. Затем я нормирую волновую функцию и привожу картину распределения плотности вероятности нахождения молекулы в данном деформированном состоянии. Это позволяет оценить реалистичные реакционные свойства молекулы водорода в разных колебательных состояниях. В подписях под рисунками я привожу численные значения с той точностью, которая требуется МатЛабу, чтобы решения сошлись к нулю вместе с производными на границах определения волновых функций. Для публикации такая точность была бы безграмотной. Но мне эти данные могут потребоваться для повторения расчетов. Для публикации, если мои данные не будут противоречить эксперименту, подойдет следующая таблица.

| v | E parabolic, эВ | E GG, эВ | ΔE $v, v + 1$ | x center, Å | x left, Å | x right, Å |
|-----|-------------------|-------------|-----------------------|---------------|-------------|--------------|
| 0 | 4.3662e-13 | 4.3156e-13 | 8.5215e-13 | 0.0013 | -0.1226 | 0.1245 |
| 1 | 1.30986e-12 | 1.28371e-12 | 8.2879e-13 | 0.003 | -0.21 | 0.22 |
| 2 | 2.1831e-12 | 2.1125e-12 | 8.0260e-13 | 0.007 | -0.27 | 0.2951 |
| 3 | 3.0563e-12 | 2.9151e-12 | 7.7276e-13 | 0.012 | -0.319 | 0.3609 |
| 4 | 3.9296e-12 | 3.68786e-12 | 7.3815e-13 | 0.0185 | -0.358 | 0.4245 |

| | | | | | | |
|---|------------|-------------|------------|--------|--------|--------|
| 5 | 4.8028e-12 | 4.42601e-12 | 6.9699e-13 | 0.0262 | -0.393 | 0.4895 |
| 6 | 5.676e-12 | 5.123e-12 | 6.4640e-13 | 0.0359 | -0.393 | 0.4895 |
| 7 | 6.5493e-12 | 5.7694e-12 | 5.8060e-13 | 0.0476 | -0.448 | 0.638 |
| 8 | 7.4225e-12 | 6.350e-12 | | 0.0626 | -0.470 | 0.735 |
| 9 | | Решения нет | | | | |

Квантовое число ν имеет одинаковый смысл числа нулей волновой функции, как в гармоническом осцилляторе, так и в яме Гука-Гаусса.

$E_{\text{parabolic}}$ это теоретическая энергия гармонического осциллятора с силовой постоянной k_q и приведенной массой молекулы водорода, не поправленной на ангармонизм, как в наших обычных расчетах. Протон есть протон.

E_{GG} это численное решение для колебательной энергии в потенциале Гука-Гаусса.

$\Delta E_{\nu, \nu+1}$ это энергия перехода между соседними состояниями. Наверное, как раз эту характеристику можно сравнивать с данными спектрального эксперимента.

x_{center} это координата логического центра волновой функции. Под логическим центром я понимаю точку, где при четных ν я полагаю ненормированную функцию равной единице. При нечетных – производная полагается равной единице.

$x_{\text{left}}, x_{\text{right}}$ это координаты точек поворота для потенциала Гука-Гаусса. Область колебаний, естественно, выходит за точки поворота. Это видно на приведенных ниже рисунках. А для $\nu = 5$ приведен подробный анализ поведения квадрата функции за пределами точек поворота.

Добавление к таблице результатов квантовых расчетов.

Из приведенных ниже результатов видно, что Ландау и Лившиц правы, когда говорят о квазиклассичности верхних колебательных состояний. Я раньше в указанном блоге писал об инженерном способе решения подобной задачи. Способ основан на старой квантовой механике – требуем, чтобы на расстоянии между поворотными точками ямы укладывалось n полувольт де Бройля. В формуле длины волны де Бройля я беру среднюю скорость частицы при данной энергии.

Проверим эту инженерную идею на примере молекулы водорода. Найденные таким способом энергии для заданных значений n получаются ниже точных энергий при заданных значениях колебательных квантовых чисел ν . Привожу значения n и отношения энергии E_{GG} к квазиклассической энергии E_{qu} , полученной инженерным способом.

$n = 1$ $E/E_{\text{qu}} = 1.3472$
 $n = 2$ $E/E_{\text{qu}} = 1.1305$
 $n = 3$ $E/E_{\text{qu}} = 1.0631$
 $n = 4$ $E/E_{\text{qu}} = 1.0342$
 $n = 5$ $E/E_{\text{qu}} = 1.0213$
 $n = 6$ $E/E_{\text{qu}} = 1.0179$
 $n = 7$ $E/E_{\text{qu}} = 1.0208$
 $n = 8$ $E/E_{\text{qu}} = 1.0282$

Видно, что для $n = 1$ и $n = 2$ инженерный расчет дает большую ошибку. Но уже для $n = 3$ и выше получается вполне прилично.

Заметим, что нам для расчетов вероятностей реакций энергии колебательных состояний не так уж важны. Очень важны формы волновых функций верхних состояний. А эти формы очень мало

связаны с асимметрией потенциала. Как можно видеть из приведенных ниже графиков точных квантовых расчетов, любую волновую функцию ангармоничного движения можно получить из гармонической функции с таким же числом узлов. Достаточно ее растянуть вдоль расширенной области определения. Думаю, что коэффициент растяжения сам по себе должен возрастать от единицы у левой поворотной точки до 1 с чем-то у правой точки поворота. Похоже, что и амплитуды синусообразных участков функции тоже должны нарастать при растяжении графика функции. Я проверил эту идею на данном материале. Предложение оказалось работоспособным. Отчет об этой части работы приведен в соответствующем отдельном документе данного раздела. Что же касается хвостов функции, заходящих под барьеры, то В.И. Баранов уже пользуется нашим ранним наблюдением за поведением этих хвостов.

Наконец заметим, что табличку $n - E/E_{try}$ я получил за час работы. На получение приведенных ниже подробных квантовых результатов я потратил десять дней упорного сидения за компьютером по несколько часов в день. Есть, о чем подумать. Как говорит Грибов, это подлежит обсуждению. Наверное, длительному.

Далее приведены все подробности решений и некоторые рассуждения об ангармонизме и о реакционных возможностях молекулы водорода. Все результаты получены с помощью программы H2GG.m, текст которой приведен здесь полностью.

```
% H2GG-potential
```

```
% x and q in Angstroms
```

```
global E Ed s kq k
```

```
mp = 1.67244e-24;
```

```
mv = mp/2; % reduced mass of H2 in q-vibr model
```

```
h = 6.62e-27; % *1e16 Then I may set distances in Angstroms
```

```
nius = 4400; % niu spectroscopic
```

```
niu = nius * 2.99793e10; %= 1.3191e+14 s-1
```

```
kq = mv*4*pi^2*niu^2/1e16; % U = 0.5*kq*q^2; Then distances in Angstroms
```

```
Ed = 7.1779008e-12;
```

```
s = 0.3534918368897676; % in Angstroms
```

```
k = 4*pi^2*2*mv/(h^2*1e16);
```

```
v = 8;
```

```
Ev = h*niu*(v + 0.5);
```

```
dE = -1.072117e-12;
```

```

E = Ev + dE;
xleft = -sqrt(2*E/kq);
xright = sqrt(-log(1 - E/Ed)*(2*s^2));
cv = (xright + xleft)/2;
dc = -0.0697;
c = cv + dc; % centre
a = 0.8; % in Angstroms
b = a+0.4; % in Angstroms
x0 = c;
xf = b;

if mod(v,2) ~= 0
    psi0 = [0 1];
else
    psi0 = [1 0];
end % if

[x1, Psi1] = ode23('waveh2gg', [x0 xf], psi0);

xf = -a;
[x2, Psi2] = ode23('waveh2gg', [x0 xf], psi0);

nx = length(x2);
x = zeros(nx-1,1);
Psi = zeros(nx-1,2);
for i = 1:nx-1
    x(i) = x2(nx -i +1);
    Psi(i,:) = Psi2(nx -i +1,:);
end % i

U1 = (0.5*kq*x.^2)*1e13;

```

```
U2 = Ed*(1 - exp(-x1.^2/(2*s^2)))*1e13;
```

```
U = [U1; U2];
```

```
x = [x;x1];
```

```
Psi = [Psi;Psi1];
```

```
Psi_2 = Psi(:,1).^2;
```

```
% plot(x,Psi)
```

```
% grid
```

```
% deriv = [Psi(1,2),Psi(end,2)];
```

```
An = trapz(x, Psi_2);
```

```
An = sqrt(An);
```

```
Psi = Psi/An;
```

```
Psi_2 = Psi(:,1).^2;
```

```
IntegrPsi_2 = trapz(x, Psi_2);
```

```
plot(x,Psi(:,1))
```

```
grid
```

```
% E1 = E*1e13;
```

```
% hold on
```

```
% plot(x,U)
```

```
% plot([x(1) x(end)],[E1 E1], 'r')
```

```
% plot(x,Psi_2+E1, 'g')
```

```
% grid
```

```
% hold off
```

При работе с программой в её тексте надо задать квантовое число v и, постепенно расширяя область вычислений функции с помощью параметров

```
a = 0.8; % in Angstroms
```

$b = a + 0.4$; % in Angstroms , подбирать поправки к энергии dE и к положению логического центра волновой функции dc . Решение считается найденным, когда на достаточном удалении вправо и влево от поворотных точек

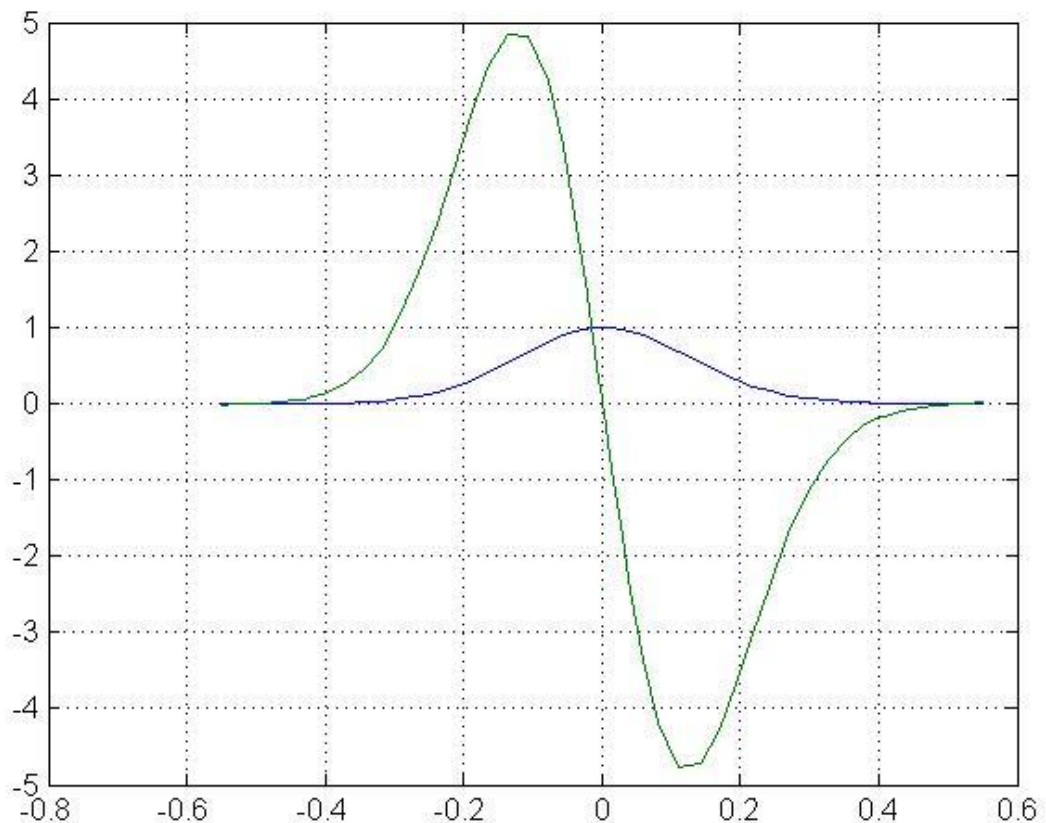
$$x_{\text{left}} = -\sqrt{2 \cdot E/kq};$$

$$x_{\text{right}} = \sqrt{-\log(1 - E/Ed) \cdot (2 \cdot s^2)};$$

волновая функция и ее первая производная будут сходиться к нулю.

Результаты

Для квантового числа $v = 0$ получено в программе H2GG.m



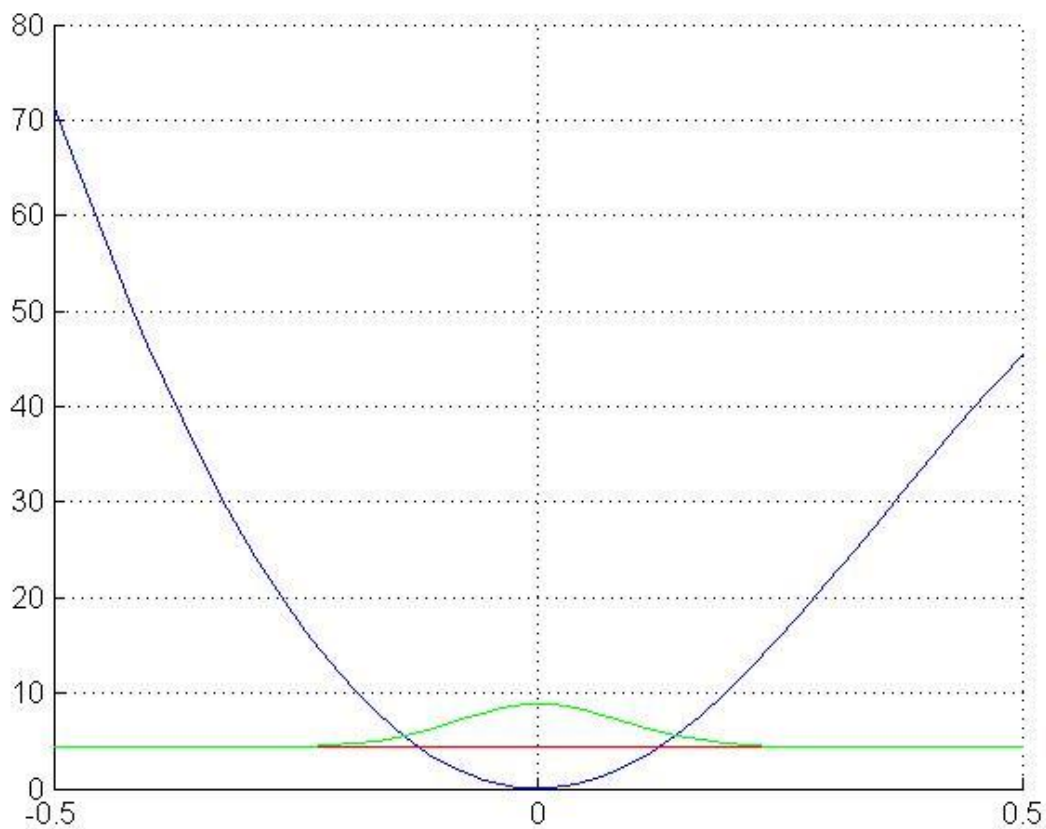
$E_d = 7.1779008e-12$ эрг; $x_c = +0.001273441793215$ Å – центр колебательной волновой функции (синий график) сдвинут в эту точку из-за слабейших проявлений ангармонизма; энергия $E = 4.315612852e-13$ эрг = $E_v + dE$, при $dE = -5.05724e-15$ эрг; а с чисто параболическим потенциалом и данным значением kq $E_0 = 4.366185252e-13$ эрг.

Поворотные точки

$$X_{\text{left}} = -0.1226 \text{ Å}$$

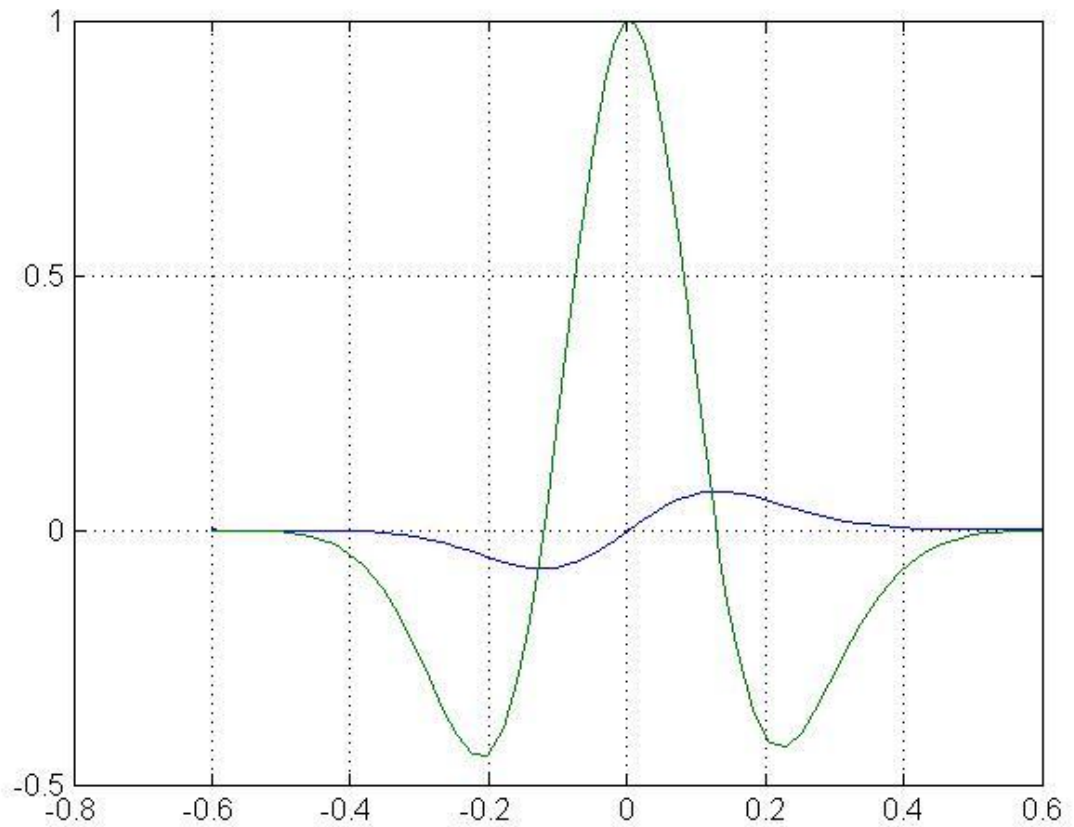
$$X_{\text{right}} = 0.1245 \text{ Å}$$

То есть, для низшего энергетического состояния физические характеристики почти не изменились.



Для эффективного квантового числа $v = 0$ показана энергия $E = 4.315612852e-13$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым). Здесь с высокой точностью всё, как в гармоническом потенциале.

Для квантового числа $v = 1$ получено



$E = E_v + dE$; $E_1 = 1.3098555756e-12$ эрг, $dE = -2.61445e-14$ эрг, $E = 1.283711075600000e-12$ эрг.
 Сдвиг $x_c = +0.003300777210144$ Å – центр функции сдвинут в эту точку из-за ангармонизма.
 Опять с высокой точностью всё, как в гармоническом потенциале.

Поворотные точки

$X_{\text{left}} = -0.211414287478523$ Å

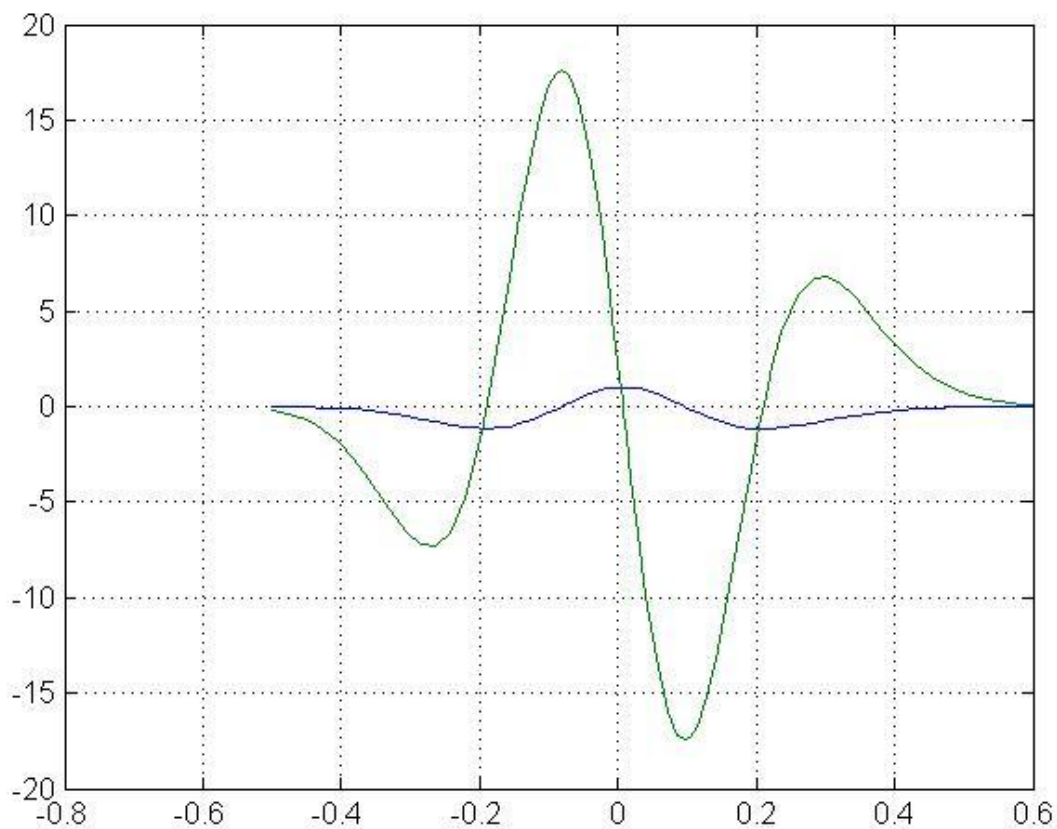
$X_{\text{right}} = 0.221907241898810$ Å

Видно, что колебания вполне симметричны.



Для эффективного квантового числа $\nu = 1$ показана энергия $E = 1.2837110756 \times 10^{-12}$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым).

Для квантового числа $\nu = 2$ получено



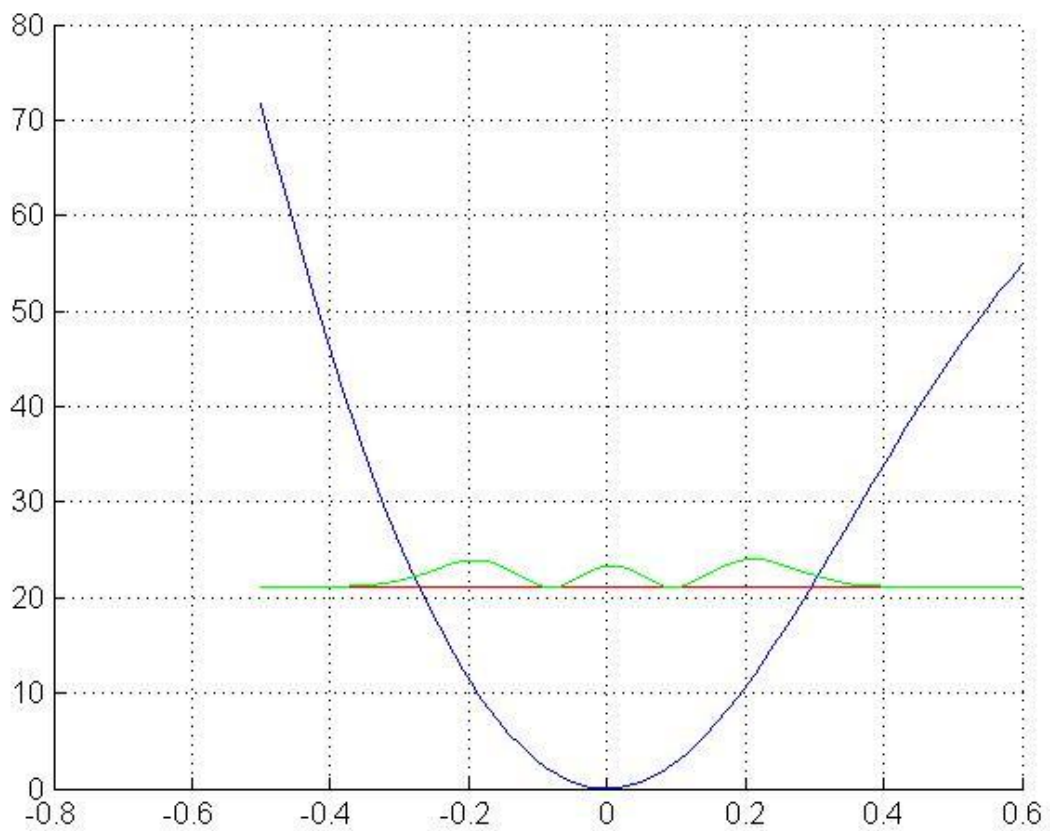
$E = E_v + dE$; $E_2 = 2.183092626e-12$ эрг, $dE = -7.05885e-14$ эрг, $E = 2.112504126e-12$ эрг.
 Сдвиг $x_c = +0.00718244670221$ Å – центр функции сдвинут в эту точку из-за проявления ангармонизма. Опять с высокой точностью всё, как в гармоническом потенциале.

Поворотные точки

$X_{left} = -0.271206111927214$ Å

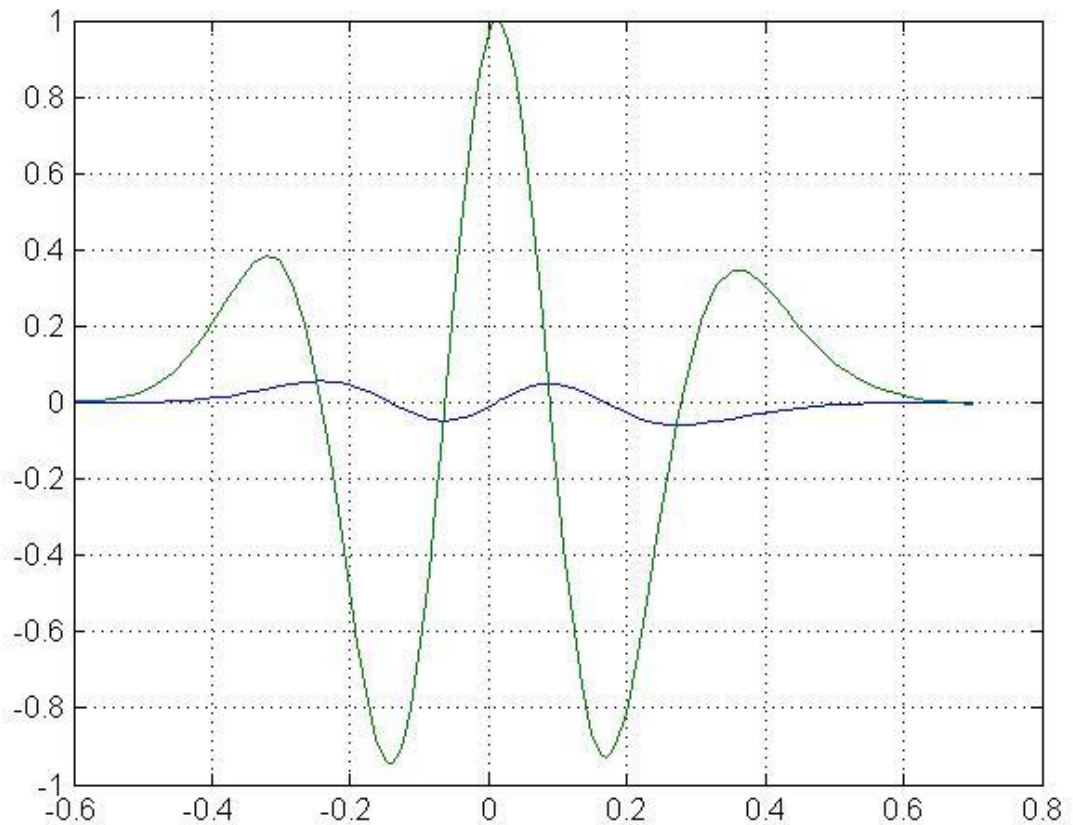
$X_{right} = 0.295149605331635$ Å

Видно, что колебания ещё вполне симметричны.



Для эффективного квантового числа $\nu = 2$ показана энергия $E = 2.112504126000000e-12$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым).

Для квантового числа $\nu = 3$ получено



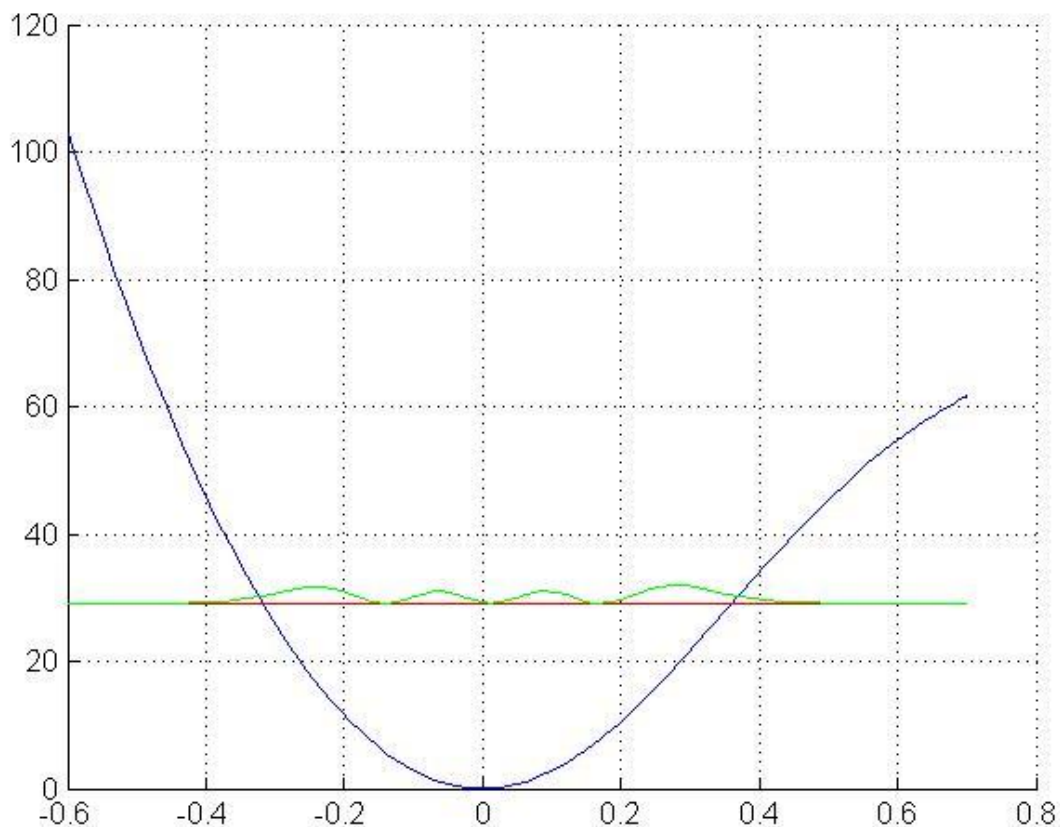
$E = E_n + dE$; $E_3 = 3.0563296764 \times 10^{-12}$ эрг, $dE = -1.4122 \times 10^{-13}$ эрг, $E = 2.9151096764 \times 10^{-12}$ эрг.
 Сдвиг $x_c = +0.012050217052518 \text{ \AA}$ – центр функции сдвинут в эту точку из-за проявления ангармонизма. Ангармонизм проявляется лишь в замедлении роста энергии с квантовым числом n . По виду этой ненормированной волновой функции (синяя) ещё нельзя судить о влиянии несимметрии потенциала.

Поворотные точки

$X_{\text{left}} = -0.318587065171167 \text{ \AA}$

$X_{\text{right}} = 0.360867499276202 \text{ \AA}$

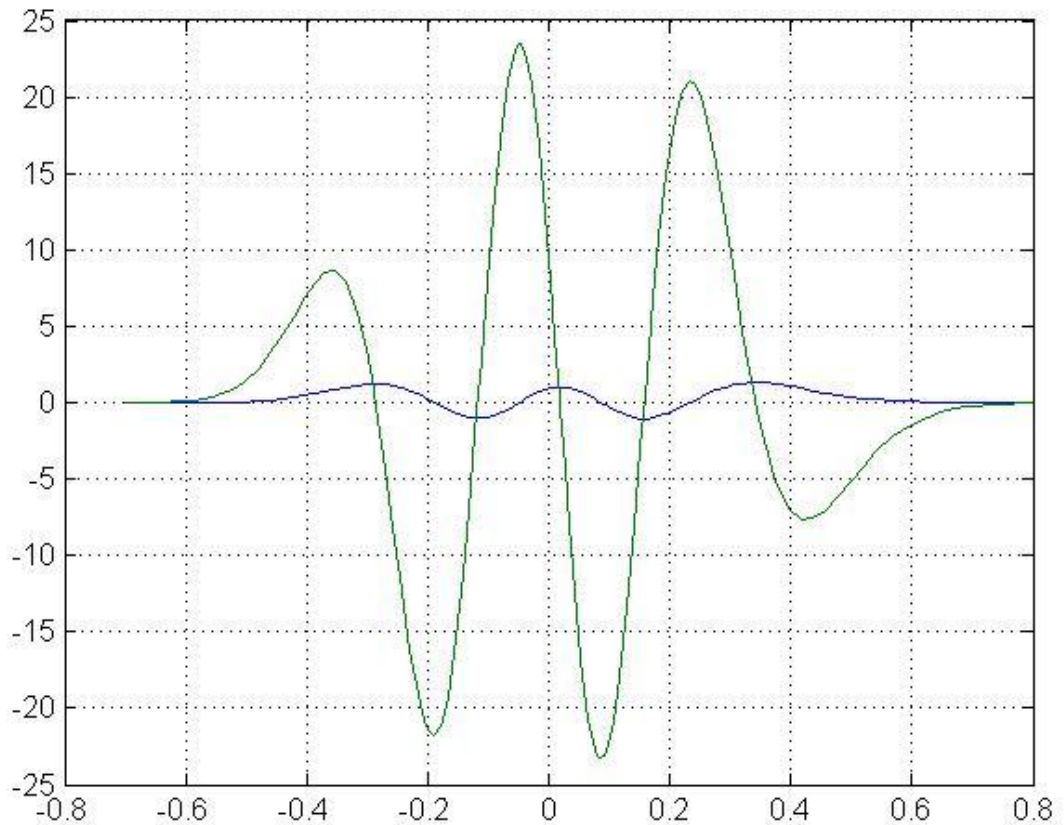
Видно, что колебания ещё вполне симметричны по форме. Неважно, что центр колебаний сдвинут вправо. Относительно этого нового центра колебания ещё вполне симметричны по форме.



Для эффективного квантового числа $\nu = 3$ показана энергия $E = 2.9151096764 \times 10^{-12}$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым). Этот квадрат относится к нормированной функции.

Наблюдаемые здесь проявления ангармонизма уже могут быть существенны для реакционных свойств молекулы. Вероятность обнаружить молекулу, сжатую на 0.4 \AA , равна нулю. А растянутую на 0.4 \AA , - уже не равна нулю.

Для квантового числа $\nu = 4$ получено



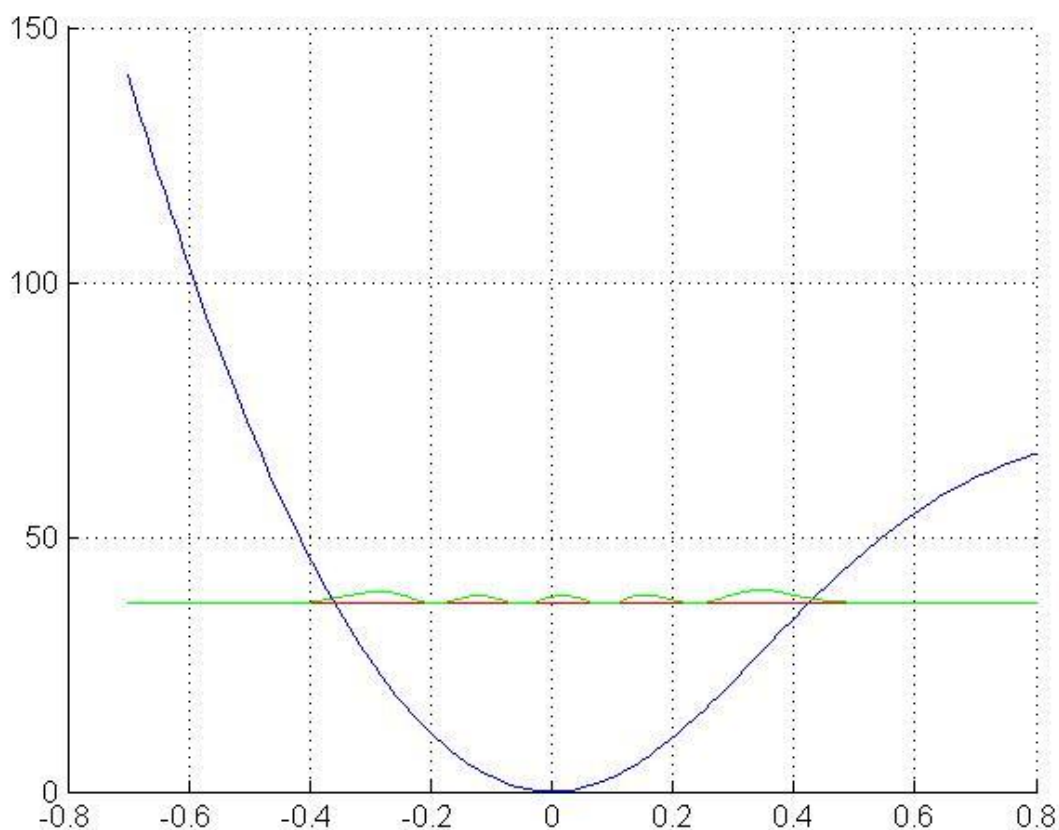
$E = E_n + dE$; $E_4 = 3.9295667268 \times 10^{-12}$ эрг, $dE = -2.41708 \times 10^{-13}$ эрг, $E = 3.6878587268 \times 10^{-12}$ эрг.
 Сдвиг $x_c = +0.018502632154477 \text{ \AA}$ – центр функции сдвинут в эту точку из-за проявления ангармонизма. Ангармонизм проявляется в замедлении роста энергии с квантовым числом n и в рисунке первой производной от волновой функции (зеленая). По виду же ненормированной волновой функции (синяя) ещё нельзя судить о влиянии несимметрии потенциала.

Поворотные точки

$$X_{\text{left}} = -0.358334231984297 \text{ \AA}$$

$$X_{\text{right}} = 0.424512782357285 \text{ \AA}$$

Видно, что колебания ещё вполне симметричны по форме. Неважно, что центр колебаний сдвинут вправо. Относительно этого нового центра колебания ещё вполне симметричны по форме.

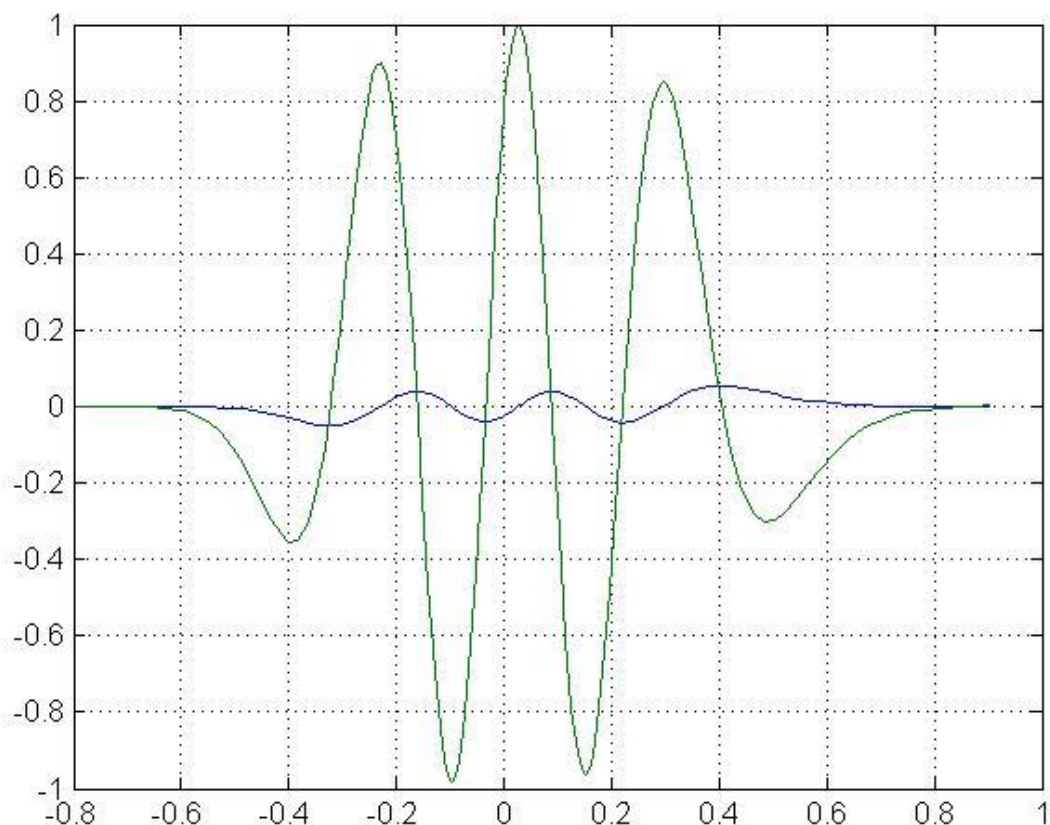


Для эффективного квантового числа $v = 4$ показана энергия $E = 3.6878667268 \times 10^{-12}$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым). Этот квадрат относится к нормированной функции.

Наблюдаемые здесь проявления ангармонизма уже могут быть существенны для реакционных свойств молекулы. Вероятность обнаружить молекулу, сжатую на 0.4 \AA , равна нулю. А растянутую на 0.4 \AA , - уже не равна нулю. Центр волновой функции уже заметно сдвинут вправо от нуля.

Но заметно и другое. Уже при возбуждении до состояния $v = 4$ движение внутри этой потенциальной ямы сильно напоминает квазиклассический случай по Ландау-Лившицу. То есть, между точками поворота «частица» ведет себя как свободная. Несвободна она только по значению энергии. А волновая функция распределена, как синусоида, характерная для свободной частицы по де Бройлю.

Для квантового числа $\nu = 5$ получено



$E = E_\nu + dE$; $E_5 = 4.8028037772e-12$ эрг, $dE = -3.7679288e-13$ эрг, $E = 4.4260108972e-12$ эрг.
 Сдвиг $x_c = +0.026185583655851 \text{ \AA}$ – центр функции сдвинут в эту точку из-за проявления ангармонизма. $x_c = c_\nu + d_\nu$; $d_\nu = -0.0222769$; $c_\nu = (x_{\text{right}} + x_{\text{left}})/2$;
 $x_{\text{left}} = -\sqrt{2 \cdot E/kq}$;
 $x_{\text{right}} = \sqrt{-\log(1 - E/Ed) \cdot (2 \cdot s^2)}$;
 $a = 0.75$; % in Angstroms
 $b = a + 0.1$; % in Angstroms – пределы интегрирования для поиска ненормированной функции.

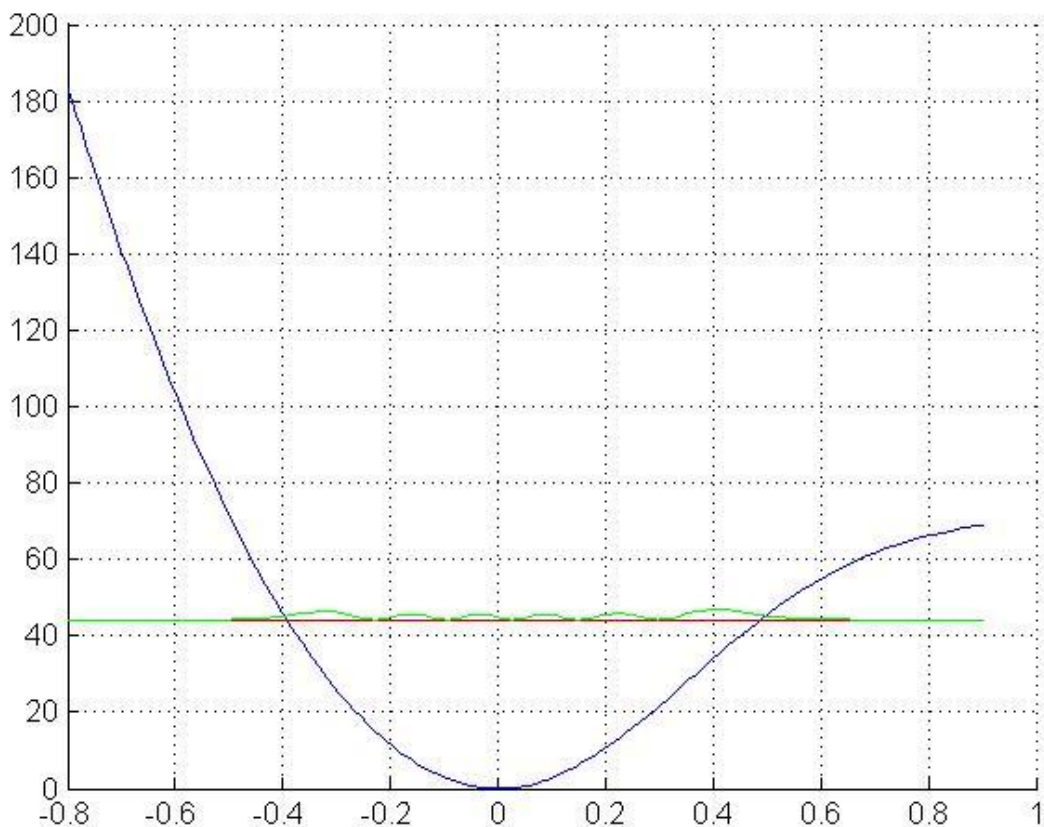
Ангармонизм проявляется в замедлении роста энергии с квантовым числом ν и в рисунке первой производной от волновой функции (зеленая). По виду ненормированной волновой функции (синяя) уже можно судить о влиянии несимметрии потенциала – правый хвост функции более вытянут.

Поворотные точки

$X_{\text{left}} = -0.392560799174648 \text{ \AA}$

$X_{\text{right}} = 0.489485766486349 \text{ \AA}$

Видно, что колебания ещё слабо асимметричны по форме. Центр колебаний слегка сдвинут вправо.



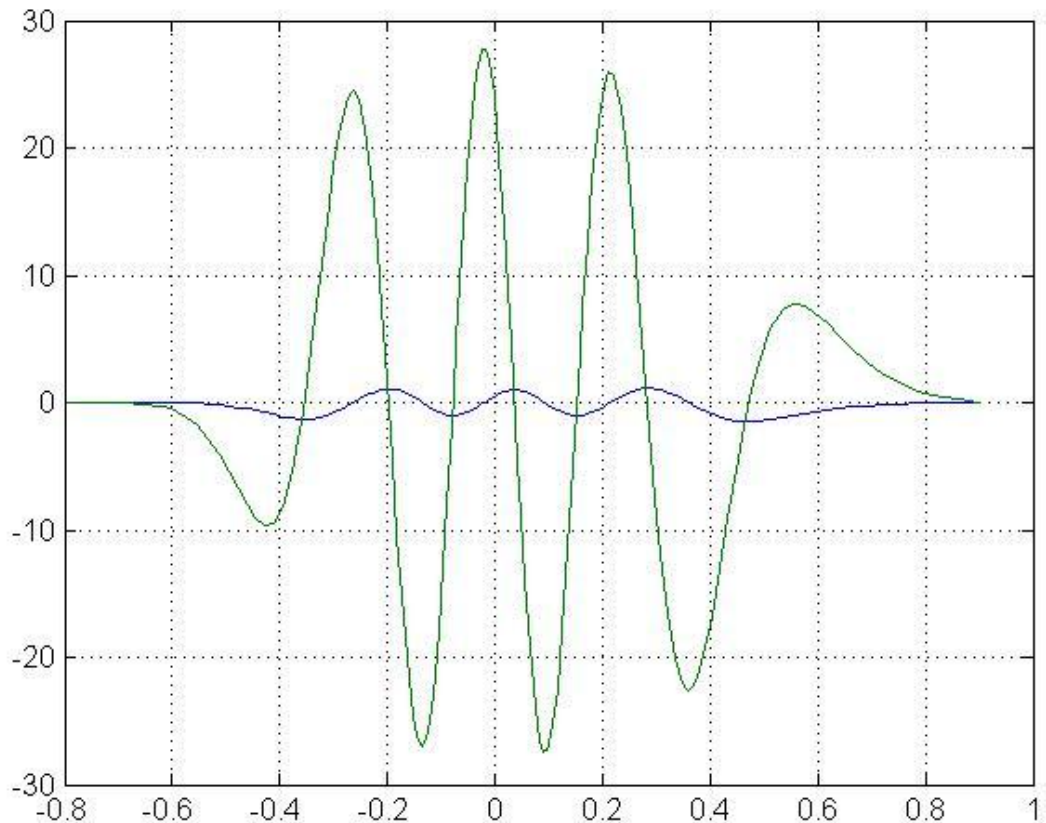
Для эффективного квантового числа $\nu = 5$ показана энергия $E = 4.4260108972e-12$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым). Этот квадрат относится к нормированной функции.

Наблюдаемые здесь проявления ангармонизма уже могут быть существенны для реакционных свойств молекулы. Вероятность обнаружить молекулу, сжатую на 0.5 \AA , равна нулю. А растянутую на 0.5 \AA , - уже не равна нулю. Центр волновой функции уже заметно сдвинут вправо от нуля.

Более подробный анализ хвостов квадрата волновой функции. Максимальное значение ψ^2 равно 0.0029 . Оно приходится на область вблизи правой поворотной точки. Заглянем в область под барьером правее точки поворота $X_{\text{right}} = 0.489 \text{ \AA}$. Значение ψ^2 , равное 10% от максимума приходится на точку $x = 0.54 \text{ \AA}$, а ψ^2 , равное 1% от максимума приходится на точку $x = 0.64 \text{ \AA}$. То есть, правый хвост вероятности обнаружить подбарьерное растяжение молекулы простирается довольно далеко. Левый хвост, конечно, короче. Значение ψ^2 , равное 1% от максимума приходится на точку $x = -0.503 \text{ \AA}$. Значение ψ^2 , равное 10% от максимума приходится на точку $x = -0.448 \text{ \AA}$. Это левее на 0.04 \AA точки поворота. Такой анализ можно при необходимости провести для всех состояний молекулы, поскольку все числовые данные сохранены.

В значительной части свободного для движения пространства волновая функция распределена, как синусоида, характерная для свободной частицы по де Бройлю. Только вблизи точек поворота амплитуда синусоиды немного возрастает, а частота синусоиды уменьшается.

Для квантового числа $\nu = 6$ получено



$E = E_v + dE$; $E_6 = 5.6760408276e-12$ эрг, $dE = -5.5303227e-13$ эрг, $E = 5.1230085576e-12$ эрг.
 Сдвиг $x_c = +0.035893917312791$ Å – центр функции сдвинут в эту точку из-за проявления ангармонизма. $x_c = c_v + d_c$; $d_c = -0.032483$; $c_v = (x_{right} + x_{left})/2$;
 $x_{left} = -\sqrt{2 * E/kq}$;
 $x_{right} = \sqrt{-\log(1 - E/Ed) * (2 * s^2)}$;
 $a = 0.8$; % in Angstroms
 $b = a + 0.1$; % in Angstroms – пределы интегрирования для поиска ненормированной функции.

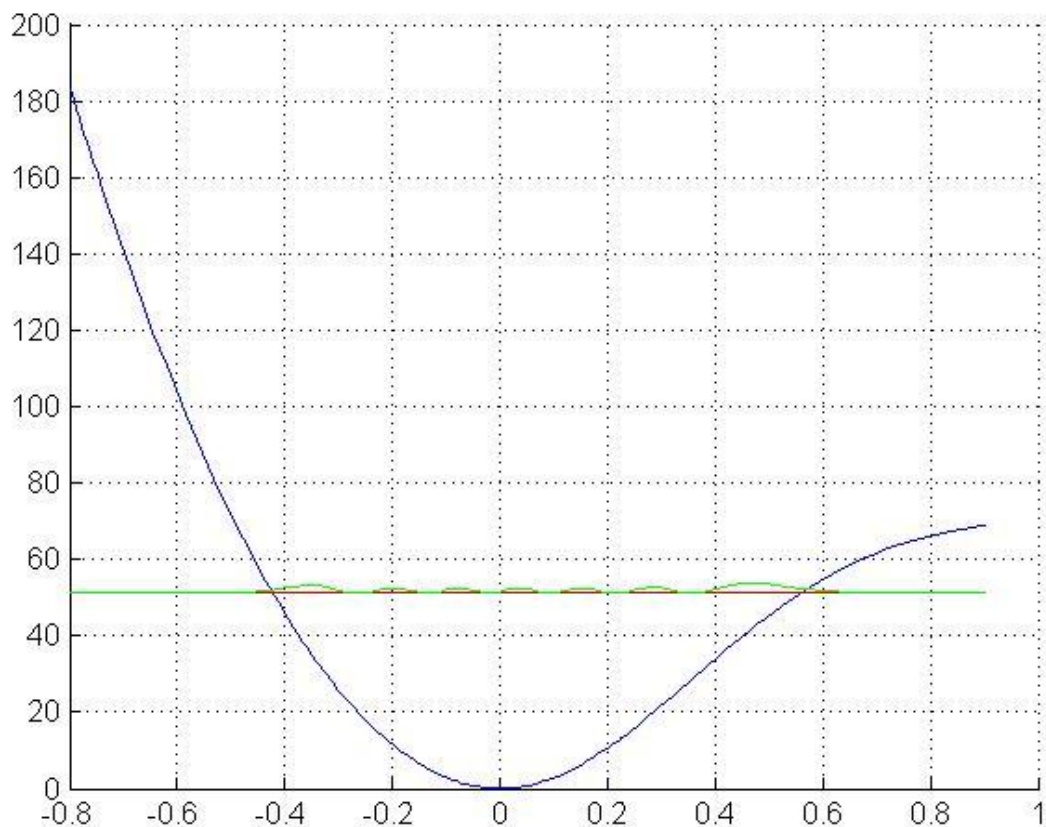
Ангармонизм проявляется в замедлении роста энергии с квантовым числом v и в рисунке первой производной от волновой функции (зеленая). По виду ненормированной волновой функции (синяя) уже можно судить о влиянии несимметрии потенциала – правый хвост функции более вытянут.

Поворотные точки

$X_{left} = -0.392560799174648$ Å

$X_{right} = 0.489485766486349$ Å

Видно, что колебания уже заметно асимметричны по форме. Центр колебаний слегка сдвинут вправо.

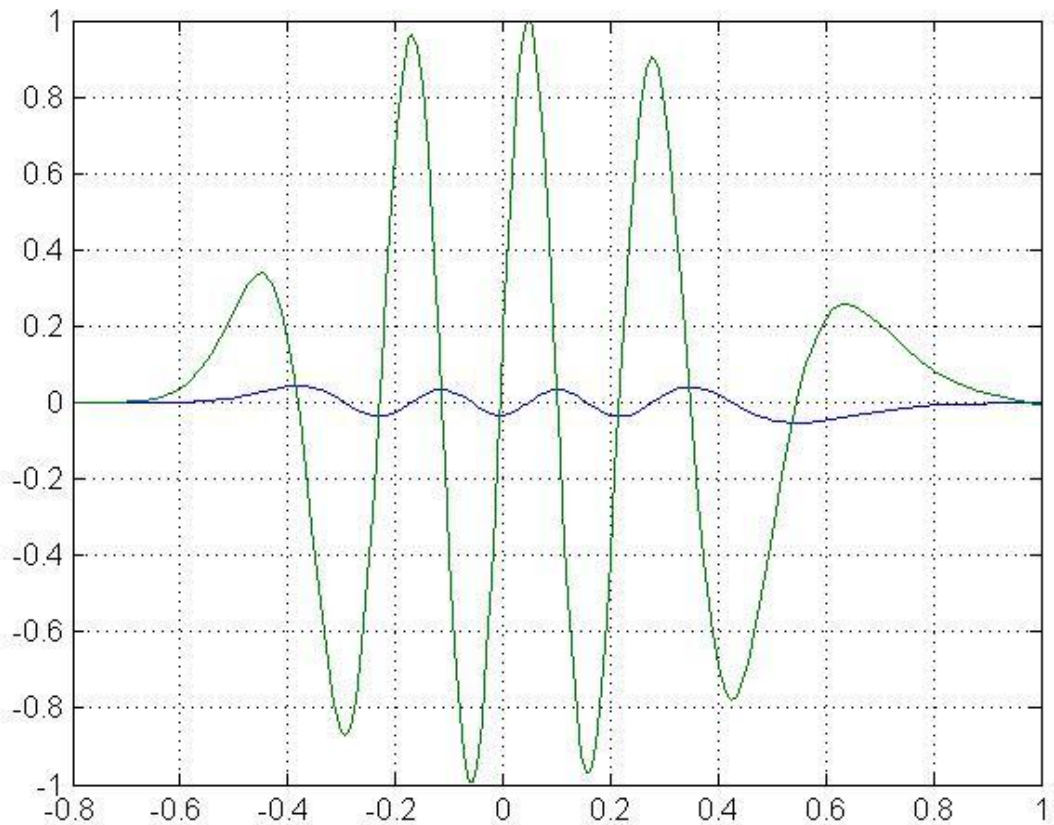


Для эффективного квантового числа $\nu = 6$ показана энергия $E = 5.1230085576 \times 10^{-12}$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым). Этот квадрат относится к нормированной функции.

Наблюдаемые здесь проявления ангармонизма уже могут быть существенны для реакционных свойств молекулы. Вероятность обнаружить молекулу, сжатую на 0.5 \AA , равна нулю. А растянутую на 0.5 \AA , - уже чуть ли не максимальна. Центр волновой функции уже заметно сдвинут вправо от нуля.

В значительной части свободного для движения пространства волновая функция распределена, как синусоида, характерная для свободной частицы по де Бройлю. Только вблизи точек поворота амплитуда синусоиды увеличена. Особенно у границы растяжения.

Для квантового числа $\nu = 7$ получено



$E = E_v + dE$; $E_7 = 6.549277878e-12$ эрг, $dE = -7.7987259e-13$ эрг, $E = 5.769405288e-12$ эрг.
 Сдвиг $x_c = +0.047577620535268 \text{ \AA}$ – центр функции сдвинут в эту точку из-за проявления ангармонизма. $x_c = c_v + d_c$; $d_c = -0.0473$; $c_v = (x_{right} + x_{left})/2$;
 $x_{left} = -\sqrt{2 * E/kq}$;
 $x_{right} = \sqrt{-\log(1 - E/Ed) * (2 * s^2)}$;
 $a = 0.8$; % in Angstroms
 $b = a + 0.2$; % in Angstroms – пределы интегрирования для поиска ненормированной функции.

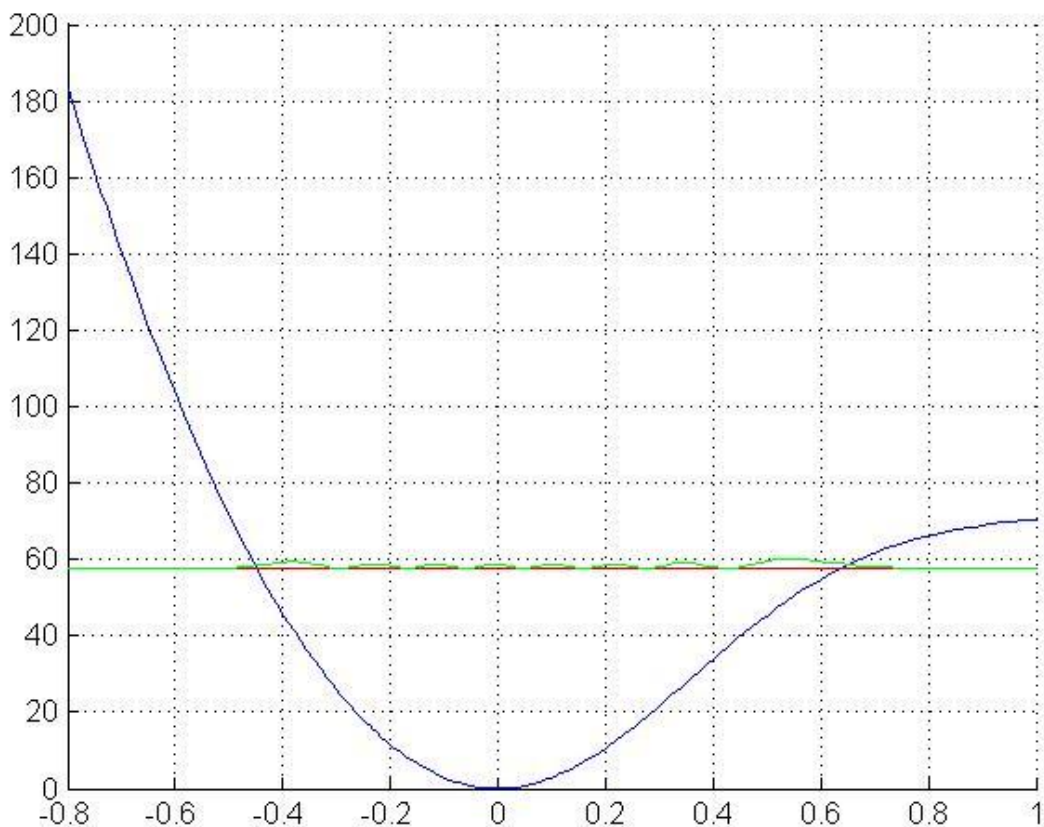
Ангармонизм проявляется в замедлении роста энергии с квантовым числом v и в рисунке первой производной от волновой функции (зеленая). По виду ненормированной волновой функции (синяя) уже можно судить о влиянии несимметрии потенциала – правый хвост функции более вытянут.

Поворотные точки

$X_{left} = -0.448194181114174 \text{ \AA}$

$X_{right} = 0.489485766486349 \text{ \AA}$

Видно, что колебания уже заметно асимметричны по форме. Центр колебаний слегка сдвинут вправо.

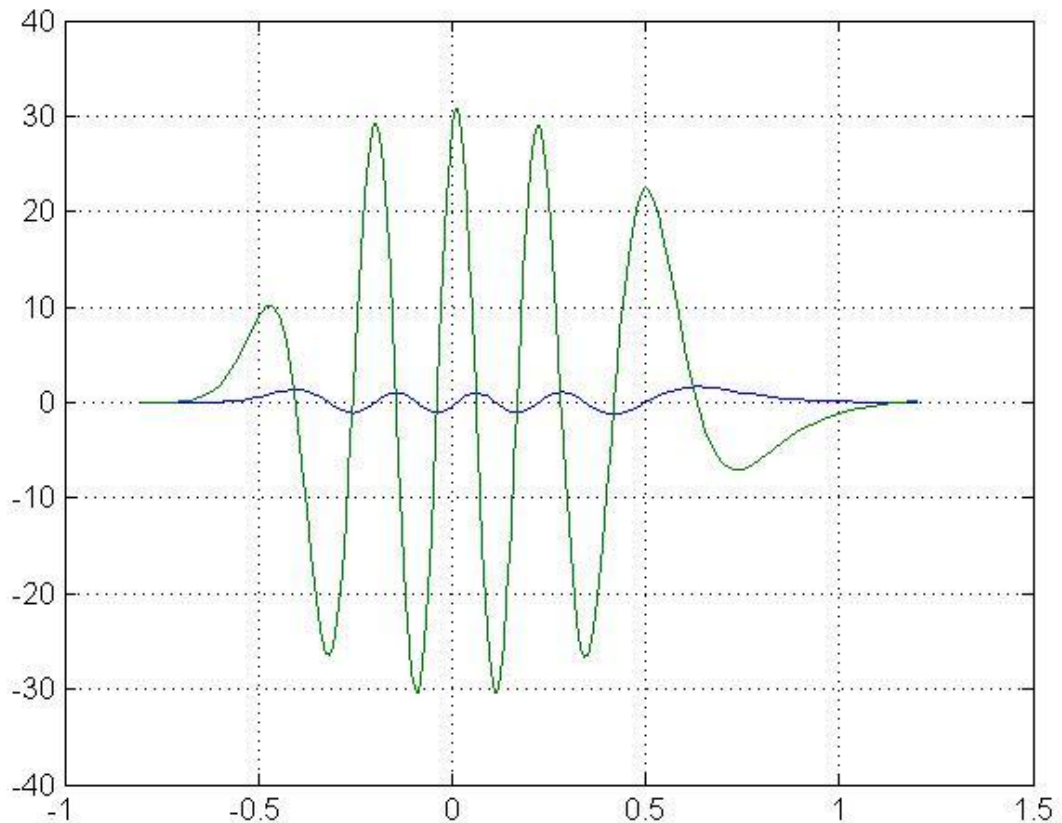


Для эффективного квантового числа $\nu = 7$ показана энергия $E = 5.769405288000000e-12$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым). Этот квадрат относится к нормированной функции.

Наблюдаемые здесь проявления ангармонизма могут быть существенны для реакционных свойств молекулы. Вероятность обнаружить молекулу, сжатую на 0.5 \AA , равна нулю. А растянутую на 0.5 \AA , - максимальна. Вполне вероятно растяжение на 0.6 \AA , Центр волновой функции уже заметно сдвинут вправо от нуля.

В значительной части свободного для движения пространства волновая функция распределена, как синусоида, характерная для свободной частицы по де Бройлю. Только вблизи точек поворота амплитуда синусоиды увеличена. Особенно у границы растяжения. Там же заметно расширена локальная область вероятного пребывания молекулы в растянутом состоянии.

Для квантового числа $\nu = 8$ получено



$E = E_v + dE$; $E_8 = 7.4225149284e-12$ эрг, $dE = -1.072117e-12$ эрг, $E = 6.3503979284e-12$ эрг.
 Сдвиг $x_c = +0.062579193121498 \text{ \AA}$ – центр функции сдвинут в эту точку из-за проявления ангармонизма. $x_c = c_v + d_c$; $d_c = -0.0697$; $c_v = (x_{right} + x_{left})/2$;
 $x_{left} = -\sqrt{2 \cdot E/kq}$;
 $x_{right} = \sqrt{-\log(1 - E/Ed) \cdot (2 \cdot s^2)}$;
 $a = 0.8$; % in Angstroms
 $b = a + 0.4$; % in Angstroms – пределы интегрирования для поиска ненормированной функции.

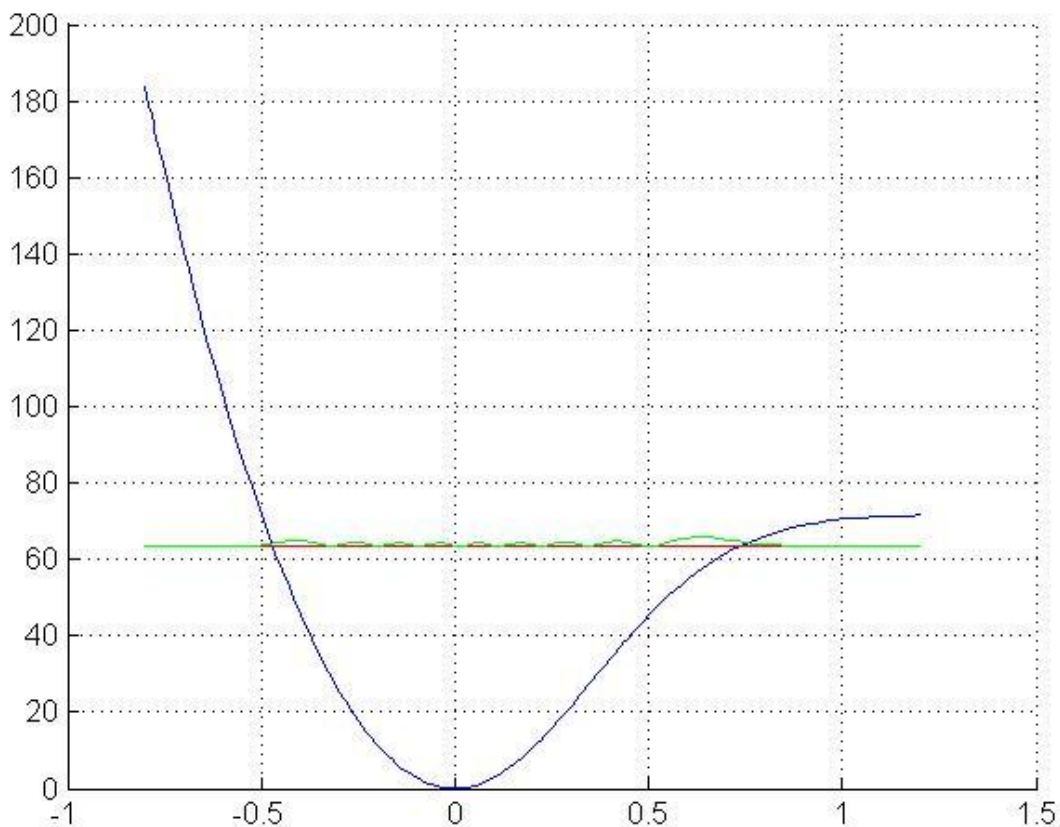
Ангармонизм проявляется в замедлении роста энергии с квантовым числом v и в рисунке первой производной от волновой функции (зеленая). По виду ненормированной волновой функции (синяя) уже можно судить о влиянии несимметрии потенциала – правый хвост функции более вытянут.

Поворотные точки

$X_{left} = -0.47022006764022 \text{ \AA}$

$X_{right} = 0.734778453883217 \text{ \AA}$

Видно, что колебания уже весьма асимметричны по форме. Центр колебаний заметно сдвинут вправо. Правая поворотная точка сильно удалена от логического центра функции.



Для эффективного квантового числа $\nu = 8$ показана энергия $E = 6.350397928400000e-12$ эрг (красным) и квадрат волновой функции (зеленым). Этот квадрат относится к нормированной функции.

Наблюдаемые здесь проявления ангармонизма могут быть существенны для реакционных свойств молекулы. Вероятность обнаружить молекулу, сжатую на 0.5 \AA , близка к нулю. А растянутую на 0.6 \AA , - максимальна. Вполне вероятно растяжение на 0.7 \AA , Центр волновой функции уже заметно сдвинут вправо от нуля.

В значительной части свободного для движения пространства волновая функция распределена, как синусоида, характерная для свободной частицы по де Бройлю. Только вблизи точек поворота амплитуда синусоиды увеличена. Особенно у границы растяжения. Там же заметно расширена локальная область вероятного пребывания молекулы в растянутом состоянии.

Для квантового числа $\nu = 9$ не получено связанного состояния в данной потенциальной яме.

Инженерный способ вычисления энергии ангармонических колебаний молекулы H_2

Здесь приведена программа E_try.m, позволяющая путем подбора приближенно вычислять энергию ангармонических колебаний. Программа работает после того, как программа H2GG.m позволила получить точное численное решение задачи.

В программе E_try.m, задается то же самое квантовое число, что и в программе H2GG.m, но задается новое обозначение, чтобы не испортить данные в рабочей области МатЛаб. Например,

```
n = 8;
```

Параметр программы Etry подбирается так, чтобы длина пробега между поворотными точками достаточно точно совпал с размером n полуолн де Бройля при данной энергии.

```
% Eingenener
```

```
% run after H2GG.m
```

```
n = 8;
```

```
Etry = 6.176e-12;
```

```
x1 = -sqrt(2*Etry/kq);
```

```
xr = sqrt(-log(1 - Etry/Ed)*(2*s^2));
```

```
l = (xr - x1);
```

```
ldB = 0.5*h*n/sqrt(mv*Etry)*1e8;
```

```
delta = l - ldB;
```

Результаты, полученные с помощью этой программы, были приведены выше.

Волновая ангармоническая функция для молекулы H₂ – инженерный способ вычисления

Найден инженерный способ быстрого получения приближенной ангармонической волновой функции молекулы водорода. Способ требует значительно меньше трудов, чем нахождение численного решения одномерного уравнения Шредингера для ангармонической потенциальной ямы. Обоснованием для поисков является моё старое наблюдение, что энергия частицы в потенциальной яме сильно зависит от формы ямы, а вид волновой функции зависит значительно слабее. Мои точные численные решения задачи о водороде с потенциалом ГГ только подтверждают это наблюдение.

Поэтому ставилась задача – взять за основу гармоническую волновую функцию с заданным колебательным квантовым числом и преобразовать ее так, чтобы получилась ангармоническая функция с тем же квантовым числом, отвечающая определенной полной энергии и соответствующим точкам поворота в заданном ангармоническом потенциале.

Пусть мы интересуемся довольно высоким колебательным состоянием молекулы в яме ГГ. Пусть мы уже знаем, какова ангармоническая энергия E_{av} этого состояния с квантовым числом v . Индекс

а указывает на ангармоничность. Тогда мы знаем координаты точек поворота в потенциальной яме ГГ x_{left} , x_{right} . Моя программа умеет находить эти координаты.

Нижняя часть потенциала ГГ ничем не отличается от гармонического потенциала с силовой постоянной k_q . Соответственно, нижние три состояния в яме ГГ ничем не отличаются от гармонических. А выше начинаются различия. Энергия гармонических колебаний E_{hv} всегда выше, чем E_{av} . Волновые же функции по рисунку очень похожи.

Для гармонического колебательного состояния мы знаем энергию $E_{hv} = hv(v + 1/2)$. Знаем и волновую функцию $\psi_{hv} = \text{const} * \exp(-0.5 * \beta^2 q^2) * Hv(\beta q)$. При этом я умею вычислять и представлять ψ_{hv} в табличном и графическом виде. Естественно, я найду поворотные точки и в гармоническом потенциале q_{left} , q_{right} .

Прикрепим координату x_{left} к точке q_{left} . Будем растягивать функцию ψ_{hv} вдоль оси q так, чтобы точка q_{left} оставалась в позиции x_{left} , а при прогрессивном растяжении точка q_{right} попала бы в точку x_{right} . Тогда правый хвост можно так же прогрессивно растягивать дальше. А левый – прогрессивно сокращать.

Всё это выполняет программа `psi_try.m`. Вот её текст.

```
% psi_try
% run after H2GG

psiav = Psi(:,1);
xa = x;
plot(xa,psiav)
grid

% mp = 1.67244e-24;
% mv = mp/2; % reduced mass of H2 in q-vibr model
% h = 6.62e-27; % *1e16 Then I may set distances in Angstroms
% nius = 4400; % niu spectroscopic
% niu = nius * 2.99793e10; %= 1.3191e+14 s-1
% kq = mv*4*pi^2*niu^2/1e16; % U = 0.5*kq*q^2; Then distances in Angstroms
% v = 5;
% Ev = h*niu*(v + 0.5);

q = -a:0.01:b;
q00 = sqrt(h*niu/kq);
```

```

beta = 1/q00;
eta = beta*q;

psihv=chh(v,eta).*exp(-0.5.*eta.^2);
psihv2 = psihv.^2;
Anteor = trapz(q, psihv2);
Anteor = sqrt(Anteor);
psihv = psihv/Anteor;

plot(q,psihv)
grid

% plot(x,Psi(:,1))
% grid

qlleft = -sqrt(2*Ev/kq);
qright = -qlleft;
qnew = q;
nq = length(q);
for i = 1:nq
    qnew(i) = q(i)*(qlleft/qlleft + (xright/qright - qlleft/qlleft)* ...
        (q(i) - qlleft)/(qright - qlleft) );
end % i
plot(qnew,psihv)
grid

```

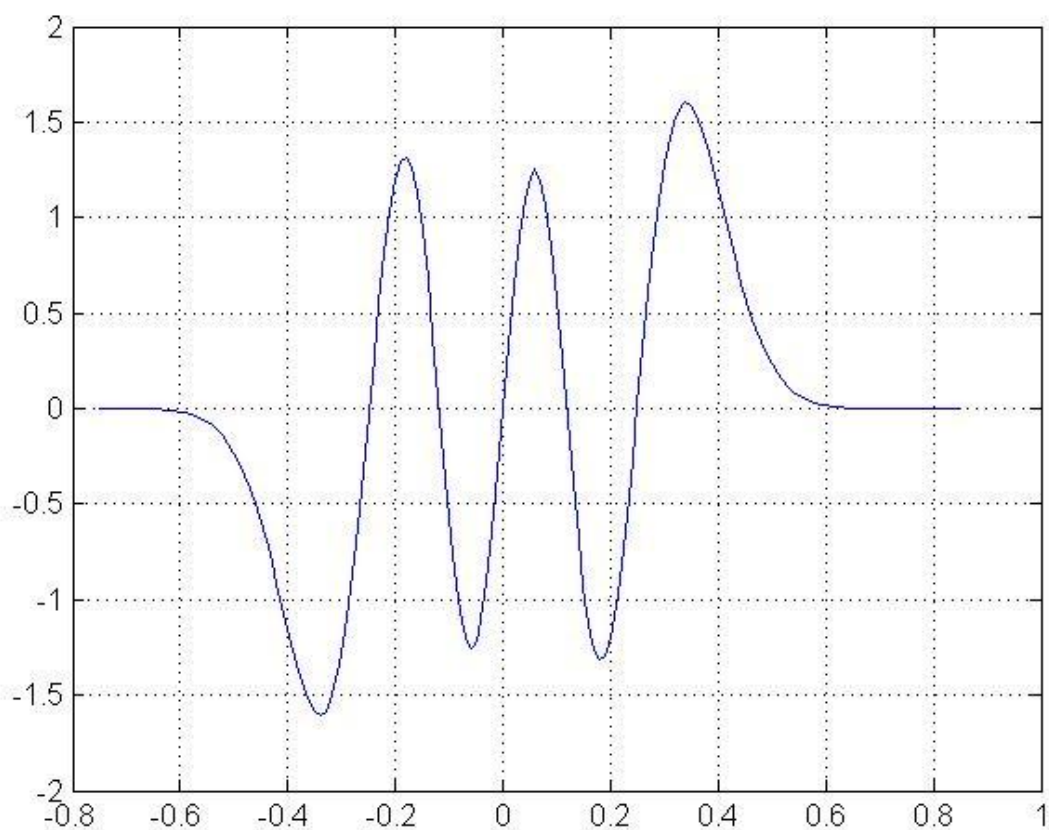
Попробуем что получится на примере $v = 5$. Ниже описаны этапы работы программы.

Для начала строим массив координат $q = -a:0.01:b$; это колебательные координаты q , определенные в той же области, что и колебательные координаты ангармонического движения x , найденные в программе H2GG.m. Все расчеты выполняются сейчас в рабочей области программы H2GG.m, которая только что вычисляла ангармонические энергию и функцию для $v = 5$. Поэтому

программа psi_try.m уже знает значения a и b . Тогда область определения гармонической функции будет совпадать с областью ангармонической функции.

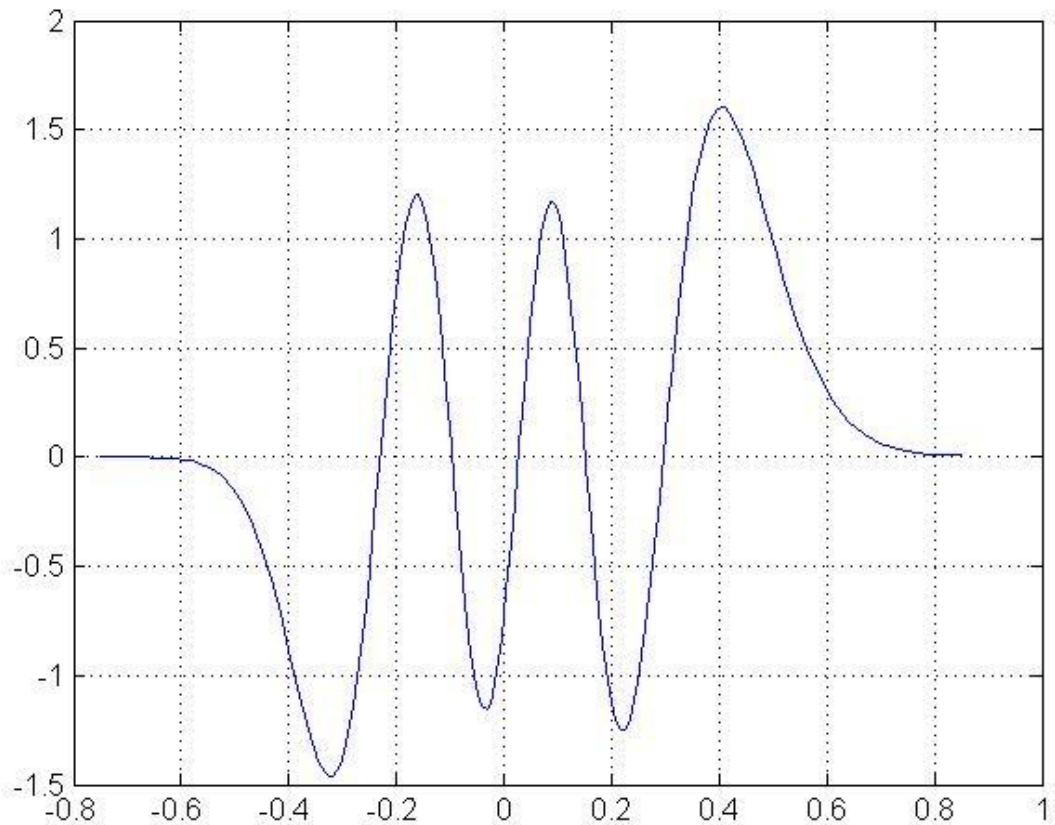
Вычисляем в программе psi_try.m теоретическую гармоническую волновую функцию

```
q00 = sqrt(h*niu/kq);  
beta = 1/q00;  
eta = beta*q;  
  
psihv=chh(v,eta).*exp(-0.5.*eta.^2);  
psihv2 = psihv.^2;  
Anteor = trapz(q, psihv2);  
Anteor = sqrt(Anteor);  
psihv = psihv/Anteor;  
  
plot(q,psihv)  
grid
```



Теоретическая нормированная гармоническая волновая функция для молекулы водорода при $v = 5$.

Сравним с ангармонической функцией при $v = 5$.

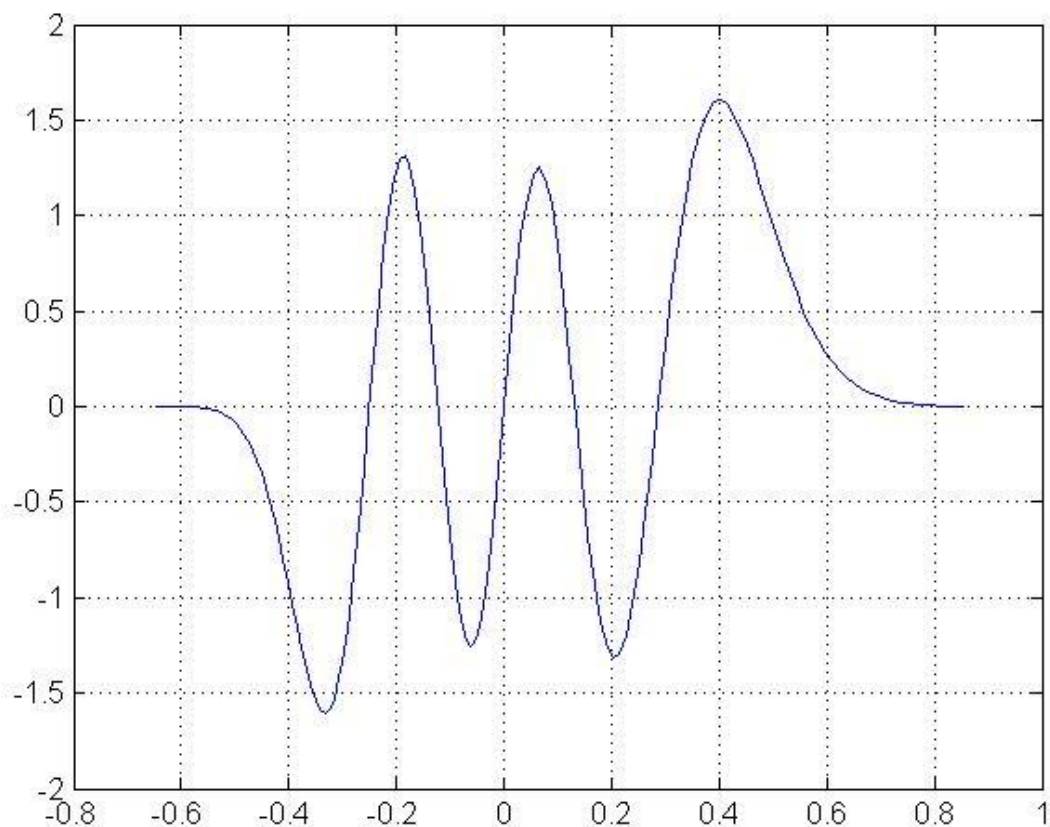


Расчетная нормированная ангармоническая волновая функция для молекулы водорода при $\nu = 5$.

Из сравнения ясно видно, что ангармоническая функция просто немного сдвинута вправо. Надо лишь разобраться, как двигать гармоническую функцию, чтобы получить ангармоническую. В соответствии с изложенным выше выводим формулу, определяющую значения абсцисс q_{new} для сдвинутых точек гармонической функции.

$$q_{new} = q \cdot (x_{left} / q_{left} + (x_{right} / q_{right} - x_{left} / q_{left}) \cdot (q - q_{left}) / (q_{right} - q_{left}));$$

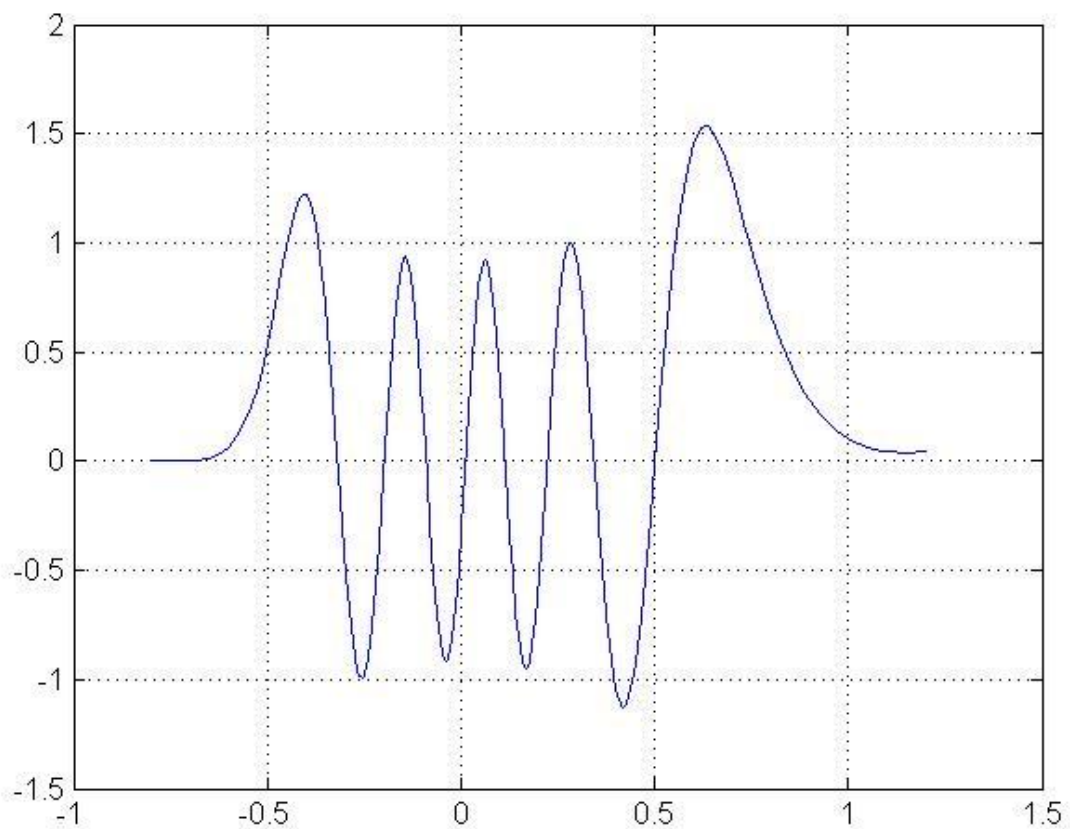
В этих новых абсциссах график гармонической функции приобретает вид



Теоретическая растянутая гармоническая волновая функция для молекулы водорода при $\nu = 5$. Имитирует ангармоническую функцию. Прошу найти пять различий с расчетной ангармонической функцией. Кое-где ординаты не полностью совпадают. Но мы ищем приближенную ангармоническую функцию. И простого сдвига ординат по оси абсцисс ради совпадения двух поворотных точек у обеих функций оказывается почти достаточным для решения поставленной задачи.

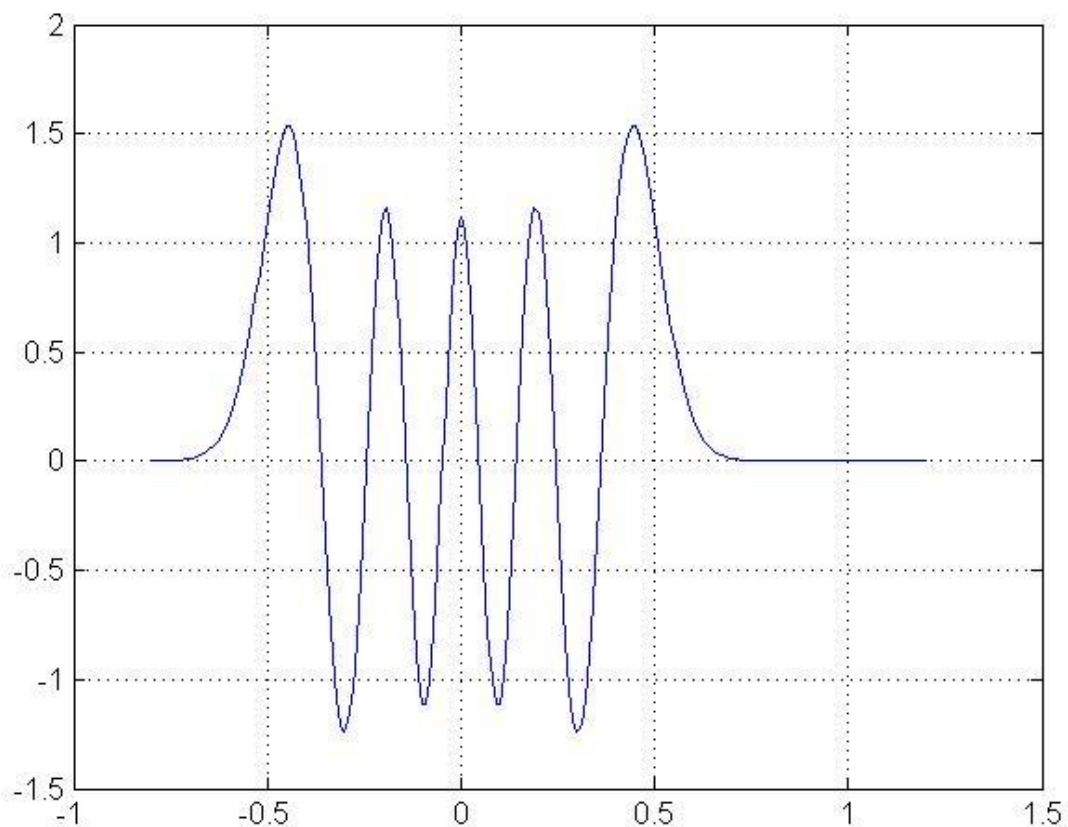
Наверное, для $\nu = 8$ получится не так точно. Надо проверить.

С помощью численных расчетов получена такая ангармоническая функция



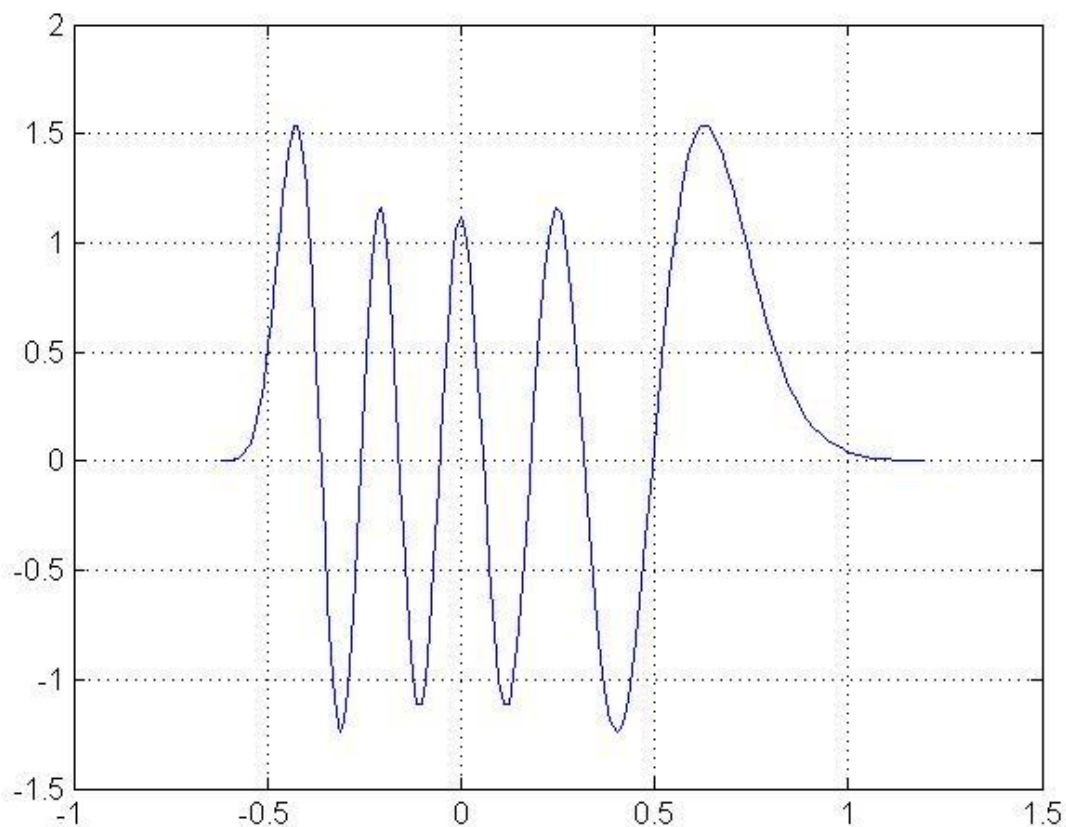
Правый хвост расчетной ангармонической функции получился при данном увеличении немного недотянутым до нулевого значения. Но нам сейчас это не очень важно.

Получим гармоническую функцию для соответствующей силовой постоянной при $\nu = 8$.



Это теоретическая нормированная волновая функция для $\nu = 8$. На художественном уровне похоже на ангармоническую функцию. Но количественно это другая функция.

Проведем сдвиг этой кривой по оси абсцисс так, чтобы поворотные точки растянутой теоретической функции совпали с поворотными точками точной ангармонической функции.



Растянутая теоретическая гармоническая функция имитирует ангармоническую функцию. Теперь это уже не нормированная функция, раз масштаб по оси абсцисс изменился. Но заново пронормировать ничего не стоит.

В качестве приближенного решения, получаемого за десять минут моего, а не машинного, времени, выглядит вполне прилично. Конечно, надо бы подкорректировать не только абсциссы гармонической функции, но и прогрессивно корректировать ординаты. Я об этом писал коллегам в качестве предположения. Предположение оправдалось. Но мне уже лень заниматься дальнейшими усовершенствованиями предложенного инженерного способа нахождения решений для колебаний молекул в потенциальной яме Гука-Гаусса.

Общий вывод

Потенциал Гука-Гаусса оказался удобным в расчетах, легко параметризуемым и гибким настолько, что его с одинаковым успехом можно применять для решения самых разных задач физики молекул. Он показал свою работоспособность при анализе сложной механической картины столкновения молекул. Он же отлично сработал при анализе ангармонизма колебаний самой легкой, самой ангармоничной молекулы из всех двухатомных молекул. Отсюда ясно, что этот же потенциал при его специфической параметризации будет прекрасно работать и в более тяжелых двухатомных молекулах. И такие расчеты можно будет поставить на поток, поскольку найден приближенный инженерный способ нахождения решения этой квантовой задачи.

Важно, что параметризация потенциала Гука-Гаусса ведётся не на основе решения обратной задачи именно для этого потенциала. Отталкивательная часть потенциала параметризуется из спектральных данных по низким переходам молекул, когда работает гармоническая теория.

Дальше подправлять найденную там силовую постоянную не требуется. Притягивающая часть потенциала параметризуется из данных по энергии диссоциации двухатомной молекулы или валентной связи (высота барьера притяжения), а также из данных по рассеянию электронов на возбужденных молекулах (ширина барьера притяжения). То есть параметры потенциала физически ясны и хорошо обоснованы, а не подбираются с помощью специально поставленных обратных задач.

Перспективы

Надо переходить к решению многомерных задач по способу, предложенному Грибовым, когда для низких колебательных состояний задача разбивается на нормальные колебания, а затем по каждому нормальному направлению в многомерном пространстве решаются одномерные ангармонические задачи.