

УДК 530.145

DOI: 10.17223/00213411/63/9/172

*Е.С. БЕХТЕРЕВА, О.В. ГРОМОВА, П.А. ГЛУШКОВ, А.С. БЕЛОВА*

**О МЕТОДЕ КОРРЕКТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ  
«УСЕЧЕННОЙ» МАТРИЦЫ ГАМИЛЬТониАНА  
НА ПРИМЕРЕ ОСЦИЛЛЯТОРА МОРЗЕ \***

Разработан и реализован метод, основанный на применении теории возмущений высокого порядка для корректного определения собственных энергий гамильтониана, на примере двухатомной молекулы. Разработанная процедура позволяет не только получить значения энергий, но и ответить на вопрос о точности предсказания и границах ее применимости для конкретной реализуемой модели. Численные расчеты выполнены в модели расширенного осциллятора Морзе с использованием поправок в потенциальной функции до шестых степеней координаты Морзе. Выполнено сравнение с расчетами в модели «усеченной» матрицы гамильтониана и проанализированы сравнительные возможности применения рассматриваемого и других подходов для определения потенциальных функций многоатомных молекул.

**Ключевые слова:** внутримолекулярная потенциальная функция, осциллятор Морзе, собственные значения гамильтониана молекулы.

**Введение**

Задача определения внутримолекулярной потенциальной функции (ВПФ) произвольной (в общем случае, многоатомной) молекулы является одной из наиболее актуальных современных проблем химической физики, поскольку количественная информация о ВПФ молекул служит основой для решения многочисленных как чисто академических, так и прикладных задач. Вследствие ограниченности объема публикации сделать всеобъемлющий обзор текущего состояния дел в данном вопросе нет возможности, отметим лишь, что данная проблема рассматривалась на протяжении многих десятилетий и продолжает оставаться актуальной в настоящее время в силу своей сложности не только (и не столько) из-за отсутствия методов и моделей (теоретической основы) своего решения, сколько из-за возможностей практической реализации (расчетной мощности ЭВМ). Имея в виду постоянный рост ресурсов (прежде всего оперативной памяти и скорости счета) современных компьютеров, неудивительным является факт постоянного повышения и точности в выполнении так называемых *ab initio* расчетов [1–6]. Следует, однако, отметить, что результатом даже самых высокоточных расчетов являются лишь «точки» в многомерном пространстве межъядерных расстояний и углов между связями. Для того чтобы реализовать на этой основе внутримолекулярную потенциальную функцию, необходима, прежде всего, модель гамильтониана (модель потенциальной функции), параметры которой определяются путем подгонки к *ab initio* точкам и экспериментальным данным. Более того, наличие даже самой адекватной модели еще не гарантирует корректного определения искомой внутримолекулярной функции по той простой причине, что конечный результат напрямую зависит от того, каким способом параметры модели определяются. Здесь можно упомянуть: 1) различные модификации теории возмущений [7–12]; 2) классический вариационный метод квантовой механики [13–15]; 3) построение в соответствии с общими принципами квантовой механики матрицы гамильтониана в базисе функций бесконечной размерности и ее последующая диагонализация [13–15]. Последний метод (для его практической реализации) предполагает усечение построенной (в общем случае бесконечномерной) матрицы до разумных пределов в силу конкретных возможностей используемых компьютеров. Следует учитывать также, что в процессе определения параметров модели гамильтониана в любом случае возникает необходимость в использовании вариационной процедуры и при этом процесс построения матрицы большой размерности с ее последующей диагонализацией является многократным. Это накладывает определенные ограничения на размерности таких матриц. Как нам представляется, в современных условиях многократно ( $100\text{--}1000$  итераций) строить и диагонализировать матрицы размерности  $n \cdot (10^4\text{--}10^5)$  уже невозможно в силу огромных временных затрат. Следует иметь

\* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-12-00058).

Уважаемые читатели!

Доступ к полнотекстовой версии журнала  
**«Известия высших учебных заведений. Физика»**  
осуществляется на платформе  
Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU  
на платной основе:

<https://elibrary.ru/contents.asp?titleid=7725>