

# Адиабатическое приближение, потенциальные поверхности молекулярных систем, неадиабатические переходы

The general theory of quantum mechanics is now almost complete, the imperfections that still remain being in connection with the exact fitting in of the theory with relativity ideas. These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions.... The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and *the whole of chemistry* are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble....

**P.A.M. Dirac *Proc. Roy. Soc.(London)*, 123, 714 (1929)**

# УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

$$\hat{H}\Psi = \mathcal{E}\Psi, \quad \Psi = \Psi(r_1, \sigma_1 \dots r_{N_e}, \sigma_{N_e}; R_1, i_\alpha \dots R_N, i_N)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{coul} + \hat{V}_{rel,el} + \hat{V}_{sfs}$$

$$\hat{V}_{coul} = \sum_{\beta < \gamma}^N \frac{Z_\gamma Z_\beta e^2}{R_{\beta\gamma}} + \sum_{j < k}^{N_e} \frac{e^2}{r_{jk}} - \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{\beta=1}^N \frac{Z_\beta e^2}{r_{j\beta}}, \quad |\bar{V}_{rel,el} / \bar{V}_{coul}| \sim (\bar{v}_e / c)^2 \sim (\bar{Z}\alpha)^2$$

В химии широко используются такие понятия, как геометрическая структура молекулы, ее колебания и вращения, не говоря уже о поверхности потенциальной энергии ядер, на которой протекает химическая реакция. Особенностью этих понятий является то, что им соответствуют атомы, входящие в молекулы как некие бесструктурные частицы.

Почему же, при обсуждении молекулярной структуры и химических превращений, удастся обойтись без упоминания об электронах, явно присутствующих в молекулярном уравнении Шредингера?

# АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ФИЗИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

$$m_e / M_{\text{ядра}} \sim 10^{-4} \ll 1$$



Электроны успевают совершить много оборотов по своим орбитам прежде чем ядра заметно сдвинутся



Адиабатическое приближение (приближение Борна-Оппенгеймера)



Движение ядер обычно происходит в поле одного потенциала



Имеется бесконечно много потенциалов



Возможно движение ядер одновременно в поле нескольких потенциалов вследствие неадиабатических переходов

А как все это получается из молекулярного уравнения Шредингера ?

# АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБИЖЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА

Полный базисный набор из собственных функций электронного гамильтониана при фиксированных конфигурациях ядер

$$\hat{H}_e \Phi_{pe}(\mathbf{r}_1, \sigma_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \mathbf{q}) = U_p(\mathbf{q}) \Phi_{pe}(\mathbf{r}_1, \sigma_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \mathbf{q})$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{coul}; \quad \mathbf{q} = R_1, \dots, R_N$$

Представление полной электронно-ядерной волновой функции в виде разложения по собственным функциям электронного гамильтониана

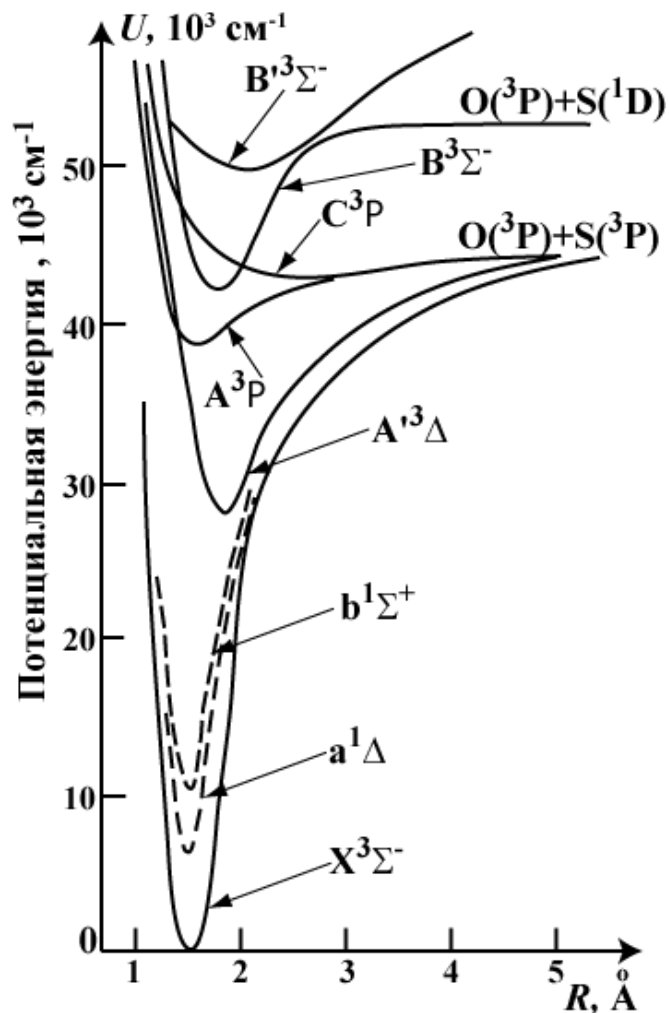
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \mathbf{q}) = \sum_p \varphi_{pn}(\mathbf{q}) \Phi_{pe}(\mathbf{r}_1, \sigma_1 \dots \mathbf{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \mathbf{q})$$

Система связанных уравнений, описывающих движение ядер

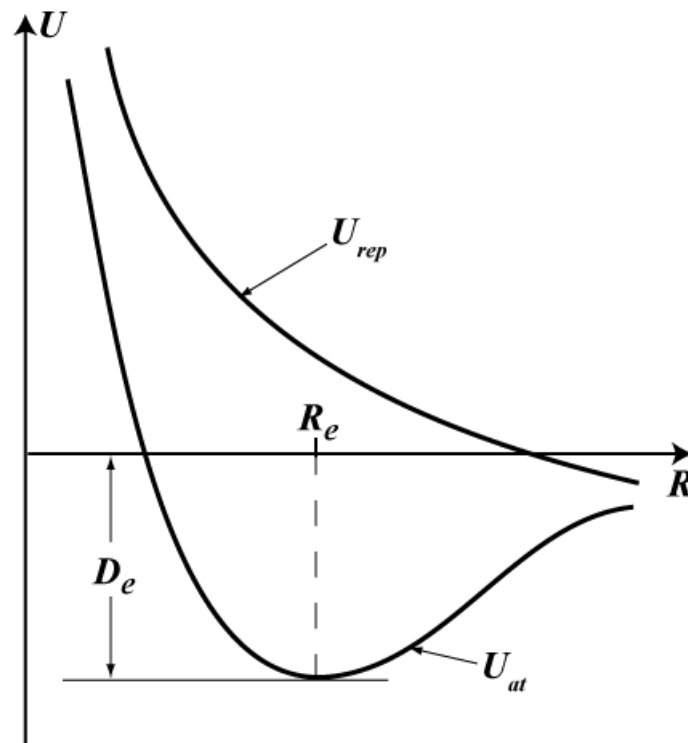
$$\left\{ \hat{T}_n + U_p(\mathbf{q}) - \mathcal{E} \right\} \varphi_{pn}(\mathbf{q}) = \sum_{p'} C_{pp'}(\mathbf{q}) \varphi_{p'n}(\mathbf{q}); \quad |C_{pp'}(\mathbf{q}) \varphi_{p'n}(\mathbf{q})| \sim \mathcal{E}_{el} \left( \frac{m_e}{\mu} \right)^{3/4} |\varphi_{p'n}(\mathbf{q})|$$

Неадиабатической связью можно пренебречь и описывать движение ядер в поле отдельных потенциальных поверхностей, если нет областей конфигурационного пространства, где различные потенциальные поверхности сильно сближаются

# ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ



Экспериментальные притягивающие  
потенциальные  
кривые молекулы SO



Малые межъядерные расстояния  $R$ :

$$U(R) \approx A \exp(-\alpha R)$$

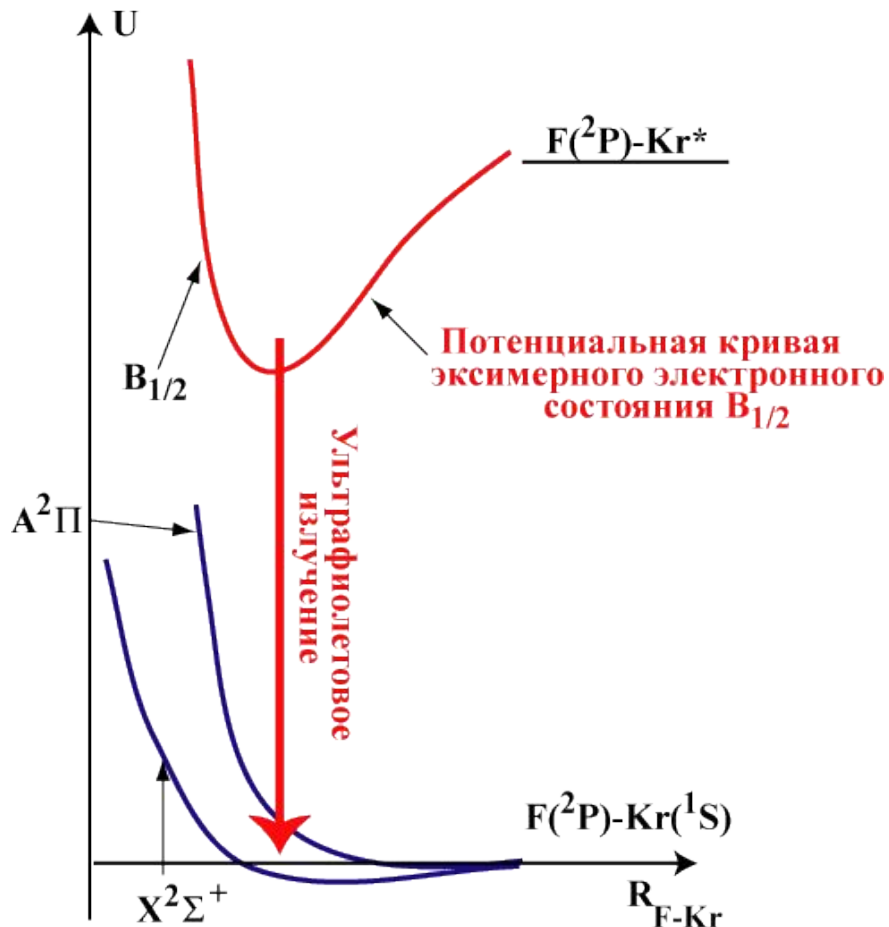
Большие межъядерные расстояния  $R$ :

$$U(R) \approx -CR^{-6}$$

# КАК ВЗАИМОДЕЙСТВУЕТ АТОМ F С АТОМОМ Kr?

Они отталкиваются, т.к. Kr благородный газ.

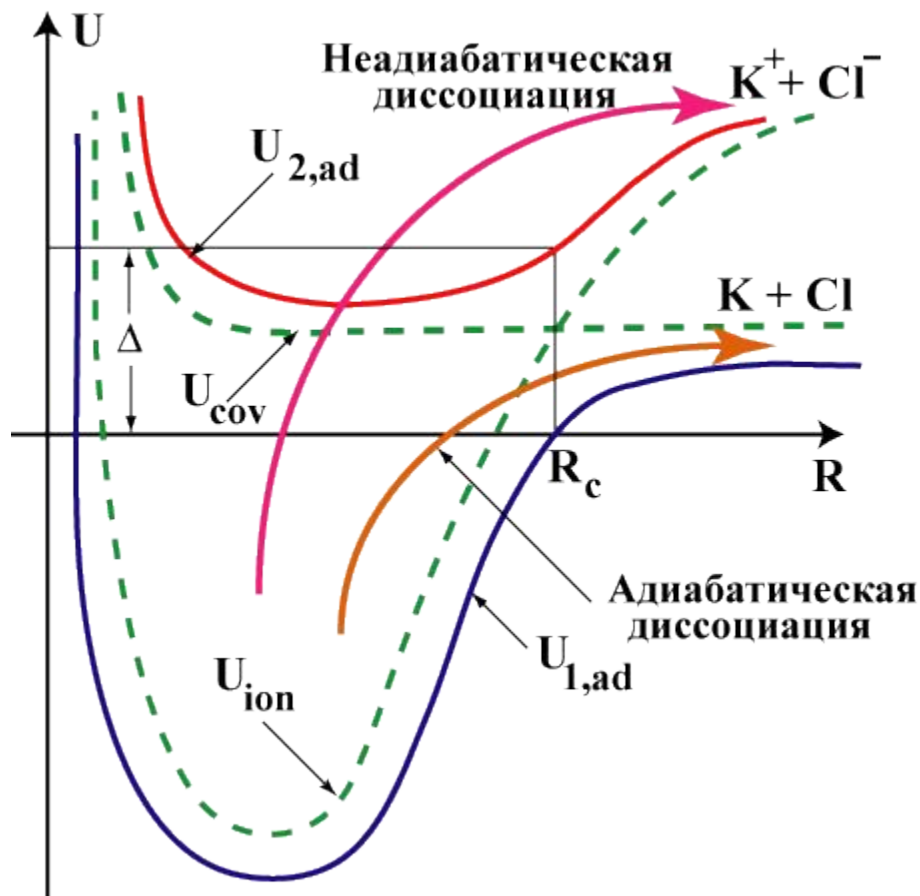
Ответ неправильный, т.к. вопрос провокационный и надо дополнительно спросить: в каком электронном состоянии находится пара взаимодействующих атомов?



В возбужденном электронном состоянии  $B_{1/2}$  пары атомов Kr-F имеет место сильная химическая связь с энергией связи  $D_e = 122$  ккал/моль

Определяющий вероятность излучения (нестационарного процесса) дипольный момент перехода определяется адиабатическими электронными волновыми функциями

# ДИССОЦИАЦИЯ KCl НА $K^+$ И $Cl^-$ - НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

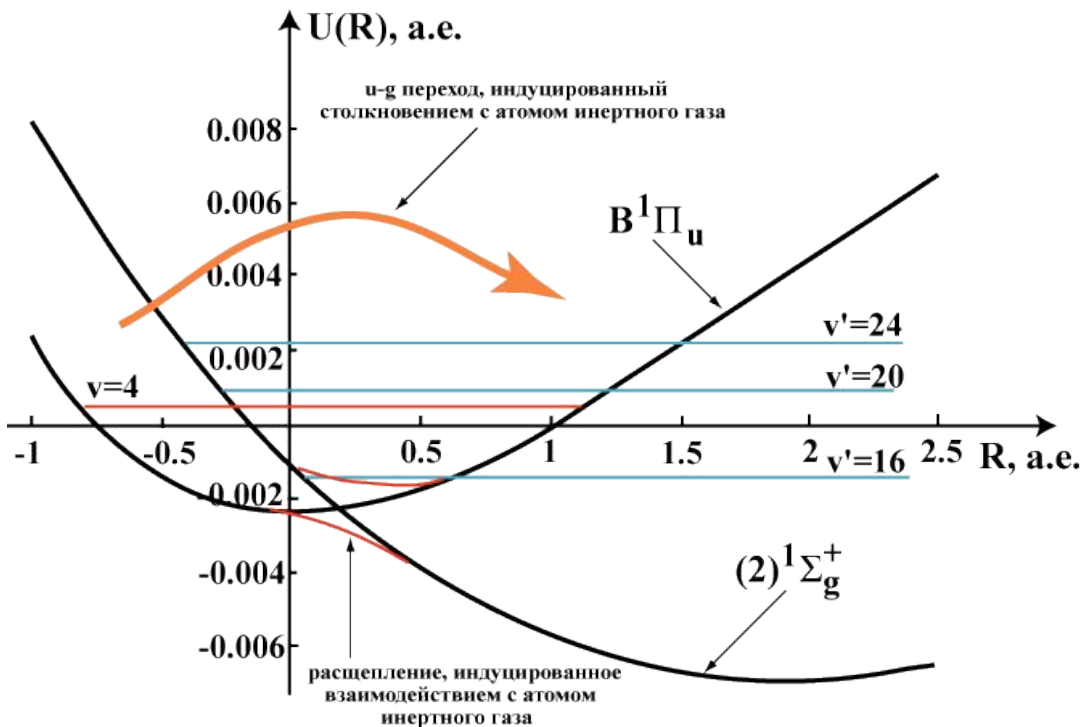


Вероятности адиабатической и неадиабатической диссоциации (нестационарных процессов), предсказываемые теорией неадиабатических переходов определяются расщеплением адиабатических термов  $\Delta$ , которое поставляется квантовой химией.

Для системы K-Cl расщепление  $\Delta$  очень мало ( $\sim 10^{-6}$  ЭВ), что приводит к ничтожно малой вероятности адиабатической диссоциации.

Качественная картина потенциальных кривые молекулы KCl

# ТУШЕНИЕ ИЗЛУЧАЮЩЕГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТОЯНИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ



Расщепление индуцируется взаимодействием  $Na_2$  с атомом инертного газа

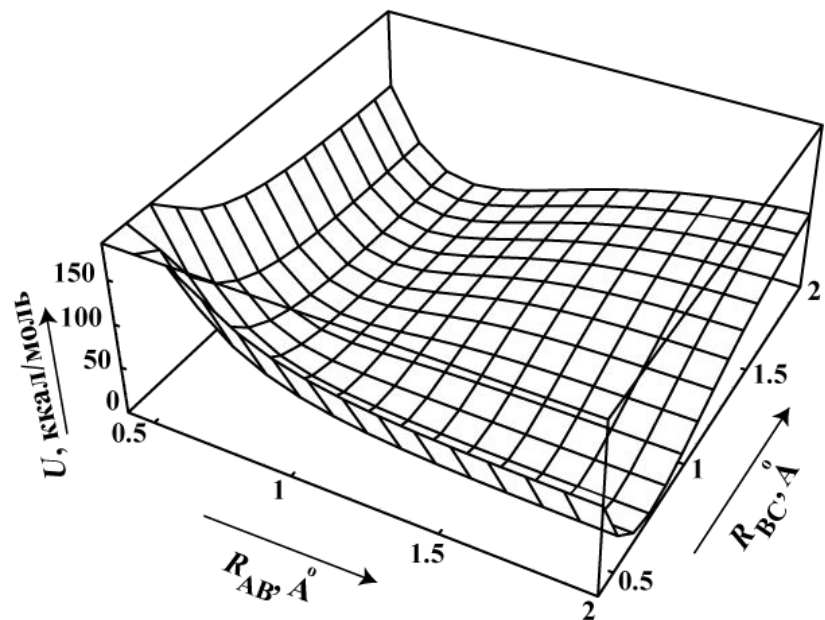
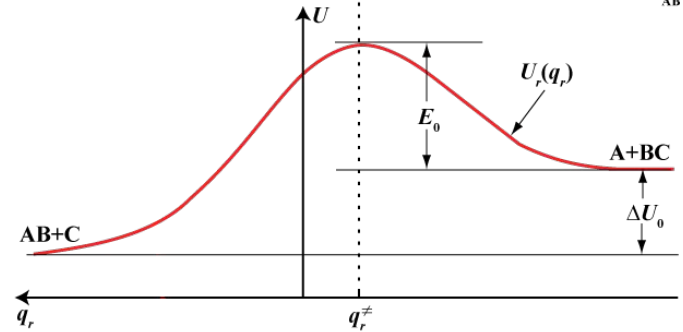
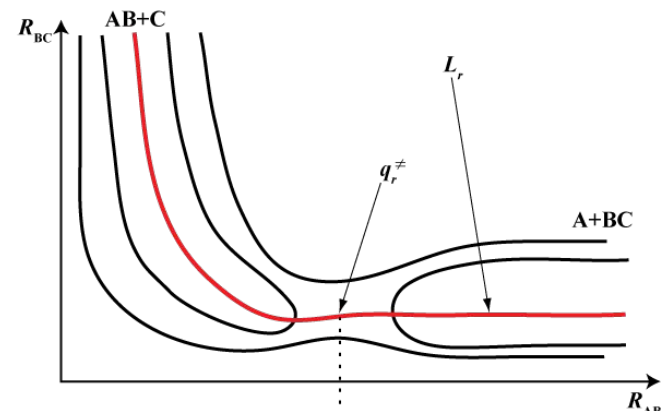
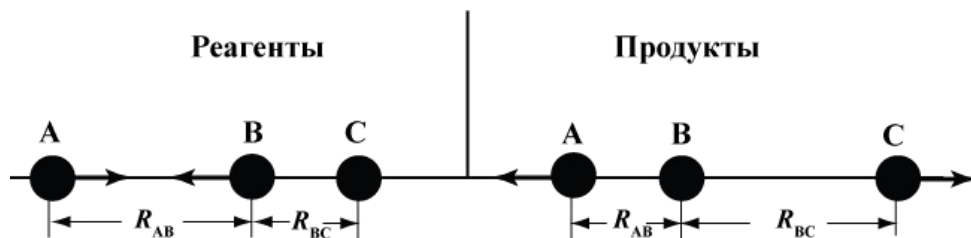
Скорость тушения (нестационарного процесса) рассчитывается в рамках теории неадиабатических переходов

Потенциальные кривые возбужденных электронных состояний молекулы  $Na_2$



# ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ, НА КОТОРЫХ ПРОТЕКАЮТ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Коллинеарная реакция  $A+BC \rightarrow AB+C$



Потенциальная поверхность  
коллинеарной реакции  
 $D+H_2 \rightarrow DH+H$

$L_r$  - путь реакции  
 $q_r$  - координата реакции  
 $U_r(q_r)$  - профиль пути реакции  
 $E_0$  - высота потенциального барьера,  
 разделяющего реагенты и продукты

# КАК ВОЗНИКАЕТ ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР ?

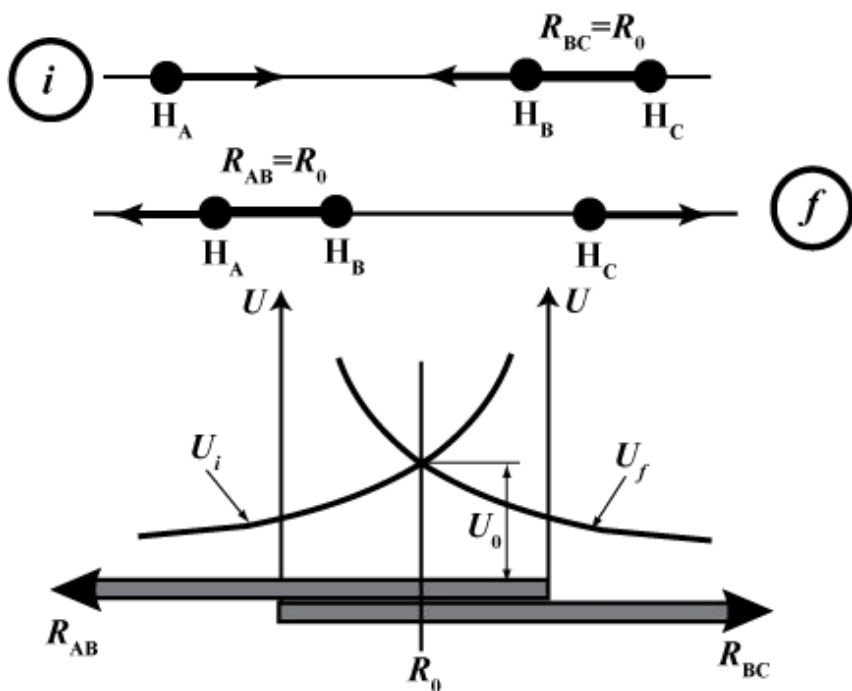
Проблема классической химии – почему энергия активации существенно меньше энергий связи атомов в молекуле

$$\Phi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \mathbf{r}_3, \sigma_3; R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = N_i \hat{A} \phi_A(\mathbf{r}_1, \sigma_1) \Phi_{BC}(\mathbf{r}_2, \sigma_2, \mathbf{r}_3, \sigma_3; R_{BC})$$

$$U_i(R_{AB}) = \langle \Phi_i | \hat{H}_e | \Phi_i \rangle;$$

$$\Phi_f(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, \mathbf{r}_3, \sigma_3; R_{AB}, R_{BC}, R_{AC}) = N_f \hat{A}^{-1} \Phi_{AB}(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2; R_{AB}) \phi_C(\mathbf{r}_3, \sigma_3)$$

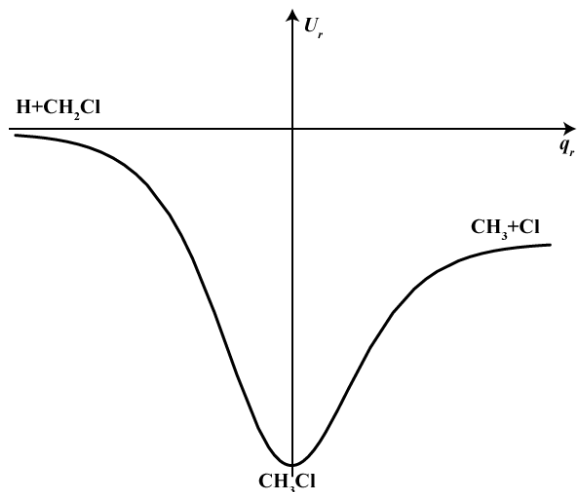
$$U_f(R_{BC}) = \langle \Phi_f | \hat{H}_e | \Phi_f \rangle$$



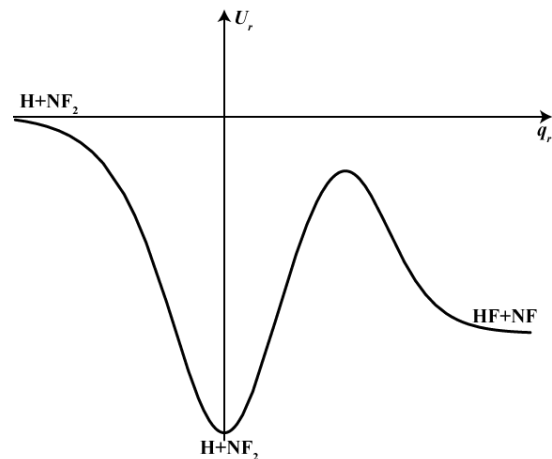
«Угол» превращается в квазипересечение в результате учета связи между состояниями  $\Phi_i$  и  $\Phi_f$ .

**Формирование потенциального барьера чисто квантовый эффект** – в процессе сближения реагентов происходит симбатное разрыхление старой связи и формирование новой.

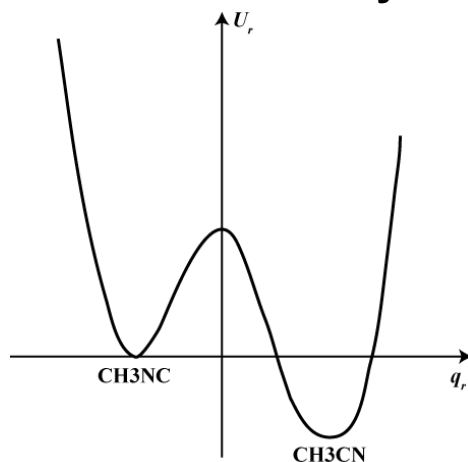
# ПРОФИЛИ ПУТИ АДИАБАТИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ



Реакция между двумя радикалами с образованием двух радикалов

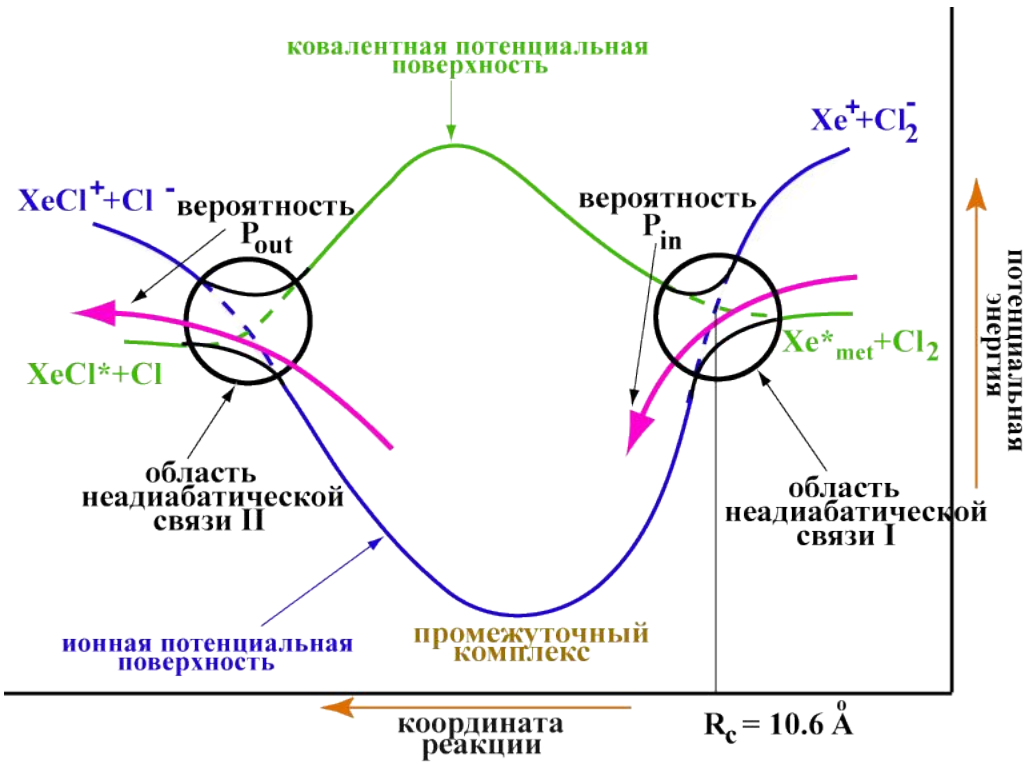


Реакция между двумя радикалами с образованием радикала и молекулы с замкнутой электронной оболочкой



Реакция изомеризации

# НЕАДИАБАТИЧЕСКАЯ ГАРПУННАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ



Скорость образования эксимера определяется неадиабатическими переходами между ионной и ковалентной потенциальными поверхностями