

УДК 539.194.01

ГАМИЛЬТониАН ДЛя ЭЛЕКТРОННых СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ
ПРИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХЛ.А. Грибов¹, Н.И. Прокофьева²¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, e-mail: l_gribov@mail.ru²Московский государственный строительный университет

Статья поступила 22 июня 2011 г.

С доработки — 27 ноября 2011 г.

Показано, какой вид должно иметь уравнение Шредингера для состояний электронов при квантовом описании химических превращений на основании мигрирующего волнового пакета.

Ключевые слова: квантовая химия, химические превращения, гамильтониан для состояний электронов.

Как известно, в атомах возможно только одно долгоживущее стационарное состояние. В отличие от атомов, в молекулах при одном и том же атомном составе может быть громадное число таких состояний, которые относят к разным изомерным формам. Например, устойчивая система C₆H₆ существует не только в форме бензола, но и призмана, бициклопропенила и др. — более сотни.

Ясно, что соответствующие волновые функции хотя и должны удовлетворять общему, отвечающему брутто-формуле уравнению Шредингера, но и иметь ярко выраженные максимумы в областях, геометрически соответствующих каждому из изомеров. Получаются области преимущественной локализации функций. В квантовой механике такая локализация учитывается введением "потенциальной ямы". Химическое превращение структур тогда можно трактовать как переход из одной ямы в другую в результате резонансного взаимодействия пары (в простейшем случае) уровней энергии комбинирующих подсистем. Преобразование структур связывается с движением волнового пакета в форме (см. [1]):

$$\Psi(t) = \Psi^{(1)} \cos \omega t \pm i\Psi^{(2)} \sin \omega t.$$

Здесь $\Psi^{(1)}$ и $\Psi^{(2)}$ — функции состояний, при которых наблюдаются формы 1 и 2.

Ограничимся случаем пары ям, хотя все сказанное ниже можно распространить на любое их число. Конечно, при этом структура волнового пакета усложнится.

Изомерные формы отвечают разным решениям ($E^{(1)}$ и $\Psi^{(1)}$, $E^{(2)}$ и $\Psi^{(2)}$) одного и того же уравнения с оператором

$$\hat{H}_{\text{я}} = \hat{T}_{\text{я}} + V_{\text{э}} + V_{\text{я}} + \hat{T}_{\text{я}}. \quad (1)$$

Слагаемые $V_{\text{э}}$ и др. содержат только кулоновские взаимодействия.

Хорошо известно, что функция в виде волнового пакета существует и для стационарного уравнения Шредингера, если имеется вырождение по симметрии или случайное вырождение. Последнее характерно для сложных молекул.

Для двойного вырождения имеем для одного значения E различные функции $\Psi^{(1)}$ и $\Psi^{(2)}$. Тогда

$$\hat{H}_{\text{я}}(\Psi^{(1)} \cos \omega t \pm i\Psi^{(2)} \sin \omega t) = E(\Psi^{(1)} \cos \omega t \pm i\Psi^{(2)} \sin \omega t).$$

Равенство это выполняется при любых значениях ω . Функция $\Psi(t)$ нормирована к 1, если нормированы функции $\Psi^{(1)}$ и $\Psi^{(2)}$.

Легко видеть, что сформированный с помощью функций в виде волнового пакета матричный элемент $\langle H \rangle = E$. Это значит, что миграция максимума волнового пакета от состояния с функцией $\Psi^{(1)}$ к состоянию с функцией $\Psi^{(2)}$ не сопровождается изменением энергии. Поэтому соответствующий переход и называют часто безызлучательным. Здесь и ниже считаем, что функции $\Psi^{(1)}$ и $\Psi^{(2)}$, как это обычно и бывает в квантовой химии, действительны.

Вернемся теперь к проблеме двух ям. Пусть обычными методами решены задачи для каждой из изомерных форм по отдельности. Имеем равенства

$$\hat{H}^{(1)}\varphi^{(1)} = E^{(1)}\varphi^{(1)} \quad \text{и} \quad \hat{H}^{(2)}\varphi^{(2)} = E^{(2)}\varphi^{(2)}.$$

Здесь $\hat{H}^{(1)}$ и $\hat{H}^{(2)}$ — электронно-ядерные гамильтонианы, описывающие состояния каждой из изомерных форм.

Практика показывает, что найденные по отдельности для таких форм значения уровней энергии и волновые функции позволяют вычислить наблюдаемые характеристики, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментом. Это дает основание утверждать, что действие общего оператора $\hat{H}_{\text{эя}}$ на общие же функции $\Psi^{(1)}$ и $\Psi^{(2)}$ с приемлемой точностью равно действию операторов $\hat{H}^{(1)}$ и $\hat{H}^{(2)}$ на локализованные в ямах функции $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ (также электронно-ядерные).

Решение уравнения (1) тогда с хорошей степенью точности можно представить в форме ЛК функций изомерных структур. При переходе к матричному представлению получим матрицу с отличными от нуля недиагональными матричными элементами h_{12} . Чтобы их конкретизировать, воспользуемся хорошо известным приближением Малликена

$$h_{12} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2)S_{12}.$$

Теперь учтем, что если существует такая пара уровней, когда $E^{(1)} \approx E^{(2)} \approx E$ (квазивырождение), то возникнет резонанс состояний и появится мигрирующий волновой пакет с частотой $\omega \sim S_{12}$. Здесь $S_{12} \neq 0$ — интеграл перекрывания функций $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ (напомним, что они электронно-ядерные) для пары резонирующих состояний, отвечающих разным изомерным формам. Поскольку функции $\varphi^{(1)}$ и $\varphi^{(2)}$ перекрываются мало из-за их локализации, то для диагонального матричного элемента $\langle H_{\text{эя}} \rangle$ получим $\langle H_{\text{эя}} \rangle = E$, следовательно, можно при резонансе ввести волновой пакет, мигрирующий без изменения энергии от первой изомерной структуры до второй, если в начальный момент система находилась в первом изомерном состоянии.

Конкретизируем теперь операторы $\hat{H}^{(1)}$ и $\hat{H}^{(2)}$, следуя работам [2—8]. В этих работах предлагалось с самого начала исходить из того экспериментального факта, что хотя ядра в квантовых состояниях и "размазаны", но это "размазывание" не столь уж велико. Это позволяет считать, что ядра находятся в состоянии динамического равновесия. На этом основании локализуя положения ядер потенциал $W_{\text{эя}}$ можно принять отвечающим упругим взаимодействиям между ядрами. Параметры $W_{\text{эя}}$ можно найти прямо из экспериментов по ИКС, СКР и структурным.

Тогда оператор (1) заменим операторами

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(1)} &= \hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + V_{\text{эя}} + \hat{T}_{\text{я}} + W_{\text{эя}}^{(1)}; \\ \hat{H}^{(2)} &= \hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + V_{\text{эя}} + \hat{T}_{\text{я}} + W_{\text{эя}}^{(2)}. \end{aligned} \quad (2)$$

Переменные электронов (r) и ядер (R) в них не разделяются, однако матричные элементы $\langle H^{(1)} \rangle$ и $\langle H^{(2)} \rangle$ можно получить в форме сумм:

$$E_{\text{эя}}^{(1)} = E_{\text{э}}^{(1)} + E_{\text{я}}^{(1)},$$

(аналогично для $E_{\text{эя}}^{(2)}$), если принять волновую функцию в виде

$$\varphi^{(1)} = \varphi_{\text{э}}^{(1)}\varphi_{\text{я}}^{(1)},$$

причем $\varphi_{\text{я}}^{(1)}$ есть собственная функция оператора

$$H_{\text{я}}^{(1)} = \hat{T}_{\text{я}} + W_{\text{яя}}^{(1)}.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \langle H^{(1)} \rangle &= \iint \varphi_{\text{э}}^{(1)} \varphi_{\text{я}}^{(1)} (\hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + V_{\text{эя}} + \hat{T}_{\text{я}} + W_{\text{яя}}^{(1)}) \varphi_{\text{э}}^{(1)} \varphi_{\text{я}}^{(1)} dr dR = \\ &= \int \varphi_{\text{э}}^{(1)} (\hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + \int V_{\text{эя}} \varphi_{\text{я}}^{(1)2} dR) \varphi_{\text{э}}^{(1)} dr + \int \varphi_{\text{я}}^{(1)} (\hat{T}_{\text{я}} + W_{\text{яя}}^{(1)}) \varphi_{\text{я}}^{(1)} dR. \end{aligned}$$

Отсюда и получаем, что

$$\langle H^{(1)} \rangle = E_{\text{э}}^{(1)} + E_{\text{я}}^{(1)},$$

если $\varphi_{\text{э}}^{(1)}$ есть собственная функция оператора

$$\hat{H}_{\text{э}}^{(1)} = \hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + \int V_{\text{эя}} \varphi_{\text{я}}^{(1)2} dR. \quad (3)$$

Аналогично для $\hat{H}_{\text{э}}^{(2)}$. В операторе (3) все слагаемые зависят только от координат электронов. Сохраняется, однако, дискретная зависимость интеграла в (3) от геометрической структуры изомера и квантованности колебательных состояний. Выражение (3) переходит в обычное (для задачи о состояниях электронов в поле неподвижных ядер), если ограничить "размазанность" ядер, резко увеличивая кривизну потенциала $W_{\text{яя}}$ в области его минимума. Видно, что следствием этого должно быть неправдоподобное увеличение частот колебаний. Это и приводит к необходимости при традиционном подходе решать задачи о состояниях электронов и ядер отдельно, фактически не связывая одно с другим. В природе же все должно быть согласовано.

Общее уравнение с оператором

$$\hat{H}_{\text{эя}} = \hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + \int V_{\text{эя}} \varphi_{\text{я}}^2 dR + \hat{T}_{\text{я}} + W_{\text{яя}}$$

получается в разделяющихся переменных.

При химической реакции (резонансный безызлучательный переход), когда электроны "следуют за ядрами", естественно считать, что

$$\varphi_{\text{я}}^2(t) = \varphi_{\text{я}}^{(1)2} \cos^2 \omega t + \varphi_{\text{я}}^{(2)2} \sin^2 \omega t.$$

Тогда для $\hat{H}_{\text{э}}$ получим

$$\hat{H}_{\text{э}} = \hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + \cos^2 \omega t \int V_{\text{эя}} \varphi_{\text{я}}^{(1)2} dR + \sin^2 \omega t \int V_{\text{эя}} \varphi_{\text{я}}^{(2)2} dR. \quad (4)$$

Для состояния, в какой-то степени аналогичного традиционному переходному, следует принять

$$\cos^2 \omega t = \sin^2 \omega t = \frac{1}{2}.$$

Тогда

$$\hat{H}_{\text{э}} = \hat{T}_{\text{э}} + V_{\text{ээ}} + \frac{1}{2} \int V_{\text{эя}} \varphi_{\text{я}}^{(1)2} dR + \frac{1}{2} \int V_{\text{эя}} \varphi_{\text{я}}^{(2)2} dR. \quad (5)$$

Этот оператор отвечает такому состоянию, когда электроны испытывают равные притяжения как со стороны ядер, расположенных согласно геометрии первого изомера, так и второго. Функции $\varphi_{\text{я}}^{(1)}$ и $\varphi_{\text{я}}^{(2)}$ должны выбираться так, чтобы выполнялось соотношение

$$E_{\text{э}}^{(1)} + E_{\text{э}}^{(1)} \approx E_{\text{э}}^{(2)} + E_{\text{э}}^{(2)},$$

что и приводит к резонансу и появлению волнового пакета.

Напомним, что при любой реакции центры масс изомерных форм должны совпадать, а S_{12} должен быть максимальным. Тогда при миграции волнового пакета одна изомерная форма будет появляться на месте исходной, а последняя постепенно будет исчезать. Такая картина вполне соответствует квантовому подходу в отличие от обычной модели переходного комплекса, связанного с седловой точкой на ППЭ. Последнее соответствует классике и должно зависеть от начальных условий, что в самом подходе не учитывается. Соответствующий переходному состоянию гамильтониан (5) отвечает среднему положению максимума пакета мигрирующего состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006.
2. Грибов Л.А. // Журн. приклад. спектроскоп. – 2010. – 77, № 1. – С. 5.
3. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 5. – С. 430.
4. Грибов Л.А. Элементы квантовой теории строения и свойств молекул. – М.: Издательский Дом "Интеллект", 2010.
5. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. // Журн. структур. химии. – 2011. – 52, № 5. – С. 871.
6. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. // Журн. структур. химии. – 2011. – 52, № 5. – С. 1019.
7. Новосадов Б.К. Методы решения уравнений квантовой химии. Основы теории молекулярных орбиталей. – М.: Наука, 1988.
8. Новосадов Б.К. Методы математической физики молекулярных систем. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2010.