

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Федеральное государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Г. М. Чечин, М. Ю. Зехцер

Учебно-методическое пособие

Собственные значения и собственные векторы матриц

Часть 2: Некоторые физические приложения

для студентов специальностей

010500 прикладная математика и информатика,

010701 физика

г. Ростов-на-Дону

2007 г.

Аннотация

В первом выпуске учебно-методических пособий данной серии [1] рассматривались теоретические и вычислительные аспекты задачи о нахождении собственных значений и собственных векторов матриц. Настоящий же выпуск посвящен решению конкретных физических задач: в первой части рассматривается задача о малых колебаниях конечномерных механических систем, а во второй части — матричный метод решения некоторых задач квантовой механики.

Часть предлагаемых задач носит элементарный характер и они могут быть использованы при работе со студентами второго курса, в то время как другие задачи могут оказаться существенно более сложными. Целью последних является подготовка студентов к научно-исследовательской работе в области вычислительной физики и нелинейной динамики.

При рассмотрении физических приложений мы будем использовать математический пакет MAPLE (приводимые в приложении программы написаны на восьмой его версии), который предоставляет пользователю широкий спектр *аналитических* и *численных* методов анализа.

Содержание

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Исследование собственных колебаний молекул в рамках классической механики | 4 |
| 1.1 | Физическая модель | 4 |
| 1.2 | Понятие о нормальных модах | 10 |
| 1.3 | Нахождение нормальных мод для плоской четырехугольной молекулы | 13 |
| 1.4 | Анализ полученных результатов | 14 |
| 1.5 | Некоторые дополнительные сведения о нормальных модах и смежных вопросах | 22 |
| 2 | Матричный метод решения задач квантовой механики | 30 |
| 2.1 | Некоторые понятия и представления квантовой механики | 30 |
| 2.2 | Одномерное стационарное уравнение Шредингера | 30 |
| 2.3 | Квантовая частица в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме | 31 |
| 2.4 | Квантовый гармонический осциллятор | 34 |
| 2.5 | Сведение решения уравнения Шредингера к задаче на собственные значения и собственные векторы эрмитовой матрицы | 38 |
| 3 | Приложение 1 | 44 |
| 4 | Приложение 2 | 49 |

1 Исследование собственных колебаний молекул в рамках классической механики

1.1 Физическая модель

Для того, чтобы не слишком усложнять задачу, мы рассмотрим лишь модель 4-х атомной плоской молекулы с парным центральным взаимодействием составляющих ее атомов, которые в положении равновесия расположены в вершинах квадрата (см. Рис. 1). Все атомы считаем одинаковыми, в силу чего, без ограничения общности, их массы можно считать равными единице. Заметим, что молекулы такого типа существуют в природе, правда, чаще всего они имеют дополнительный атом в центре квадратной конфигурации.

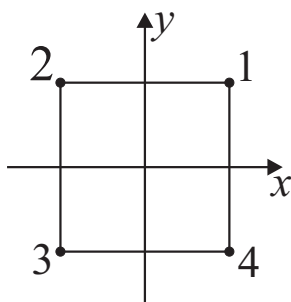


Рис. 1. Модельная квадратная молекула

Стандартный подход к исследованию *малых колебаний* молекул сводится к нахождению *нормальных мод* (нормальных колебаний), которые можно ввести в так называемом *гармоническом* приближении. В этом приближении динамика молекулы описывается системой *линейных* дифференциальных уравнений с *постоянными* коэффициентами.

Рассмотрим гармоническое приближение для случая, когда потенциальная энергия взаимодействия между атомами нашей молекулы описывается формулой Леннарда-Джонса

$$\varphi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}. \quad (1)$$

Здесь r — расстояние между двумя атомами, находящимися на расстоянии r друг от друга, а A и B — некоторые постоянные величины.

Вид функции $\varphi(r)$ показан на рисунке 2.

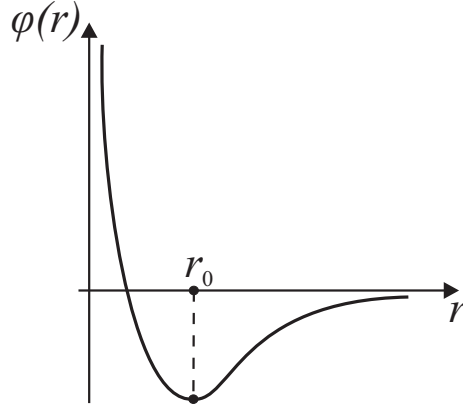


Рис. 2. Вид потенциальной энергии, определяемой формулой Леннарда-Джонса при $A = B = 1$

Потенциальная энергия $\varphi(r)$, складывается из двух членов, первый из которых (положительный) соответствует отталкиванию, а второй (отрицательный) — притяжению. На малых расстояниях ($r \rightarrow 0$) превалирует отталкивание, а на больших расстояниях ($r \rightarrow \infty$) — притяжение. Связанное состояние двухатомной молекулы возможно только при $\varphi(r) < 0$, причём *равновесное расстояние* между атомами r_0 и глубина «потенциальной ямы» $\varphi(r_0)$ определяются соотношениями между параметрами A и B в формуле (1).

Равновесное межатомное расстояние r_0 можно найти из условия минимальности потенциальной энергии $\varphi(r)$:

$$\left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r=r_0} = 0, \quad \left. \frac{d^2\varphi}{dr^2} \right|_{r=r_0} > 0. \quad (2)$$

Из формулы (1) и соотношения $\left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$ находим: $2Ar_0^{-6} = B$ и, следовательно:

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A}{B}} \quad (3)$$

— равновесное расстояние между атомами *двухатомной* молекулы (3) зависит только от *отношения* параметров A и B формулы Леннарда-Джонса.

Для глубины потенциальной ямы находим

$$\varphi(r_0) = \frac{A}{r_0^{12}} - \frac{B}{r_0^6} = -\frac{B^2}{4A}. \quad (4)$$

Далее мы покажем, что без ограничения общности рассмотрения динамики нашей молекулы можно положить $A = 1$, $B = 1$. В этом случае из формулы (3) имеем $r_0 = 1.122462$. Мы получили равновесное межатомное расстояние для двухатомной молекулы. Определим теперь равновесное значение ребра a квадратной молекулы, изображенной на Рис. 1. Учтем, что каждый атом взаимодействует с тремя другими атомами. Расстояние до двух из них равно ребру квадрата a , а третий находится на расстоянии равном диагонали квадрата — $a\sqrt{2}$. В силу этого, полную потенциальную энергию U четырехатомной молекулы можно написать в виду суммы следующих шести слагаемых:

$$U = \varphi_{12} + \varphi_{13} + \varphi_{14} + \varphi_{23} + \varphi_{24} + \varphi_{34}, \quad (5)$$

где $\varphi_{ij} \equiv \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ есть энергия парного взаимодействия между атомами с номерами i и j (\mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j суть векторные координаты этих атомов).

Предполагая, что равновесная квадратная конфигурация нашей молекулы действительно существует и имеет ребро равное a , получим из

$$U(a) = 4\varphi(a) + 2\varphi(a\sqrt{2}) \quad (6)$$

(у квадрата четыре ребра и две диагонали!).

Для нахождения равновесного ребра a_0 теперь необходимо решить уравнение

$$\frac{dU}{da} = 0, \quad (7)$$

где энергия равновесного состояния определяется формулой (6), а $\varphi(r)$ — формулой (1).

Задание. Найдите ребро a_0 нашей молекулы в состоянии равновесия при $A = 1$, $B = 1$ с помощью пакета MAPLE.

Ответ: $a_0 = 1.112619839$

Обратим внимание на то, что это значение ребра меньше равновесного расстояния r_0 для двухатомной молекулы. Почему?

Уравнение (7) представляет собой лишь *необходимое* условие минимальности потенциальной энергии $U(a)$.

Задание. Проверьте, что найденное значение ребра квадрата a_0 обеспечивает минимум потенциальной энергии, т.е. что при таком значении a имеет место неравенство $\frac{d^2U}{da^2} > 0$.

Заметим, что минимальность потенциальной энергии при $a = a_0$ не означает, что рассматриваемая нами *квадратная* конфигурация четырехатомной молекулы является *устойчивой*! Выводы об устойчивости нашей молекулы мы сделаем в процессе исследования ее нормальных мол (см. далее).

Предположим теперь, что атомы рассматриваемой молекулы имеют малые отклонения $x_i(t)$, $y_i(t)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) относительно их равновесных положений, которые определяются следующими координатами в плоскости (x, y) :

$$1 : (a_0, a_0); \quad 2 : (-a_0, a_0); \quad 3 : (-a_0, -a_0); \quad 4 : (a_0, -a_0). \quad (8)$$

Таким образом, в произвольный момент времени t координаты атомов относительно начала координат имеют вид:

$$1 : [a_0 + x_1(t), a_0 + y_1(t)]; \quad (9)$$

$$2 : [-a_0 + x_2(t), a_0 + y_2(t)]; \quad (10)$$

$$3 : [-a_0 + x_3(t), -a_0 + y_3(t)]; \quad (11)$$

$$4 : [a_0 + x_4(t), -a_0 + y_4(t)]. \quad (12)$$

В дальнейшем мы будем *большими* буквами $X_i(t)$ и $Y_i(t)$ обозначать указанные в (9) координаты атомов относительно общего начала координат — центра

квадрата на Рис. 1, в то время как *малыми* буквами $x_i(t)$ и $y_i(t)$ обозначаются отклонения атомов от их собственных положений равновесия. Таким образом,

$$\begin{aligned} X_1 &= a_0 + x_1(t), & Y_1(t) &= a_0 + y_1(t), \\ & & \dots & \\ & & & \end{aligned} \tag{13}$$

$$X_4(t) = a_0 + x_4(t), \quad Y_4(t) = -a_0 + y_4(t).$$

Тогда потенциальную энергию *колеблющейся* молекулы в момент времени t можно написать в форме (см. уравнение (5)):

$$\begin{aligned} U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \mathbf{R}_4) &= \varphi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) + \varphi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_3|) + \varphi(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_4|) + \\ &+ \varphi(|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3|) + \varphi(|\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_4|) + \varphi(|\mathbf{R}_3 - \mathbf{R}_4|), \end{aligned} \tag{14}$$

где $\varphi(r)$ определяется формулой Леннарда-Джонса (1), а $\mathbf{R}_j = (X_j, Y_j)$ ($i = 1, 2, 3, 4$).

Учитывая формулы (13), мы можем рассматривать функцию U из уравнения (14) и как функцию совокупности всех отклонений атомов в момент времени t из их положений равновесия:

$$U = U(x_1(t), y_1(t), x_2(t), y_2(t), x_3(t), y_3(t), x_4(t), y_4(t)). \tag{15}$$

Далее удобно ввести «сквозную» нумерацию динамических переменных:

$$z_1(t) = x_1(t), \quad z_2(t) = y_1(t), \tag{16}$$

$$z_3(t) = x_2(t), \quad z_4(t) = y_2(t), \tag{17}$$

$$z_5(t) = x_3(t), \quad z_6(t) = y_3(t), \tag{18}$$

$$z_7(t) = x_4(t), \quad z_8(t) = y_4(t). \tag{19}$$

Таким образом, $z_j(t)$ с нечетными индексами определяют смещения атомов вдоль X , а с чётными индексами — смещения атомов вдоль оси Y . Тем самым, потенциальная энергия молекулы зависит от восьми новых переменных

z_j ($j = 1..8$):

$$U = U(\mathbf{z}) = U(z_1, z_2, \dots, z_8), \quad (20)$$

Мы ввели здесь 8-мерный вектор $\mathbf{z} = U(z_1, z_2, \dots, z_8)$.

Предполагая малость колебаний, т.е. *малость отклонений* атомов $z_j(t)$ от их положений равновесия, можно функцию $U(\mathbf{z})$ разложить в многомерный ряд Тейлора по всем её аргументам z_j ($j = 1..8$). Сохраним в этом разложении только *младшие* члены, отбрасывая все старшие члены, начиная с членов третьего порядка:

$$U(\mathbf{z}) = U_0 + U_2(\mathbf{z}) + O(3). \quad (21)$$

Мы обозначаем через $U_k(\mathbf{z})$ все члены k -го порядка в разложении $U(\mathbf{z})$ в ряд Тейлора.

Заметим, что в разложении (21) *отсутствуют* члены *первого* порядка, т.е. слагаемое $U_1(\mathbf{z}) = \sum_{j=1}^8 k_j z_j$. В самом деле, члены $\frac{\partial U_1}{\partial z_j} |_{\mathbf{z}=\mathbf{0}} = k_j$ определяют *силы*, которые действуют на атомы в положении равновесия ($\mathbf{z} = \mathbf{0}$), и эти силы должны быть равны нулю ($k_j = 0$, $j = 1..8$), если это действительно положение *равновесия*.

В уравнении (21) U_0 — это энергия равновесного состояния молекулы, которая вычисляется по формуле (6) в предположении, что $a = a_0$. Постоянная величина U_0 не существенна для дальнейшего рассмотрения, поскольку энергию всегда можно отсчитывать от произвольного уровня, выбрав в качестве такового именно U_0 .

Таким образом, мы будем рассматривать выражение для потенциальной энергии нашей молекулы в *гармоническом* приближении:

$$U = U_2(\mathbf{z}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^8 \sum_{j=1}^8 K_{ij} z_i z_j \quad (22)$$

Входящие в эту формулу постоянные коэффициенты K_{ij} образуют так называемую *матрицу силовых постоянных*. Очевидно, они определяются вторыми

частными производными от полной потенциальной энергии $U(\mathbf{r})$, вычисленными в положении равновесия:

$$K_{ij} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial z_j \cdot \partial z_i} \right|_{\mathbf{z}=0} \quad (23)$$

(положению равновесия отвечают нулевые значения всех переменных z_j).

Задание. С помощью пакета MAPLE построить матрицу силовых постоянных для квадратной молекулы, при межатомных взаимодействиях, описываемых формулой Леннарда-Джонса (1).

Используя гармоническое приближение (22), мы можем теперь написать систему *дифференциальных* уравнений, которые описывают динамику рассматриваемой четырехатомной молекулы в обычной Ньютоновской форме (массы атомов считаем равными единице):

$$\ddot{z}_j = -\frac{\partial U_2}{\partial z_j} \quad (j = 1..8). \quad (24)$$

Поскольку $U_2(\mathbf{r})$ является *квадратичной* функцией по отношению к переменным $z_j(t)$, уравнения (24) являются *линейными* дифференциальными уравнениями с *постоянными* коэффициентами.

$$\ddot{z}_j + \sum_{i=1}^8 K_{ij} z_i = 0 \quad (j = 1..8). \quad (25)$$

Это принципиально важный момент, поскольку для дифференциальных уравнений этого класса существует хорошо известный *общий* аналитический метод решения [в отличие от точных *нелинейных* уравнений, $\ddot{z}_j = -\frac{\partial U}{\partial z_j}$, ($j = 1..8$), для которых не известно никаких аналитических методов неизвестно и которые, в связи с этим, можно решать только *численно*].

1.2 Понятие о нормальных модах

Рассмотрим стандартный метод решения систем линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. Будем искать (*частное*) ре-

шение системы (25) в виде¹:

$$\mathbf{z}(t) = \mathbf{a} \cdot \cos(\omega t + \varphi_0). \quad (26)$$

Здесь $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_8)$ есть постоянный (независящий от времени) вектор, который определяет *амплитуды* колебаний всех атомов нашей молекулы, а временная зависимость этих колебаний определяется «гармоническим» множителем $\cos(\omega t + \varphi_0)$, где φ_0 — некоторая начальная фаза. Иными словами, мы ищем такой динамический режим, при котором *все* частицы системы совершают колебания с *одинаковой* частотой, но, вообще говоря, с разными амплитудами. Такие динамические режимы называются *нормальными колебаниями* или *нормальными модами* (в зарубежной литературе наиболее часто используются именно последний термин).

Существенно, что такие режимы возможны для любой *линейной* динамической системы с *постоянными коэффициентами*. Действительно, подставляя (26) в систему уравнений (25), видим, что в результате дифференцирования по времени функции $\cos(\omega t + \varphi_0)$ получается $-\omega^2 \cos(\omega t + \varphi_0)$ и каждое уравнение можно сократить на общий для всех его членов множитель $\cos(\omega t + \varphi_0)$. Таким образом, временная зависимость из уравнений (25) полностью исчезает, и они превращаются из дифференциальных уравнений в алгебраические (это было бы невозможно, если бы исходные уравнения были нелинейными, или линейными, но с зависящими от времени коэффициентами). Более того, легко заметить, что в результате вышеупомянутой процедуры мы получим задачу на нахождение собственных значений (ω^2) и собственных векторов (\mathbf{a}) матрицы силовых постоянных K :

$$K\mathbf{a} = \omega^2\mathbf{a}, \quad (27)$$

¹Обычно решение ищется в комплексной форме $\mathbf{z} = \mathbf{a}e^{i\omega t}$, но мы предпочитаем здесь использовать сразу действительную форму, поскольку будем решать рассматриваемую задачу численными методами, используя лишь операции над действительными числами

которую будем записывать в форме

$$(K - \omega^2 E)\mathbf{a} = 0. \quad (28)$$

Здесь E — единичная матрица, а K — матрица силовых постоянных.

$$K = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & \dots & k_{18} \\ k_{21} & k_{22} & \dots & k_{28} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ k_{81} & k_{82} & \dots & k_{88} \end{pmatrix} \quad (29)$$

Как уже обсуждалось в первой части настоящих методических указаний, в результате решения задачи типа (27) мы получим $n = 8$ собственных значений ω_j^2 и столько же собственных векторов $\mathbf{a}^{(j)}$ (как и раньше, верхние индексы нумеруют векторы, а нижние индексы — компоненты этих векторов).

Нормальные моды играют в физике огромную роль, причем, в самых различных её областях. Это связано со следующими их двумя основными свойствами.

1. Нормальные моды *независимы друг от друга*. Это значит, что если возбудить в исследуемой линейной системе динамический режим, соответствующий некоторой нормальной моде (26), то он будет существовать в ней «вечно» — все частицы системы будут осциллировать с одной и той же частотой ω , а их амплитуды будут оставаться равными значениям a_k ($k = 1..n$), которые определяются собственным вектором \mathbf{a} . Это утверждение является просто следствием того, что система линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами допускает решение вида (26). Заметим, что при численном решении системы (25) возбудить данную нормальную моду можно, например, задавая следующие начальные условия $z_j(0) = a_j$, $\dot{z}(0) = 0$. В этом случае мы получим нормальную моду в форме $\mathbf{z}(t) = \mathbf{a} \cos(\omega t)$, соответствующую нулевой начальной фазе.

Задание. Проверить это утверждение для линейной системы (25) прямым численным счетом с помощью пакета MAPLE.

2. Полная совокупность n нормальных мод $\left\{ \frac{1}{\mathbf{a}^{(j)} \cos(\omega_j t + \varphi_0)} \mid j = 1..n \right\}$ образует *базис* в пространстве всех возможных движений системы (25) (более того, она образует базис и в пространстве всех возможных движений *полной нелинейной* системы!). Иными словами, *общее решение* есть линейная комбинация с произвольными коэффициентами всех n нормальных мод².

В заключение сделаем одно замечание терминологического характера. Говоря о нормальных модах, следует различать *нормальные координаты*, которые определяются вектором $\mathbf{a}^{(j)}$, и собственно нормальные моды, которые отличаются от последних соответствующим временным множителем.

1.3 Нахождение нормальных мод для плоской четырехугольной молекулы

Если Вы уже выполнили приведенные в разделах 1.1 и 1.2 задания, то нахождение нормальных мод для рассматриваемой нами молекулы никакого труда не представляет. Действительно, достаточно только обратиться к процедурам *eigenvals* и *eigenvects* из пакета линейной алгебры *linalg*, подавая на их вход сформированную матрицу силовых постоянных $K[1..8, 1..8]$.

В Приложении 1 приведен полный текст MAPLE-программы, которая решает задачу о нахождении нормальных мод для рассматриваемой плоской четырехатомной молекулы. Заметим, что не следует рассматривать эту программу

²Заметим, что в случае вырождения, т.е. наличия кратных корней характеристического уравнения $\det(K - \omega^2 E) = 0$, временная зависимость нормальных мод несколько модифицируется: перед функцией $\cos(\omega t + \varphi_0)$ появляются некоторые полиномиальные по t множители. Мы не будем останавливаться здесь на этом вопросе (см., например, [2])

как некоторый стандарт. Хорошо известно, что любую программу можно написать многими разными способами. Мы выбрали некоторый вариант на свой вкус, исходя из того требования, чтобы программа не была «слишком заумной» (т.е. мы сознательно избегали применения разных «суперсредств», которые содержатся в тексте MAPLE, преследуя лишь цель максимальной (на наш взгляд!) понятности текста программы). Представляем студентам полную свободу в написании более изощренных программ.

Каждый собственный вектор $\mathbf{a}^{(j)}$ определяет *вид конфигурации* молекулы при $t = 0$. Характер этой конфигурации, а также, *симметрия* и *тип* четырёхугольника, в вершинах которого находятся атомы в процессе колебаний, не изменяются с течением времени в силу особой структуры решения (26).

Задание. С помощью графических средств пакета MAPLE постройте начальную конфигурацию молекулы, изображая отклонения атомов из своих равновесных положений в квадратной молекуле с помощью *стрелок*, длина которых отражает величину этих отклонений.

1.4 Анализ полученных результатов

Согласно известной заповеди программистов, «в любой программе есть, по крайней мере, одна ошибка». В силу этого необходимо тщательно проанализировать и осмыслить результаты, которые получены при машинном счете. Более того, эти результаты могут существенным образом углубить наше понимание концепции нормальных мод.

Расположим квадраты собственных частот ω_j^2 в порядке убывания, и в соответствующей последовательности выпишем отвечающие им собственные векторы $\mathbf{a}^{(j)}$.

Задание. Добиться, чтобы MAPLE-программа сама выдавала ω_j^2 и $\mathbf{a}^{(j)}$ уже в вышеуказанном порядке.

В результате машинного счёта (для случая $A = 1$, $B = 1$ в формуле Леннарда-Джонса) мы получим следующие восемь значений ω_j^2 :

$$\begin{aligned}
 \omega_1^2 &= 34.541 && (\text{прямоугольник}), \\
 \omega_2^2 &= 33.986 && (\text{фигура, близкая к трапеции}), \\
 \omega_3^2 &= 33.986 && (\text{фигура, близкая к трапеции}), \\
 \omega_4^2 &= 32.575 && (\text{квадрат}), \\
 \omega_5^2 &= -1.966 && (\text{ромб}), \\
 \omega_6^2 &= 0.000 && (\text{четырёхугольник достаточно произвольного вида}), \\
 \omega_7^2 &= 0.000 && (\text{четырёхугольник достаточно произвольного вида}), \\
 \omega_8^2 &= 0.000 && (\text{четырёхугольник достаточно произвольного вида}).
 \end{aligned} \tag{30}$$

Для простоты анализа мы округлили значение ω_j^2 до трёх значащих цифр после десятичной точки. В скобках после значения ω_j^2 указан вид четырёхугольника, определяющего конфигурацию молекулы в её колебательном состоянии (в состоянии равновесия, как мы знаем, молекула была квадратной).

Какие выводы можно сделать из вышеприведенных результатов?

1. Обращает на себя внимание тот факт, что $\omega_5^2 = -1.966 < 0$. Это неожиданный результат! Действительно, мы старались исследовать *колебательные* режимы, а отрицательный квадрат частоты означает, что сама эта частота является *чисто мнимой* величиной. Если использовать временную зависимость нормальной моды в комплексной форме, полагая $\mathbf{z}^{(5)}(t) = \mathbf{a}^{(5)} e^{i\omega_5 t}$, то ясно, что из $\omega_5^2 < 0$ следует $\omega_5 \pm i\gamma$, где γ — действительное число. Таким образом, временная зависимость пятой моды будет определяться экспоненциальным множителем $e^{\pm\gamma t}$, что соответствует монотонному, а не колебательному движению.

Конфигурация молекулы, которая соответствует пятой моде согласно (30), является *ромбом*. Вышеуказанный факт ($\omega_5^2 < 0$) приводит нас к важному *физическому выводу*: рассматриваемая квадратная молекула является *неустойчивой* по отношению к *ромбическим* искажениям своей формы! (Подчеркнем,

что мы пришли к такому выводу для того случая, когда межатомное взаимодействие описывается формулой Леннарда-Джонса).

Отсюда сразу возникает много разных вопросов и соответствующих задач для дальнейшего исследования.

Задание. Для машинного счета в формуле Леннарда-Джонса (1) мы положили $A = 1$, $B = 1$ и получили численные результаты (30) именно для этого случая. Показать, что это *не есть ограничение общности*, именно, что вводя масштабирование временной и пространственных переменных ($t = \mu \tilde{t}$, $x_i = \gamma \tilde{x}_i$, $y_i = \gamma \tilde{y}_i$), всегда можно найти такие масштабы (т.е., коэффициенты μ и γ), при которые в *точных* нелинейных уравнениях выполняются условия $A = 1$, $B = 1$. Фактически, это есть *обезразмеривание* задачи, и ее желательно было бы выполнить *до того*, как мы приступаем к численному решению.

Таким образом, можно утверждать, что квадратная конфигурация нашей молекулы является неустойчивой по отношению к ромбическим искажениям при любых значениях A и B в формуле Леннарда-Джонса (1).

Задание. Рассмотрите квадратную молекулу, атомы которой взаимодействуют по закону, отличному от формулы (1), именно, по весьма распространенному в молекулярных расчетах закону Морзе (см, например, [3]):

$$\varphi(r) = A \left(1 - e^{a^2(r-r_0)^2} \right) \quad (31)$$

Будет ли в этом случае устойчивой квадратная равновесная конфигурация молекулы и при всех ли возможных значениях параметров, входящих в формулу (31)?

Если квадратная конфигурация нашей молекулы является неустойчивой, то какую форму может иметь *устойчивая* равновесная конфигурация? Поскольку, как мы выяснили, неустойчивость связана именно с ромбическим искажением, ясно, что атомы начинают смещаться из своих положений в узлах квадрата без какого-либо внешнего воздействия (т. е., без передачи молекуле дополнительной

энергии, приводящей её в колебательное состояние), образуя в любой момент ромб. Каким же будет этот ромб в устойчивом состоянии?

Задание. Определить параметры устойчивой ромбической конфигурации рассматриваемой молекулы при межатомном взаимодействии, описываемом формулой Леннарда-Джонса (1).

С первого взгляда кажется, что острый угол φ равновесной ромбической конфигурации должен быть равен 60° . На эту мысль наводит тот известный факт, что среди плоских кристаллических сеток есть квадратная сетка и сетка, элементарная ячейка которой представляет собой ромб с углом $\varphi = 60^\circ$ (структура пчелиных сот). Тем не менее, в результате выполнения последнего задания вы получите устойчивую ромбическую конфигурацию с углом φ_0 *близким*, но все-таки *отличным* от $\varphi = 60^\circ$. Кажется, что это следствие вычислительной ошибки. Но это не так — угол φ_0 действительно отличен от 60° , и мы будем называть его «углом Сигаева» в честь нашего студента, который впервые обнаружил этот факт.

Задание. Найти достаточно точное значение угла Сигаева φ_0 и выяснить, как согласовать тот факт, что $\varphi_0 \neq 60^\circ$ с тем, что для соответствующей кристаллической решетки острый угол ромбической ячейки *точно* равен 60° .

Подсказка. Рассмотреть плоские сетки, состоящие из ромбов с острыми углами φ_j и показать, что *фрагмент* из $N \times N$ таких ромбов при $N \rightarrow \infty$ приводит к тому, что во внутренней области (вдали от границ фрагмента, где с неизбежностью будут проявляться краевые эффекты) угол $\varphi \rightarrow \varphi_0$. Для решения этой задачи придётся использовать минимизацию функции многих переменных, которая представляет собой полную потенциальную энергию систему ромбов.

2. Что означает тот факт, что модам с номерами 6, 7 и 8 отвечают *нулевые* частоты (при численных расчетах получается, конечно, не чистый нуль, но достаточно близкая к нему величина)?

Нулевая частота колебаний означает, что *нет возвращающей силы*, в результате чего динамический процесс перестает быть колебательным. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Мы уже говорили, что полная совокупность нормальных мод образует базис в пространстве всех возможных движений нашей молекулы. В число этих движений, очевидно, входят не только колебательные режимы, но и поступательные движения молекулы как единого целого, а также её вращение вокруг оси z , перпендикулярной плоскости рисунка 1 и проходящей через центр молекулы. В силу *однородности пространства*, при смещении молекулы как целого вдоль любого направления никакой возвращающей силы не возникает, в силу чего такому движению и должна соответствовать *нулевая «частота колебаний»* в нашем формальном подходе к рассматриваемой задаче.

Совершенно аналогично, нулевая частота будет отвечать и повороту молекулы как единого целого на любой угол вокруг оси z , в силу *изотропности пространства*.

С другой стороны, в первой части настоящих методических указаний уже отмечалось, что в случае m -кратного вырождения некоторого собственного значения мы имеем m -мерное линейное пространство собственных векторов, соответствующих этому собственному значению. В нашем случае частота $\omega = 0$ является трёхкратно вырожденной ($\omega_6 = \omega_7 = \omega_8 = 0$), поскольку ей соответствуют три линейно независимые моды с амплитудными векторами $\mathbf{a}^{(6)}$, $\mathbf{a}^{(7)}$ и $\mathbf{a}^{(8)}$.

Задание. Рассмотрите собственные векторы $\mathbf{a}^{(6)}$, $\mathbf{a}^{(7)}$, $\mathbf{a}^{(8)}$, которые соответствуют частотам $\omega_6 = \omega_7 = \omega_8 = 0$ и убедитесь в том, что при соответствующих им динамических режимах мгновенные конфигурации молекулы представляют собой произвольные четырёхугольники.

Физический смысл полученного результата становится совершенно иным, если соответствующим образом выбрать другой базис в трёхмерном пространстве

векторов, соответствующий частоте $\omega = 0$. Смещению молекулы как единого целого вдоль координатных осей X и Y отвечают следующие 8-мерные векторы:

$$\mathbf{V}_1 = (1, 0|1, 0|1, 0|1, 0), \quad (32)$$

$$\mathbf{V}_2 = (0, 1|0, 1|0, 1|0, 1). \quad (33)$$

Вращению же молекулы как единого целого против часовой стрелки вокруг оси z отвечает вектор

$$\mathbf{V}_2 = (-1, 1| -1, -1|1, -1|1, 1). \quad (34)$$

С другой стороны, в результате численного счета мы получили векторы $\mathbf{a}^{(6)}$, $\mathbf{a}^{(7)}$ и $\mathbf{a}^{(8)}$, соответствующие частоте $\omega = 0$, которые образуют некоторый базис в трёхмерном пространстве всех собственных векторов, отвечающих такому значению частоты. Мы хотим теперь в этом же пространстве выбрать новый базис в соответствии с формулами (32 — 34): \mathbf{V}_1 , \mathbf{V}_2 , \mathbf{V}_3 . В отличие от старого базиса, этот новый базис имеет ясный физический смысл — он описывает движение квадратной молекулы как единого целого вдоль координатных осей X , Y и ее «жесткое» вращение вокруг оси z .

Выразим новые базисные векторы (\mathbf{V}_1 , \mathbf{V}_2 , \mathbf{V}_3) через старые базисные векторы ($\mathbf{a}^{(6)}$, $\mathbf{a}^{(7)}$, $\mathbf{a}^{(8)}$) в виде соответствующих линейных комбинаций с неопределёнными коэффициентами.

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_1 &= \mu_1 \mathbf{a}^{(6)} + \nu_1 \mathbf{a}^{(7)} + \gamma_1 \mathbf{a}^{(8)} \\ \mathbf{V}_2 &= \mu_2 \mathbf{a}^{(6)} + \nu_2 \mathbf{a}^{(7)} + \gamma_2 \mathbf{a}^{(8)} \\ \mathbf{V}_3 &= \mu_3 \mathbf{a}^{(6)} + \nu_3 \mathbf{a}^{(7)} + \gamma_3 \mathbf{a}^{(8)} \end{aligned} \quad (35)$$

Это независимые друг от друга векторные уравнения. Каждое из них можно расписать в виде 3×3 системы линейных алгебраических уравнений, если использовать явные выражения (32 — 34) для векторов нового базиса и компоненты старого базиса ($\mathbf{a}^{(6)}$, $\mathbf{a}^{(7)}$, $\mathbf{a}^{(8)}$) полученные в результате непосредственного машинного счёта.

Задание. Решите три вышеописанные 3×3 системы линейных алгебраических уравнений и получите явные значения для коэффициентов разложения μ_j, ν_j, γ_j ($j = 1, 2, 3$).

В результате выполнения этого задания, Вы найдете те конкретные линейные комбинации собственных векторов $\mathbf{a}^{(6)}, \mathbf{a}^{(7)}, \mathbf{a}^{(8)}$, которые описывают движение молекулы как целого вдоль осей X, Y и ее вращение вокруг оси Z . Таким образом, можно считать, что собственными векторами, соответствующими нулевым частотам, являются векторы $\mathbf{V}_1, \mathbf{V}_2$ и \mathbf{V}_3 , определенные уравнениями (35).

3. Среди результатов полученных с помощью пакета MAPLE (см. формулы (30) есть еще один случай вырождения: $\omega_2^2 = \omega_3^2 = 33.986$ (совпадение частот ω_2 и ω_3 получается не только с вышеуказанной точностью, но с точностью до всех значащих цифр, выдаваемых пакетом MAPLE!). Соответствующие этим частотам собственные векторы $\mathbf{a}^{(2)}$ и $\mathbf{a}^{(3)}$ описывают такие колебательные состояния молекулы, при которых мгновенные атомные конфигурации представляют собой некоторые четырёхугольники, отличающиеся друг от друга поворотом на 90° .

Задание. Покажите, что в двумерном пространстве собственных векторов, которые соответствуют частоте $\omega^2 = 33.986$, можно перевыбрать базис таким образом, чтобы эти базисные векторы описывали идентичные *равнобоочные трапеции*, основания которых параллельны осям X и Y , соответственно.

Результаты, полученные при выполнении этого задания, представляются совершенно очевидными в силу равноправия осей X и Y (пространство изотропно!). Поэтому, если есть некоторая фигура для которой осью *симметрии* является ось X , то должна быть и совершенно такая же конфигурация, для которой осью симметрии является ось Y . Эти конфигурации переходят друг в друга под действием поворота на 90° вокруг оси Z .

4. Динамический процесс, соответствующий четвёртой нормальной моде, описывается квадратом с переменным во времени ребром: этот квадрат периодически сжимается и вновь расширяется с частотой $\omega_4 = 5.707$ ($\omega_4^2 = 32.575$). Это так называемая «дыхательная» мода.

Мгновенная конфигурация молекулы в динамическом режиме, который соответствует первой моде ($\omega_1^2 = 34.541$), представляет собой прямоугольник, который периодически (с частотой $\omega_1 = 5.877$) вытягивается то вдоль оси X , то вдоль оси Y .

В режиме, отвечающем каждой нормальной моде, динамика молекулы описывается уравнением гармонического осциллятора

$$\ddot{Z}_j + \omega_j^2 Z_j = 0 \quad (36)$$

с тривиальным решением

$$Z_j(t) = A \cos(\omega_j t + \varphi_0)$$

Если трактовать уравнение (36) как уравнение движения пружинного маятника, то ω_j^2 определяет «жёсткость» его пружинки.

Из полученных нами результатов ясно, что жёсткость по отношению к «прямоугольным» деформациям у нашей молекулы несколько больше её жёсткости по отношению к квадратным деформациям ($\omega_1^2 > \omega_4^2$) и больше жёсткости по отношению к деформациям в виде трапеции ($\omega_1^2 > \omega_4^2 = \omega_3^2$) (напомним, что по отношению к ромбическим деформациям квадратная молекула с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса просто теряет устойчивость!).

Задание. Найдите нормальные моды для четырёхатомной квадратной молекулы для случая, когда взаимодействие между её атомами описывается формулой Морзе (31). Убедитесь, что при соответствующем выборе входящих в эту формулу параметров рассматриваемая молекула будет устойчивой ко всем

видам деформаций, в частности, и к ромбической деформации (в отличие от случая потенциала взаимодействия Леннарда-Джонса).

Задание. Для энтузиастов можно предложить значительно более сложное задание, углубляющее представление о методах исследования малых колебаний молекул. Именно, познакомьтесь с элементами теории групп и их неприводимых представлений (например, по книге [4]). С помощью этого математического аппарата можно существенным образом упростить процедуру нахождения нормальных мод для молекул. Это упрощение связано с возможностью классификации нормальных мод по неприводимым представлениям группы симметрии молекулы в её состоянии равновесия (классический результат, полученный впервые Е. Вигнером). В частности, можно убедиться в том, что двухкратное вырождение частоты ($\omega_2 = \omega_3$), полученное в результате нашего машинного счёта связано с тем, что соответствующие ему базисные векторы \mathbf{a}_2 и \mathbf{a}_3 образуют базис *двумерного неприводимого представления* группы C_{4v} нашей молекулы в состоянии её равновесия (это неабелева группа состоит из 8 элементов симметрии, имеет одно двумерное и четыре одномерных неприводимых представлений).

1.5 Некоторые дополнительные сведения о нормальных модах и смежных вопросах

1. Уже говорилось, что понятие нормальных мод используется в самых разнообразных разделах физики. Например, фононы, введенные в физику И. Е. Таммом, являются ничем иным, как проквантованными нормальными модами, которые описывают колебания кристаллических решеток в гармоническом приближении. В физике твердого тела встречаются и другие, родственные фононам, понятия, такие как магноны, плазмоны, поляроны и т.д.

2. Некоторое обобщение понятия нормальных мод на случай нелинейных системы было сделано Г. М. Розенбергом в работе [5]. Он исходит из следующего простого наблюдения. Для колебаний в режиме нормальной моды характерным является то, что *отношения* атомных смещений в любой момент времени *не зависят от времени*. Действительно, согласно формуле (26)

$$z_j(t)/z_1(t) = a_j/a_1 = \text{const} \quad (37)$$

для всех $j = 1..n$, поскольку происходит сокращение на общий для всех смещений временной множитель $\cos(\omega t + \varphi_0)$. Таким образом, в любой момент времени все атомные смещения пропорциональны³ смещению некоторой (любой!) фиксированной частицы, например, смещению $z_1(t)$.

Розенберг ставит вопрос: «Могут ли существовать аналогичные динамические режимы в *нелинейных* системах?» Им были выявлены, по крайней мере, два класса таких систем. Наиболее важным из них является класс динамических систем, потенциальная энергия которых является *однородной* функцией любого порядка (напомним, что функция $U(\mathbf{x})$ векторного аргумента \mathbf{x} называется однородной, если для произвольного скалярного множителя λ выполняется соотношение $U(\lambda\mathbf{x}) = \lambda^p U(\mathbf{x})$, т.е. изменение масштабов всех переменных в λ раз приводит к умножению функции от старых аргументов на λ^p).

Следует иметь в виду, что нелинейные нормальные моды (ННМ) иногда могут существовать и в динамических системах с другим видом потенциальной энергии.

ННМ, если они и существуют, обычно *не образуют базис* в пространстве всех возможных атомных смещений. В частности, их может быть как меньше, так и больше размерности n этого пространства. Нелинейным нормальным модам отвечают *периодические*, но, в общем случае, уже не гармоничечкие колебатель-

³Легко сообразить, что в n -мерном конфигурационном пространстве (пространстве атомных смещений) нелинейной нормальной моде отвечает *прямая*, проходящая через начало координат.

ные режимы. Заметим, что ННМ весьма часто используются специалистами в области механики и гораздо реже физиками [6].

ННМ можно построить следующим образом. Будем искать решения нашей полной нелинейной системы уравнений

$$\ddot{z}_j = -\frac{\partial U}{\partial z_j} \quad (j = 1..n) \quad (38)$$

в виде

$$\mathbf{z}(t) = \{x_1(t), k_2x_1(t), k_3x_1(t), \dots, k_nx_1(t)\} \quad (39)$$

с неизвестными коэффициентами $\{k_2, k_3, \dots, k_n\}$. Подставляя такую предполагаемую форму решения («анзатц») в (38), получим n дифференциальных уравнений относительно *одной* неизвестной функции $x_1(t)$. Поскольку полученная система должна быть *совместной*, требуем, чтобы все дифференциальные уравнения были *эквивалентными* первому уравнению, т.е. уравнению для переменной $z_1(t)$. В результате приходим к некоторой системе трансцендентных (в частности, алгебраических) уравнений относительно $(n - 1)$ неизвестных постоянных $\{k_2, k_3, \dots, k_n\}$. Если эта система окажется совместной (что бывает далеко не всегда!), то мы найдём в результате её решения «пространственный профиль» ННМ, т.е. совокупность коэффициентов $\{k_1 = 1, k_2, k_3, \dots, k_n\}$ и одно дифференциальное уравнение (так называемое «ведущее») для переменной $z_1(t)$:

$$\ddot{z}_1 = F(z_1(t), k_2, k_3, \dots, k_n). \quad (40)$$

Ведущее уравнение полностью определяет временную зависимость смещения первой частицы $z_1(t)$. Все же другие смещения в любой момент времени t будут пропорциональными $z_1(t)$:

$$z_j(t) = k_j z_1(t) \quad (j = 2..n). \quad (41)$$

В рассматриваемом нами случае квадратной молекулы, соответствующей Рис. 1, существует лишь одна ННМ, которая является обобщением «дышащей»

нормальной моды $\{\omega_4, \mathbf{a}^{(4)}\}$ (см. (100)). Её можно получить в результате выполнения следующего задания.

Задание. Покажите, что для полной нелинейной системы

$$\ddot{z}_j = -\frac{\partial U}{\partial z_j} \quad (j = 1..8) \quad (42)$$

существует решение вида

$$\mathbf{z}(t) = \mu(t)\mathbf{a}^{(4)} \equiv \mu(t)\{1, 1 | -1, 1 | -1, -1 | 1, -1\}. \quad (43)$$

Найдите временную зависимость $\mu(t)$ этой моды.

С помощью непосредственного численного решения системы дифференциальных уравнений (42) (например, методом Рунге-Кутты), исходя из начальных условий $\mathbf{z}(0) = \{b, b | -b, b | -b, -b | b, -b\}$, $\dot{\mathbf{z}}(0) = \{0, 0 | 0, 0 | 0, 0 | 0, 0\}$ (здесь b — постоянная), мы действительно получим неограниченно существующий динамический режим вида (43). Найдите его частоту и сравните её с частотой ω_4 дышащей нормальной моды из формулы (100).

Задание. Убедитесь в том, что если искать частное решение полной системы нелинейных дифференциальных уравнений (42) в форме $\mathbf{Z}(t) = \mu(t) \cdot \mathbf{a}^{(j)}$ при $j \neq 4$ (для этого можно задать начальные условие в виде $\mathbf{z}(0) = b \cdot \mathbf{a}^{(j)}$, $\dot{\mathbf{z}}(0) = 0$), то такие динамические режимы в рассматриваемой физической системе *не существуют*. Именно, покажите, что численное решение в этих случаях представляет некоторую *линейную комбинацию*, с зависящими от времени коэффициентами $\mu_j(t)$, разных (в общем случае, всех) нормальных мод:

$$z(t) = \sum_{j=0}^8 \mu_j(t)\mathbf{a}^{(j)} \quad (44)$$

3. Понятие о бушах нормальных мод. Предыдущее задание почти вплотную приводит нас к концепции «бушей мод», которая была введена в работе [10]. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Как уже отмечалось в связи с обсуждением результатов (100), каждая нормальная мода имеет вполне определенную симметрию, которая определяется расположением атомов колеблющейся молекулы. Зададим в начальный момент времени такую атомную конфигурацию рассматриваемой молекулы, которая характерна для j -ой моды. Это можно сделать с помощью начальных условий $\mathbf{z}(0) = \mathbf{a}^{(j)}$, $\dot{\mathbf{z}}(0) = 0$. В результате в молекуле возникает соответствующий j -ой моде динамический режим, который в *гармоническом приближении* будет продолжаться неограниченно долго. Однако, нормальная мода *не является точным решением* полной системы *нелинейных* уравнений (42), в результате чего возбуждение от первоначально возбужденной j -ой моды (называемой «корневой») передается и к другим нормальным модам (называемых «вторичными») в том смысле, что в формуле (44) с течением времени отличными от нуля станут вклады от некоторого *набора разных мод*. Именно этот набор и называется *бушем* (кустом) мод, а число входящих в него мод (т.е. мод, дающих *ненулевой* вклад в разложение (44)) есть *размерность* этого базиса.

Очень важно, что размерность буша t может быть значительно меньше полной размерности n исследуемой динамической системы ($t \ll n$). Например, наша квадратная молекула имеет 8 степеней свободы, тогда как в ней можно возбудить точные динамические режимы, соответствующие бушам с размерностью 1, 2, 3 и т.д.

Причиной того, что для многих бушей в самых разных физических системах имеет место соотношение $t \ll n$ является существование достаточно жестких *правил отбора* для передачи возбуждения между модами *разной симметрии*.

Все возможные в данной нелинейной физической системе буши мод можно найти с помощью специфических методов теории групп. При этом существенно, что комплект мод, входящих в каждый такой буш, *не зависит* от сил межатомного взаимодействия: он определяется только симметрией и структурой молекулы (или кристаллической решетки). В частности, можно доказать, что

симметрия всех вторичных мод *не ниже* симметрии корневой моды. Последняя является симметрией и самого буша, рассматриваемого как *геометрический* объект.

На t -мерный буш можно смотреть и как на некоторый *динамический* объект, когда мы исследуем t дифференциальных уравнений, описывающих его динамику, или изучаем его устойчивость по отношению к взаимодействию с не входящими в него («спящими») модами.

Заметим, что в рамках концепции бушей мод, нелинейные нормальные моды Розенберга в физических системах с дискретной симметрией являются *одномерными бушами*.

При малых амплитудах корневой моды буш чаще всего является устойчивым динамическим объектом. Однако по мере увеличения этой амплитуды устойчивость буша обычно теряется из-за явления, аналогичного параметрическому резонансу, за счёт взаимодействия с другими модами системы, которые в данный буш не входят. В результате происходит спонтанное понижение симметрии колебательного режима и возникает буш бóльшей размерности. Теория бушей мод была развита в серии работ, указанных в списке литературы (см. [7–12]).

Задание. Рассмотрите динамический режим, возникающий в квадратной молекуле при таких отклонениях атомов из своих положений равновесия, при которых начальная конфигурация молекулы представляет собой прямоугольник. Иными словами, задайте начальные условия вида $\mathbf{z}(0) = b\mathbf{a}^{(1)}$, $\dot{\mathbf{z}}(0) = 0$, где $\mathbf{a}^{(1)}$ — собственный вектор, отвечающий первой нормальной моде, в b — некоторая константа, определяющая амплитуду этой моды.

Найдите коэффициенты разложения $\mu_j(t)$ из формулы (44) для возникающего при этом динамического режима $\mathbf{z}(t)$ и убедитесь в том, что этот режим соответствует *двумерному* бушу, в который входят лишь моды с номерами $j = 1$ (прямоугольная конфигурация), $j = 4$ (квадратная конфигурация).

Увеличивая от нуля значение амплитуды корневой моды (b), найдите границу устойчивости полученного двумерного буша. При этом поиске можно ориентироваться на то, что при переходе через такую границу в формуле (44) появится ряд «незаконорожденных» мод, т.е. мод, не входящих в исходный буш (мод с номерами отличными от $j = 1$ и $j = 4$).

Задание. Рассмотрите двумерный буш, соответствующий *ромбической* начальной конфигурации молекулы. Его можно возбудить, задавая начальные условия вида $\mathbf{z}(0) = b\mathbf{a}^{(5)}$, $\dot{\mathbf{z}}(0) = 0$. При этом лучше рассматривать случай, когда взаимодействие между атомами описывается потенциалом Морзе, для которого ромбическая нормальная мода может быть устойчивой (в отличие от межатомного взаимодействия, описываемого формулой Леннарда-Джонса).

Найдите границу устойчивости такого двумерного буша (в него будут входить лишь моды с номерами $j = 5$ (корневая) и $j = 4$ (вторичная)).

Задание. Какой размерности получится буш при задании начальной конфигурации в форме трапеции (корневой для него является мода с номером $j = 2$ или $j = 3$)?

До сих пор при задании начальных условий предполагалось, что все *скорости* атомов при $t = 0$ были нулевыми. Поучительно рассмотреть случай, когда, наоборот, все начальные атомные смещения являются нулевыми ($\mathbf{z}(0) = 0$), но все атомы имеют одинаковые по величине скорости, направленные по касательной к окружности, описанной вокруг квадратной молекулы (см. Рис. 3): $\dot{\mathbf{z}}(0) = v_0\{1, -1|1, 1| - 1, 1| - 1, -1\}$. В этом случае возникает динамический режим, соответствующий взаимодействию вращательной и колебательной степеням свободы молекулы [в гармоническом приближении взаимодействие между нормальными модами (в частности, между вращательной и колебательной) полностью отсутствует].

Задание. Решая численно полную систему нелинейных дифференциальных уравнений (42) при вышеописанных начальных условиях, проследить за эво-

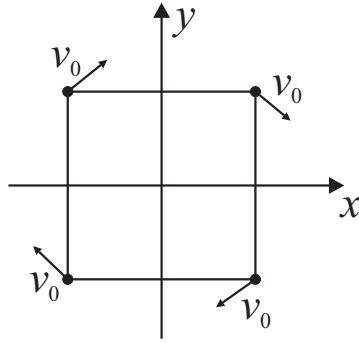


Рис. 3. К анализу связи между вращательной и колебательной степенями свободы

люцией формы и положения молекулы. Вы должны получить вращающийся квадрат, который «дышит» (его ребро периодически осциллирует). Чему равен период этих осцилляций и как он связан с периодом вращения рассматриваемой квадратной конфигурации молекулы? При каких значениях v_0 данный двумерный буш будет сохранять свою устойчивость?

В заключение, подчеркнем ещё раз, что буши мод представляют собой некоторые *точные* возбуждения в *нелинейных* физических системах с дискретной симметрией. Комплект входящих в данный буш мод (т.е. набор их номеров) можно найти с помощью теоретико-групповых методов совершенно независимо от знания (чаще незнания!) конкретного вида сил межатомного взаимодействия. Динамика же буша мод (т.е. вид функций $\mu_j(t)$ из уравнения (44)), а также границы его устойчивости существенным образом зависят от типа сил межатомного взаимодействия, в частности, они будут разными для случаев взаимодействия, описываемых формулами Леннарда-Джонса и Морзе.

2 Матричный метод решения задач квантовой механики

2.1 Некоторые понятия и представления квантовой механики

С основными понятиями квантовой механики и историей ее возникновения читателю предлагается ознакомиться по статье «Квантовая механика» из «Физической энциклопедии».

2.2 Одномерное стационарное уравнение Шредингера

В общем случае, одночастичное стационарное уравнение Шредингера имеет вид:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (45)$$

где \hat{H} — оператор Гамильтона, E — полная энергия частицы, а Ψ — её волновая функция. Оператор Гамильтона получается из классической функции Гамильтона заменой импульса на соответствующий ему оператор импульса. В одномерном случае функция Гамильтона имеет вид: $H = -\frac{P_x^2}{2m} + U(x)$, где P_x — импульс частицы, m — её масса, а $U(x)$ — потенциальная энергия.

Как было сказано, для перехода к оператору Гамильтона делается замена импульса на соответствующий ему квантово-механический оператор $P_x \rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$, в результате чего уравнение Шредингера (45) принимает вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' + U(x)\Psi = E\Psi. \quad (46)$$

2.3 Квантовая частица в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме

Для того, чтобы несколько освоиться с уравнением Шредингера и его решениями, рассмотрим предельный случай, когда движение частицы ограничено отрезком $x \in [0, L]$, причем, потенциальная энергия на нем тождественно равна нулю:

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{при } x \in [0, L] \\ \infty, & \text{при } x < 0 \text{ и } x > L \end{cases}$$

Этот случай отвечает движению частицы в прямоугольной яме с бесконечно высокими стенками.

Как обсуждалось в разделе 2.1, $|\Psi(x)|^2 \cdot \Delta x$ определяет вероятность нахождения частицы на интервале Δx в окрестности точки x . Поскольку частица не может выйти за пределы рассматриваемой нами сейчас потенциальной ямы, при $x < 0$ и при $x > L$ должно выполняться соотношение $\Psi(x) = 0$. В силу непрерывности волновой функции, $\Psi(x)$ должна обращаться в нуль и на краях ямы, т.е. она должна удовлетворять следующим *краевым условиям*:

$$\Psi(0) = 0; \quad \Psi(L) = 0. \quad (47)$$

Таким образом, мы должны решить уравнение Шредингера (45) лишь на отрезке $x \in [0, L]$, где оно имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' = E\Psi. \quad (48)$$

Перепишем уравнение (48) в виде:

$$\Psi'' + \omega^2\Psi = 0, \quad (49)$$

где $\omega^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$. Из такой записи очевидно, что уравнение Шредингера в нашем случае является уравнением *классического* гармонического осциллятора, и его

общее решение, зависящее от двух произвольных постоянных A, B , можно представить в виде:

$$\Psi(x) = A \sin(\omega x) + B \cos(\omega x). \quad (50)$$

Учтем теперь первое граничное условие из (47), т.е. потребуем, чтобы $\Psi(0) = 0$. Тогда из (50) имеем $B = 0$, и, следовательно,

$$\Psi(x) = A \sin(\omega x). \quad (51)$$

Далее из второго граничного условия $\Psi(L) = 0$ получаем

$$A \sin(\omega L) = 0. \quad (52)$$

Поскольку $A \neq 0$ (в противном случае $\Psi(x) \equiv 0$, что отвечает отсутствию частицы в потенциальной яме!), из уравнения (52) имеем

$$\sin(\omega L) = 0. \quad (53)$$

В свою очередь, отсюда следует, что $\omega L = \pi n$, где n — произвольное целое число. Таким образом, $\omega = \frac{\pi n}{L}$, откуда, с учётом определения ω , получаем $\omega^2 = \frac{\pi^2 n^2}{L^2} = \frac{2mE}{\hbar^2}$.

Таким образом, мы пришли к формуле для уровней энергии частицы в бесконечно глубокой прямоугольной потенциальной яме:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n^2}{L^2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (54)$$

В последней формуле мы приписали энергии частицы E индекс n , поскольку из формулы (54) видно, что она может принимать только *дискретное* множество значений, которые и нумерует введенный индекс. Таким образом, энергия частицы в рассматриваемой яме *квантуется*.

Каждому значению E_n из формулы (54) отвечает вполне определенная волновая функция $\Psi(x)$, которой, очевидно, также можно приписать индекс n :

$$\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{\pi n}{L} x\right). \quad (55)$$

Постоянная A является здесь *произвольной* величиной, поскольку при любом ее значении $\Psi_n(x)$ из формулы (55) удовлетворяют уравнению Шредингера (49) в силу того, что оно представляет собой *однородное уравнение*. Требуя, чтобы полная вероятность обнаружить частицу в нашей яме, т.е. на интервале $x \in [0, L]$, была равна 1, приходим к следующему условию нормировки волновой функции:

$$\int_0^L |\Psi_n(x)|^2 dx = 1. \quad (56)$$

Отсюда $A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi n}{2}x\right) dx = A^2 \left[\int_0^L \frac{1}{2} dx - \frac{1}{2} \int_0^L \cos\left(\frac{2\pi n}{L}x\right) dx \right] = 1$. Второй интеграл в этой формуле, очевидно, равен нулю, откуда следует, что $\frac{A^2}{2} = 1$, т.е. $A = \sqrt{2}$.

В рассматриваемом простейшем случае, мы полностью решили стационарное уравнение Шредингера. Это решение определяется формулами:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \pi^2 \left(\frac{n^2}{L^2}\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (57)$$

$$(58)$$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi n}{L}x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (59)$$

(Заметим, что значению $n = 0$ отвечает волновая функция $\Psi_0(x) \equiv 0$, что, опять-таки, означает отсутствие частицы в яме). Из этого решения видно, что уровни энергии в нашей прямоугольной потенциальной яме *не являются эквидистантными*. Действительно, вводя обозначение $\gamma = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$, имеем $E_n = \gamma n^2$, откуда следует, что $E_1 = \gamma$, $E_2 = 4\gamma$, $E_3 = 9\gamma$ и т.д. Особо подчеркнем, что по мере увеличения ширины ямы L эти уровни приближаются друг к другу, и в пределе $L \rightarrow \infty$ спектр (т.е. набор всех значений энергии E_n) становится непрерывным.

2.4 Квантовый гармонический осциллятор

Такое название настоящего раздела обусловлено следующим обстоятельством. В классическом случае потенциальная энергия (60) порождает упругую силу Гука, которая пропорциональна смещению $x(t)$, в результате чего из второго закона Ньютона мы имеем уравнение $m\ddot{x} + \omega^2 x = 0$, которое и называется уравнением гармонического осциллятора.

Далее же мы рассматриваем квантовый аналог классического гармонического осциллятора, которому отвечает другое дифференциальное уравнение (см. ниже формулу (62)). Уравнение Шредингера (46) в случае, когда потенциальная энергия $U(x)$ является квадратичной функцией своего аргумента

$$U(x) = \frac{\omega^2}{2}x^2, \quad (60)$$

имеет вид:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi'' + \frac{\omega^2}{2}x^2 \cdot \Psi = E\Psi. \quad (61)$$

Как и всегда в подобных случаях, это уравнение целесообразно *обезразмерить*. Для этого введем новую пространственную координату ζ : $x = \mu\xi$, где μ — пока что произвольный коэффициент. В результате имеем $\Psi(x) = \Phi(\xi)$, $\Psi''(x) = \frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{1}{\mu^2}\Phi''(\xi)$, и уравнение (61) приобретает вид:

$$\Phi'' - \left(\frac{\omega^2 m}{\hbar^2} \cdot \mu^2\right) \cdot \xi\Phi + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \cdot \mu^2\right)\Phi = 0.$$

Полагая теперь $\mu^2 = \frac{\hbar}{m\omega^2}$, приходим к уравнению Шредингера в обезразмеренном виде:

$$\Phi'' + (\lambda - \xi^2)\Phi = 0. \quad (62)$$

Оказывается, что для уравнения (62) можно построить некоторые *аналитические* решения, которые выражаются через полиномы Эрмита. Поскольку знание этих решений у студента не предполагается, попробуем подойти к их

нахождению чисто эвристическим путем (полное построение решения можно найти, например, в [13, 14]).

В отличие от случая прямоугольной потенциальной ямы, теперь движение частицы ничем не ограничено, и мы должны лишь потребовать, чтобы

$$\Psi(-\infty) = 0; \quad \Psi(+\infty) = 0. \quad (63)$$

Это означает условие того, что частица не уходит на бесконечность, то есть находится на конечном расстоянии от начала координат.

Попробуем найти решение уравнения (62) в виде:

$$\varphi(\xi) = Ae^{-\alpha\xi^2} \quad (64)$$

(очевидно, постоянный множитель A здесь роли не играет, и далее мы будем полагать его равным 1). Из (64) имеем

$$\varphi' = -2\alpha\xi e^{-\alpha\xi^2}, \quad (65)$$

$$\varphi'' = -2\alpha e^{-\alpha\xi^2} + 4\alpha^2\xi^2 e^{-\alpha\xi^2}. \quad (66)$$

После подстановки (64) и (65, 66) в уравнение (62) и сокращения на $e^{-\alpha\xi^2}$, получим:

$$-2\alpha + (4\alpha^2 - U) + E = 0.$$

Для того, чтобы это уравнение было верно при любых значениях ξ , необходимо потребовать выполнения соотношений:

$$4\alpha^2 = 1; \quad E = 2\alpha_0.$$

Отсюда: $\alpha = \frac{1}{2}$ (значение $\alpha = -\frac{1}{2}$ противоречит убыванию функции $\varphi(x)$ на бесконечности) и, следовательно, $E = 1$.

Таким образом, мы нашли одно частное решение уравнения Шредингера (62) для квантового гармонического осциллятора: $E_0 = 1$; $\Psi_0(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}$.

Задание. Найдите аналогичным образом частное решение уравнения (62) в форме

$$\varphi(\xi) = (a\xi + b) * e^{-\frac{\xi^2}{2}}. \quad (67)$$

Убедитесь в том, что такое решение действительно существует при $a = 2, b = 0$. Отсюда находим,

$$E_1 = 3; \quad \varphi_1(\xi) = 2\xi \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}}.$$

Задание. Продолжая в том же духе, найдите решение уравнения (62) в форме

$$\varphi_2(\xi) = (a\xi^2 + b\xi + c) \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}}.$$

Ответ: $E_2 = 5, \quad \varphi_2(\xi) = (\xi^2 - 2)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$.

Таким образом, мы приходим к выводу, что можно построить *семейство решений* вида $\varphi_n(\xi) = P_n(\xi)e^{-\frac{\xi^2}{2}}$, где $P_n(\xi)$ — суть некоторые полиномы n -ного порядка. Именно эти полиномы, соответствующим образом нормированные, и представляют собой полиномы Эрмита. Элементы теории этих полиномов можно найти в учебниках по квантовой механике [4, 14], а более полное ее изложение в [15].

Полиномы Эрмита $H_n(\xi)$ удовлетворяют очень простому рекуррентному соотношению

$$H_{n+1} = 2\xi H_n - 2nH_{n-1}. \quad (68)$$

С помощью этого соотношения, зная два предыдущих полинома Эрмита, можно построить следующий. При этом первые два полинома мы уже нашли

$$H_0(\xi) = 1; \quad H_1(\xi) = 2\xi. \quad (69)$$

Тогда из (68 — 69) имеем

$$H_2(\xi) = 2\xi H_1 - 2nH_0 = 2\xi^2 - 2.$$

$$H_3(\xi) = 2\xi H_2 - 2 \cdot 2H_1 = 8\xi^3 - 12\xi \text{ и т.д.}$$

(Заметим, что полиномы с чётными номерами являются чётными функциями, а с нечётными номерами — нечётными функциями).

Задание. Найдите первые 10 полиномов Эрмита с помощью математического пакета MAPLE.

Подсказка: Для этого необходимо вызвать библиотеку `orthopoly`, которая содержит программы построения ортогональных полиномов разных типов (Эрмита, Чебышева, Легерра и др.). Обращение к полиному Эрмита $H_n(\xi)$ выглядит следующим образом: $H(n, \xi)$, где n — порядок полинома.

С учетом нормировки $\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi_n(\xi)|^2 d\xi = 1$ волновых функций, имеем (см., например, [4]):

$$\varphi_n(\xi) = \frac{1}{\pi^{frac{1}{4}} \sqrt{2^n n!}} \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi). \quad (70)$$

При этом соответствующие собственные значения λ_n суть последовательные нечетные числа:

$$\lambda_n = 2n + 1. \quad (71)$$

Заметим, что в отличие от случая прямоугольной ямы (57-59), уровни энергии гармонического осциллятора являются *эквидистантными*. Формулы (70, 71) дают решение безразмерного уравнения Шредингера (62). В исходных единицах измерения, т.е. для решения уравнения Шредингера (61), имеем следующую формулу для уровней энергии:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad \text{где } n = 0, 1, 2, \dots$$

Таким образом, уравнение Шредингера для квантового гармонического осциллятора решается точно (см. формулы (70 — 71)). Существует лишь очень небольшое число случаев, кроме двух рассмотренных нами выше (прямоугольная яма и квантовый гармонический осциллятор), когда для уравнения Шредингера можно выписать точные аналитические решения, например, это можно сделать для случая потенциала Морзе (см. формулу (30) из первой части данных мето-

дических указаний). Поэтому в общем случае прибегают к разным приближенным методам решения уравнения Шредингера, таким как теория возмущений, квазиклассическое приближение, вариационные методы и т.д.

Ниже мы рассмотрим *численное* решение уравнение Шредингера путем сведения его к задаче на собственные значения и собственные векторы некоторой бесконечномерной (эрмитовой) матрицы. В сущности, именно на этом пути Шредингером была доказана математическая эквивалентность его волновой механики и матричной механики Гейзенберга. Более того, такого рода подходы наиболее часто используются при решении самых различных задач квантовой механики и квантовой химии (расчеты уровней энергии атомов и молекул, зонных спектров твердых тел и т.д.).

2.5 Сведение решения уравнения Шредингера к задаче на собственные значения и собственные векторы эрмитовой матрицы

Фактически, описанный ниже метод является методом *обобщенных рядов Фурье*. Мы опишем его на примере решения уравнения Шредингера, заданного в форме:

$$\Psi'' - U(\xi)\Psi = \lambda\Psi. \quad (72)$$

При $U(\xi) = \xi^2$ уравнение (72) сводится к случаю квантового гармонического осциллятора, описываемого уравнением (62), для которого мы получили аналитическое решение. Если же, например, $U(\xi) = \xi^4, \xi^6, \xi^8 \dots$ аналитические решения уравнения Шредингера (72) неизвестны, и их приходится находить численными методами.

Можно доказать, что совокупность всех собственных функций гармонического осциллятора $\varphi_n(\xi)$, $n = 0, 1, 2, \dots$ образует *полную ортонормированную*

систему функций в пространстве непрерывных дифференцируемых функций, в силу чего, любое решение уравнения Шредингера (72) можно *разложить* в бесконечный ряд по этому базису:

$$\Psi(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \varphi_n(\xi). \quad (73)$$

Здесь C_n — суть некоторые коэффициенты разложения, подлежащие определению. Подставив теперь разложение (73) в уравнение (72), получим

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n \{\varphi_n'' - U(\xi)\varphi_n\} = \lambda \sum_{n=0}^{\infty} C_n \varphi_n. \quad (74)$$

Поскольку φ_n — решения уравнения Шредингера для гармонического осциллятора, имеем: $\varphi_n'' = (\xi^2 - \lambda_n)\varphi_n$. В силу этого, уравнение (74) можно переписать в форме

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n \{\xi^2 - \lambda_n - U(\xi)\}\varphi_n = \lambda \sum_{n=0}^{\infty} C_n \varphi_n. \quad (75)$$

Воспользуемся теперь тем, что набор $\{\varphi_n | n = 0, 1, 2, \dots\}$ представляет собой *ортонормированную* систему функций:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m^*(\xi) \varphi_n(\xi) d\xi = \delta_{mn}, \quad (76)$$

где δ_{mn} — символ Кронекера, равный нулю в случае разных индексов m и n и единице в противном случае.

Здесь * означает комплексное сопряжение, но поскольку наши функции $\varphi_n(\xi)$ являются действительными, ее можно опустить. В общем же случае, волновые функции могут быть комплексными, и тогда в соотношении (76) сопряжение около первого множителя в подынтегральном выражении является существенным. В дальнейшем мы будем знак сопряжения опускать в силу действительности функций Эрмита.

Задание. С помощью пакета MAPLE проверить соотношение ортогональности (76) для системы функций Эрмита $\varphi_n(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$.

Воспользовавшись свойством (76), умножим обе части уравнения (75) на $\varphi_m(\xi)$, где m — некоторый фиксированный номер, и проинтегрируем это уравнение на интервале $(-\infty, +\infty)$. В результате получим

$$\sum_{n=0}^{\infty} C_n \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(\xi) [\xi^2 - U(\xi)] \varphi_n(\xi) d\xi = C_m (\lambda + \lambda_m). \quad (77)$$

Заметим, что интегралы $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(\xi) \xi^2 \varphi_n(\xi) d\xi$ вычисляются точно.

Задание. С помощью пакета MAPLE найти аналитическое выражение для этих интегралов.

Вводя определение $W(\xi) = \xi^2 - U(\xi)$, перепишем уравнение (77) в виде

$$\sum_{n=0}^{\infty} W_{mn} C_n = (\lambda + \lambda_m) C_m, \quad (78)$$

где $\lambda_m = 2m + 1$.

Пусть теперь $\vec{C} = [C_0, C_1, C_2, \dots]$ есть бесконечномерный вектор, определяющий коэффициенты разложения решения $\Psi(\xi)$ по образующим базис собственным функциям гармонического осциллятора $\{\varphi_n(\xi) | n = 0, 1, 2, \dots\}$, а $\hat{W} = \left\{ W_{mn} \left| \begin{array}{l} m = 0, 1, 2, \dots \\ n = 0, 1, 2, \dots \end{array} \right. \right\}$ есть бесконечномерная матрица, матричные элементы которой суть $W_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_m(\xi) W(\xi) \varphi_n(\xi) d\xi$. Тогда уравнение (78) можно переписать в следующей матрично-векторной форме

$$\hat{W} \vec{C} = (\lambda + \lambda_m) \vec{C}. \quad (79)$$

Наконец, вводя в рассмотрение диагональную матрицу \hat{D} , элементами которой являются последовательные нечетные числа $\lambda_m = 2m + 1$ ($m = 0, 1, 2, \dots$), перепишем уравнения (79) в форме

$$(\hat{W} - \hat{D}) \vec{C} = \lambda \vec{C}. \quad (80)$$

Таким образом, мы получим типичную задачу на собственные значения и собственные векторы матрицы $\tilde{W} = W - D$:

$$\tilde{W} \vec{C} = \Lambda \vec{C}. \quad (81)$$

Ранее нами рассматривалась задача о нахождении собственных значений и собственных векторов *конечномерных* матриц (см. [1]). Сейчас же матрица \tilde{W} является бесконечномерной матрицей — у нее бесконечно большое число строк и столбцов. Матрица \tilde{W} является эрмитовой, т.е. удовлетворяет соотношению $W^+ = W$ (знаком $+$ обозначена операция эрмитового сопряжения).

Задание. Проверить последнее утверждение.

Далее возникает вопрос о способе решения задачи (81) на нахождение собственных значений и собственных векторов бесконечномерной матрицы.

На практике наиболее часто требуется найти лишь некоторое число первых (младших) собственных значений матрицы \tilde{W} (заметим, что для вычисления больших собственных значений можно достаточно успешно применять так называемое квазиклассическое приближение). В силу этого, попытаемся «обрезать» матрицу \tilde{W} , то есть считать ее квадратной матрицей достаточно большой, но всё-таки конечной размерности N ($m = 0, 1, 2, \dots, N$, $n = 0, 1, 2, \dots, N$).

Задание. С помощью пакета MAPLE построить матрицу \tilde{W}_N размерности N при $N = 5$, $N = 10$, $N = 20$ для случая $U(\xi) = \xi^4$. Сравнить элементы этих матриц, номера столбцов и строк которых не превышают пяти.

Как известно, у $N \times N$ матрицы \tilde{W}_N должно быть N собственных значений: $\Lambda_0, \Lambda_1, \Lambda_2 \dots$ и N соответствующих им собственных векторов $\vec{C}_0, \vec{C}_1, \vec{C}_2 \dots$

Задание. С помощью пакета MAPLE, используя процедуру `eigenvalues` из библиотеки `linalg` (или аналогичную процедуру из библиотеки `LinearAlgebra`, которая появилась в более поздних версиях MAPLE), найти собственные значения матрицы \tilde{W}_N при $N = 5, 10, 15, 20$ для случая $U(\xi) = \xi^4$. Таким образом, мы сейчас рассматриваем уравнение Шредингера $\varphi'' - \xi^4 \varphi = \lambda \varphi$ с помощью матричного метода.

В результате выполнения этого задания мы получим для каждой матрицы \tilde{W}_N N собственных значений. Если их *упорядочить* в порядке возрастания, то легко заметить, что первые (младшие) собственные значения матрицы \tilde{W}_N при

$N = 10, 15, 20$, по мере увеличения её размерности, будут получаться всё более и более точными.

Задание. Проследите за этим процессом, продолжая увеличивать число N до того максимального значения, для которого ваш компьютер может решить эту задачу, размещая матрицу \tilde{W}_N только в своей оперативной памяти (т.е. не прибегая к дисковой памяти), ибо в противном случае время счета столь резко возрастает, что дальнейшее увеличение N становится практически невозможным.

Задание. Найдите первые 20 уровней энергии для частицы в потенциальной яме вида $U(\xi) = \xi^4$ (для $m = 4, 6, 8\dots$) с точностью до 0.01%. Проанализируйте поведение этих уровней в зависимости от степени крутизны кривой потенциальной энергии, т.е. от значения параметра m в формуле для потенциальной энергии.

Список литературы

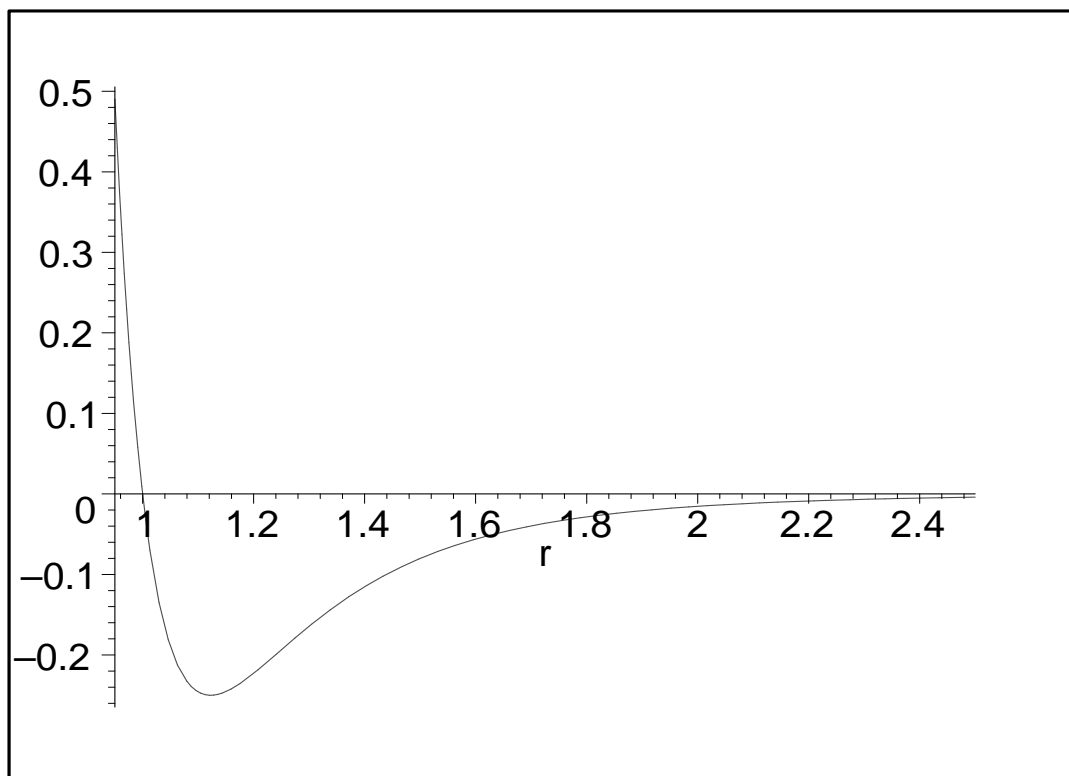
- [1] Г. М. Чечин, М. Ю. Зехцер, Собственные значения и собственные векторы матриц. Часть 1: Теоретические аспекты. Ростов н/Д.: УПЛ, 2006 г.
- [2] Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, Механика. Изд. 4-е, испр. — М.: Наука, 1988.
- [3] Х. Гулд, Я. Тобочник, Компьютерное моделирование в физике, пер. с англ., ч. 1—2, М., 1990.
- [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц. Квантовая механика. — М.: Наука, 1988.
- [5] R. M. Rosenberg, J. Appl. Mech. **29**, 7 (1962); Adv. Appl. Mech. **9**, 155 (1966).
- [6] Л.Н. Маневич, Ю.В. Михлин, В.Н. Пилипчук. Метод нормальных колебаний для существенно нелинейных систем. М.: Наука, 1989. 216с.

- [7] G.M. Chechin, N.V. Novikova, A.A. Abramenko. Bushes of vibrational modes for Fermi-Pasta-Ulam chains // *Physica D*. 2002. Vol. 166, P. 208.
- [8] G.M. Chechin, D.S. Ryabov, K.G. Zhukov. Stability of low dimensional bushes of vibrational modes in the Fermi-Pasta-Ulam chains // *Physica D*. 2005. Vol. 203. P. 121.
- [9] G.M. Chechin, V.P. Sakhnenko. Interactions between normal modes in nonlinear dynamical systems with discrete symmetry. Exact results // *Physica D*. 1998. Vol. 117. P. 43.
- [10] В.П. Сахненко, Г.М.Чечин. Симметричные правила отбора в нелинейной динамике атомных систем // *ДАН*. 1993. Т. 330. С. 308.
- [11] В.П.Сахненко ,Г.М.Чечин. Кусты мод и нормальные колебания для нелинейных динамических систем с дискретной симметрией // *ДАН*. 1994. Т. 338, С. 42-45.
- [12] G. M. Chechin, V. P. Sakhnenko, H. T. Stokes, A. D. Smith, D. M. Hatch. Nonlinear normal modes for systems with discrete symmetry // *Int.J.Non-Linear Mech.*, v.35, pp.497-513 (2000).
- [13] Д. И. Блохинцев, Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1976
- [14] Л. Шифф, Квантовая механика. – М.: ИЛ. 1967.
- [15] Г. Сеге, Ортогональные полиномы. – М., 1962.

3 Приложение 1

Задача о нормальных модах колебаний атомов плоской
квадратной молекулы

- > restart;
 - > #Энергия межатомного взаимодействия
 - > описывается потенциалом Леннарда-
 - > Джонса
 - > phi:=r->A/r^12-B/r^6;
- $$\phi := r \rightarrow \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$
- > #График этой функции при A=B=1
 - > plot(subs(A=1,B=1,phi(r)),r=0.95..2.5);



- > #Равновесное межатомное расстояние
- > находится из условия минимальности
- > потенциальной энергии
- > sol1:=solve(diff(phi(r),r)=0);

```

sol1 := {A =  $\frac{B r^6}{2}$ , r = r, B = B}
> r0:=solve(subs(r=r6^(1/6),sol1[1]),r6)^(1/6);
      r0 :=  $2^{(1/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}$ 
> #Численное значение равновесного расстояния при A=1,B=1
> evalf(subs(A=1,B=1,r0));
      1.122462048
> #Глубина потенциальной ямы
> glubina:=phi(r0);
      glubina :=  $-\frac{B^2}{4 A}$ 
> evalf(subs(A=1,B=1,glubina));
      -0.2500000000
> #Полная потенциальная энергия квадратной молекулы с ребром a
> U:=a->4*phi(a)+2*phi(a*sqrt(2));
      U :=  $a \rightarrow 4 \phi(a) + 2 \phi(a \sqrt{2})$ 
> #Равновесное межатомное расстояние
> находится из условия минимальности
> потенциальной энергии
> sol2:=solve(diff(U(a),a)=0);
      sol2 := {B = B, A =  $\frac{68 B a^6}{129}$ , a = a}
> a0:=solve(subs(a=a6^(1/6),sol2[2]),a6)^(1/6);
      a0 :=  $\frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{68}$ 
> #Численное значение равновесной стороны квадрата при A=1,B=1
> evalf(subs(A=1,B=1,a0));
      1.112619839
> #Проверка того, что найден минимум

```

> evalf(subs(a=a0,A=1,B=1,diff(U(a),a\$2)));

65.15039211

> #Координаты атомов в положении равновесия

> 1:(b,b) 2:(-b,b) 3:(-b,-b)

> 4:(b,-b), где

> b:=a0/2;

$$b := \frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136}$$

> #Функция R(i,j) определяет расстояние между i и j атомами

> R:=(i,j)->sqrt((X[i]-X[j])^2+(Y[i]-Y[j])^2);

$$R := (i, j) \rightarrow \sqrt{(X_i - X_j)^2 + (Y_i - Y_j)^2}$$

> #Координаты атомов это сумма координат

> равновесного положения и

> смещений z[i]

> z:=array(1..8, []);

$$z := \text{array}(1..8, [])$$

> X:=array(1..4, [b+z[1], -b+z[3], -b+z[5], b+z[7]]);

$$X := \left[\frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136} + z_1, -\frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136} + z_3, \right. \\ \left. -\frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136} + z_5, \frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136} + z_7 \right]$$

> Y:=array(1..4, [b+z[2], b+z[4], -b+z[6], -b+z[8]]);

$$Y := \left[\frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136} + z_2, \frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136} + z_4, \right. \\ \left. -\frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136} + z_6, -\frac{129^{(1/6)} 68^{(5/6)} \left(\frac{A}{B}\right)^{(1/6)}}{136} + z_8 \right]$$

```

> #Суммарная потенциальная энергия
> UU:=phi(R(1,2))+phi(R(1,3))+phi(R(1,4))+
> phi(R(2,3))+phi(R(2,4))+phi(R(3,4)):
> with(linalg):

```

Warning, the protected names norm and trace have been redefined and unprotected

```

> #Составим матрицу силовых постоянных
> F:=matrix(8,8,[seq(seq(evalf(subs(seq(z[k]=0,k=1..8),
> diff(subs(A=1,B=1,UU),z[i],z[j]))),i=1..8),j=1..8)]);

```

```

      F :=
      [16.64038458, -0.4914254763, -17.13181005, 0., 0.3527865510
      , 0.4914254763, 0.1386389253, 0.]
      [-0.4914254763, 16.64038458, 0., 0.1386389253, 0.4914254763
      , 0.3527865510, 0., -17.13181005]
      [-17.13181005, 0., 16.64038458, 0.4914254763, 0.1386389253,
      0., 0.3527865510, -0.4914254763]
      [0., 0.1386389253, 0.4914254763, 16.64038458, 0.,
      -17.13181005, -0.4914254763, 0.3527865510]
      [0.3527865510, 0.4914254763, 0.1386389253, 0., 16.64038458
      , -0.4914254763, -17.13181005, 0.]
      [0.4914254763, 0.3527865510, 0., -17.13181005,
      -0.4914254763, 16.64038458, 0., 0.1386389253]
      [0.1386389253, 0., 0.3527865510, -0.4914254763,
      -17.13181005, 0., 16.64038458, 0.4914254763]
      [0., -17.13181005, -0.4914254763, 0.3527865510, 0.,
      0.1386389253, 0.4914254763, 16.64038458]

```

```

> #Собственные значения матрицы силовых
> постоянных - квадраты частот
> колебаний
> w2:=eigenvalues(F);

```

```

w2 := -1.965701899, 0.6299997304 10-8, 0.6299999683 10-8,
0.6300008725 10-8, 32.57519605, 33.98634226, 33.98634226,
34.54089796
> #Собственные вектора - нормальные моды
> vectors:=eigenvectors(F);

vectors := [33.98634215, 1, {[-0.4994604153, -0.02322262736,
0.4994604146, 0.02322261704, -0.4994604211, -0.02322261885,
0.4994604208, 0.02322262769]}], [33.98634225, 1, {[
-0.02322262037, 0.4994604184, 0.02322262028, -0.4994604197,
-0.02322262517, 0.4994604192, 0.02322262526, -0.4994604190]}
], [-1.965701943, 1, {[0.3535533883, 0.3535533947,
0.3535533882, -0.3535533892, -0.3535533893, -0.3535533895,
-0.3535533899, 0.3535533941]}], [-0.1421198769 10-7, 1, {[
0.1945797762, -0.4351692951, 0.1945797758, -0.4694542792,
0.2288647534, -0.4694542792, 0.2288647530, -0.4351692946]}],
[32.57519607, 1, {[0.3535533866, 0.3535533920, -0.3535533863,
0.3535533947, -0.3535533885, -0.3535533948, 0.3535533884,
-0.3535533917]}], [34.54089794, 1, {[0.3535533992,
-0.3535533889, -0.3535533987, -0.3535533868, -0.3535533879,
0.3535533860, 0.3535533869, 0.3535533900]}], [
-0.390814367 10-8, 1, {[ -0.1254269714, 0.4301739453,
-0.1254269711, -0.2031423972, 0.5078893764, -0.2031423967,
0.5078893759, 0.4301739446]}], [0.2271712700 10-7, 1, {[
-0.5669274973, -0.02404285974, -0.5669274974, -0.3366687497,
-0.2543016057, -0.3366687495, -0.2543016056, -0.02404285972]
}]

```

4 Приложение 2

Матричный метод решения одномерного стационарного уравнения
Шрёдингера

> restart;

> N:=3;

$$N := 3$$

> with(orthopoly);

$$[G, H, L, P, T, U]$$

> psi:=(n,x)->(1/Pi)^(1/4)/sqrt(2^n*n!)*exp(-x^2/2)*H(n,x);

$$\psi := (n, x) \rightarrow \frac{\left(\frac{1}{\pi}\right)^{(1/4)} e^{(-1/2 x^2)} H(n, x)}{\sqrt{2^n n!}}$$

> integ:=(l,m,s)->int(psi(l,xi)*xi^s*psi(m,xi),

> xi=-infinity..infinity);

$$integ := (l, m, s) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \psi(l, \xi) \xi^s \psi(m, \xi) d\xi$$

> V:=(i,l,n,m,s)->A*a^s*b^2*integ(i,n,s)*integ(l,m,2);

$$V := (i, l, n, m, s) \rightarrow A a^s b^2 integ(i, n, s) integ(l, m, 2)$$

> Phi:=(x,y,k)->sum(sum(C[k,p*N+q+1]*psi(p,x)*psi(q,y),

> q=0..N-1),p=0..N-1);

$$\Phi := (x, y, k) \rightarrow \sum_{p=0}^{N-1} \left(\sum_{q=0}^{N-1} C_{k,pN+q+1} \psi(p, x) \psi(q, y) \right)$$

> with(linalg):

> s:=2;

$$s := 2$$

> h:=1; m1:=1; m2:=1; omega1:=1; omega2:=1;

$$h := 1$$

$$m1 := 1$$

$$m2 := 1$$

```

                                 $\omega_1 := 1$ 
                                 $\omega_2 := 1$ 
> a:=sqrt(h/(m1*omega1));
                                a := 1
> b:=sqrt(h/(m2*omega2));
                                b := 1
> Gam:=matrix(N^2,N^2);
                                Gam := array(1..9, 1..9, [])
> Nabor:=array(1..N^2);
                                Nabor := array(1..9, [])
> for i from 1 to N^2 do Nabor[i]:=[] od:
> A:=0.1;#for A from 0 by 0.1 to 0.1 do
> for i from 0 to N-1 do
> for l from 0 to N-1 do
> for n from 0 to N-1 do
> for m from 0 to N-1 do
> Gam[i*N+l+1,n*N+m+1]:=V(i,l,n,m,s);
> if (i=n) and (l=m) then
> Gam[i*N+l+1,n*N+m+1]:=Gam[i*N+l+1,n*N+m+1]+
> h*omega1*(n+1/2)+h*omega2*(m+1/2) fi; od;
> od;
> od;
> od;
> vecs:='vecs':
> eval(Gam);

```

$A := 0.1$

```
[1.025000000, 0., 0.02500000000  $\sqrt{2}$ , 0., 0., 0.,  
0.02500000000  $\sqrt{2}$ , 0., 0.05000000000]  
[0., 2.075000000, 0., 0., 0., 0., 0., 0.07500000000  $\sqrt{2}$ , 0.]  
[0.02500000000  $\sqrt{2}$ , 0., 3.125000000, 0., 0., 0., 0.05000000000  
, 0., 0.1250000000  $\sqrt{2}$ ]  
[0., 0., 0., 2.075000000, 0., 0.07500000000  $\sqrt{2}$ , 0., 0., 0.]  
[0., 0., 0., 0., 3.225000000, 0., 0., 0., 0.]  
[0., 0., 0., 0.07500000000  $\sqrt{2}$ , 0., 4.375000000, 0., 0., 0.]  
[0.02500000000  $\sqrt{2}$ , 0., 0.05000000000, 0., 0., 0., 3.125000000  
, 0., 0.1250000000  $\sqrt{2}$ ]  
[0., 0.07500000000  $\sqrt{2}$ , 0., 0., 0., 0., 0., 4.375000000, 0.]  
[0.05000000000, 0., 0.1250000000  $\sqrt{2}$ , 0., 0., 0.,  
0.1250000000  $\sqrt{2}$ , 0., 5.625000000]
```

> rez:=evalf(Eigenvals(Gam,vecs));

```
rez := [1.023411004, 2.070119054, 2.070119054, 3.074999998,  
3.150690405, 3.225000001, 4.379880947, 4.379880947,  
5.650898586]
```

> C:=transpose(vecs);

```

C :=
[0.9997088750, 0., -0.01563361901, 0., 0., 0., -0.01563361911
, 0., -0.009661472312]
[0., 0., 0., -0.9989428502, 0., 0.04596935459, 0., 0., 0.]
[0., -0.9989428502, 0., 0., 0., 0., 0.04596935459, 0.]
[0.965756850 10-9, -0., 0.7071068145, -0., -0., -0.,
-0.7071067474, -0., -0.4682273051 10-8]
[0.02102251439, -0., 0.7033392306, -0., -0., -0., 0.7033392992
, -0., -0.1009247623]
[0, 0, 0, 0, 1, 0, 0, 0, 0]
[0., 0.04596935459, 0., 0., 0., 0., 0., 0.9989428502, 0.]
[0., 0., 0., 0.04596935459, 0., 0.9989428502, 0., 0., 0.]
[-0.01184136872, 0., -0.07120018824, 0., 0., 0.,
-0.07120018853, 0., -0.9948471481]
> for k from 1 to 9 do plot3d(Phi(x,y,k),
> x=-7..7, y=-7..7, title=cat("k=", convert(k,string)," E=",
> convert(rez[k],string), " A=", convert(A,string)), axes=BOXED,
> style=PATCHCONTOUR,
> grid=[100,100], contours=20) od;

```