

УДК 539.194.01

**ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ ГАМИЛЬТониАН ДЛЯ МОЛЕКУЛ С ВНУТРЕННИМ  
ВРАЩЕНИЕМ****Л.А. Грибов<sup>1</sup>, Н.И. Прокофьева<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, e-mail: l\_gribov@mail.ru<sup>2</sup>Московский государственный строительный университет

Статья поступила 21 марта 2011 г.

Предложен метод решения задачи об электронно-ядерных состояниях молекул при наличии внутреннего вращения и возникающей в результате этого "размазанности" положений ядер. Показано, как может быть задан гамильтониан для описания электронных движений с учетом такой "размазанности" и общий электронно-ядерный гамильтониан.

**Ключевые слова:** квантовая теория молекул, внутренние вращения, электронно-ядерный гамильтониан.

**ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ**

В многоатомных молекулах внутреннее вращение является весьма распространенным видом движения, при котором атомы перемещаются на большие расстояния. В этом случае при описании ядерных движений уже нельзя пользоваться моделью с одной потенциальной ямой и ограничиваться нормальными координатами. Надо вводить такие координаты, изменения которых приводят точно только к встречному повороту вокруг общей связи выделенных структурных группировок А и В как целых. В общем случае такие координаты внутреннего вращения (обозначим их  $\chi$ ) имеют вид линейных комбинаций изменений двугранных углов, ребра которых содержат общую ось вращения, а стороны (плоскости) — векторы химических связей каждой из группировок.

При корректном введении координат  $\chi$ , характеризующие другие возможные внутренние движения в молекулах (колебания), нормальные координаты отделяются. Это позволяет разделить переменные в общих уравнениях движения ядер и записать в общем гамильтониане для движений ядер отдельные слагаемые для задач о колебаниях и внутренних вращениях при дополнительном условии, что моменты инерции  $I_A$  и  $I_B$  группировок А и В относительно оси вращения слабо зависят от внутренних естественных координат: изменений длин связей и валентных углов. При малых колебаниях это условие выполняется. Вся проблема внутренних вращений довольно подробно рассмотрена в [1, 2]. Заметим здесь, что влияние на  $I_A$  и  $I_B$  колебаний ядер можно учесть, проводя усреднения  $I_A$  и  $I_B$  по волновым функциям колебаний.

Внутренние вращения квантованы и соответствующие собственные функции сильно "размазаны". Нельзя поэтому приписать поворачивающейся группировке какое-то фиксированное положение, как это делается при описании колебаний, когда решение квантовой задачи проводится в области дна "ямы", или при оптимизированной геометрии. Неопределенность положений принимающих участие во внутренних вращениях атомов приводит и к неопределенности постановки задачи о состояниях электронов.

Выход из затруднения возможен, если с самого начала учитывать квантовую "размазанность" ядер и определять положения ядер не отвечающими классической физике координатами

точек, а соответствующими волновыми функциями. Последние однозначно связаны с параметрами априорно задаваемой потенциальной функции, которая может иметь вид произвольной ямы с одним или несколькими минимумами или вообще не иметь минимума. Как раз такая ситуация и возникает при внутреннем вращении. Такой, отличающийся от традиционного, подход к решению электронно-ядерных задач предложен в работах [ 3—6 ].

В данной статье идеи [ 3—6 ] распространяются на случай внутреннего вращения.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим сначала упрощенный случай, когда относительные движения атомов связаны только с внутренним вращением.

Примем, что в молекуле имеется группировка атомов А (группа  $\text{CH}_3$ , например), соединенная с остальной частью молекулы В одиночной связью, которая и является осью вращения. При изменении соответствующей координаты как целые движутся по окружностям только совокупности атомов, лежащие на концах химических связей, исходящих от концевых атомов на оси вращения: в  $\text{CH}_3$  группе атомы Н.

В приближении малой зависимости соответствующих моментов инерции  $I_A$  и  $I_B$  от колебательных естественных координат и в том частном случае, когда центры масс во вращающихся группах атомов А и В лежат на оси вращения, получим для гамильтониана

$$\hat{H}_{\text{вр}} = -\frac{\hbar^2}{2}(I_A^{-1} + I_B^{-1})\frac{\partial^2}{\partial\chi^2} + W_{\text{вр}},$$

где  $W_{\text{вр}}$  — потенциальная функция внутреннего вращения.

Функцию  $W_{\text{вр}}$  всегда можно найти "по точкам", совершая при изменении координаты  $\chi$  полный поворот группы А по отношению к группе В и вычисляя траектории движения атомов при вращении по формуле

$$\mathbf{R}_\chi = \mathbf{R}_0 + \int_0^\chi E \tilde{\mathbf{b}}(\chi)(I_A^{-1} + I_B^{-1})^{-1} d\chi.$$

Здесь  $\mathbf{R}_\chi$  и  $\mathbf{R}_0$  — матрицы-столбцы мгновенных и начальных радиус-векторов атомов в лабораторной системе координат;  $\tilde{\mathbf{b}}$  — матрица-строка в выражении для малых изменений координаты  $\chi$  при малых смещениях атомов;  $E$  — диагональная матрица обратных масс атомов. Для последовательностей точек обычным образом рассчитываются энергии функционала

$$W_{\text{вр}}(\chi) = E_{\text{эл}}(\chi) + V_{\text{я}}(\chi).$$

Следуя логике работ [ 3—5 ], запишем гамильтониан для электронов в поле "размазанных" при внутреннем вращении ядер в виде

$$\hat{H}_\text{э} = \hat{T}_\text{э} + V_{\text{эя}} + \int_0^{2\pi} \Psi_{\text{вр}}^2(\chi) V_{\text{эя}}(\chi) d\chi.$$

Для упрощения последующих рассуждений выделим в  $V_{\text{эя}}(\chi)$  слагаемое, описывающее действие всех движущихся ядер на электрон с индексом  $i$ :

$$V_{\text{эя}}^{(i)}(\chi) = \sum_k Z_k [ |r_i - \mathbf{R}_k(\chi)| ]^{-1}.$$

Здесь  $Z_k$  — заряды ядер атомов. Суммирование ведется по всем ядрам, участвующим во вращении.

Интеграл  $\int_0^{2\pi} \Psi_{\text{вр}}^2(\chi) V_{\text{эя}}^{(i)}(\chi) d\chi$  одномерен и приближенно равен:

$$\int_0^{2\pi} \Psi_{\text{вр}}^2(\chi) V_{\text{эя}}^{(i)}(\chi) d\chi = \sum_{n=1}^N \frac{2\pi}{N} \Psi_{\text{вр}}^2(\chi_n) V_{\text{эя}}^{(i)}(\chi_n),$$

$N$  — число точек на окружности. Это выражение равносильно потенциалу, создаваемому в мес-

те расположения  $i$ -го электрона размещенными на траекториях движения атомов точечными зарядами:

$$z_{kn} = \frac{2\pi}{N} [Z_k \Psi_{\text{вр}}^2(\chi_n)].$$

При этом такие заряды считаются неподвижными. Очевидно, что

$$\sum_n z_{kn} = Z_k.$$

Для многих электронов

$$V_{\text{эя}}(\chi) = \sum_i V_{\text{эя}}^i(\chi).$$

Получается задача, полностью аналогичная задаче об электронах в поле неподвижных ядер, но только теперь некоторые кулоновские центры имеют дробные заряды.

Задача, конечно, усложняется, но способ ее решения не меняется по сравнению с традиционным. Так как при вращении смещения атомов очень велики по сравнению с колебательными, то в хорошем приближении при решении задачи о состояниях электронов ядра, не принимающие участие во внутренних вращениях, можно по-прежнему считать неподвижными.

Вместо двигающихся при внутренних вращениях точек-ядер вводятся фиксированные распределенные вдоль замкнутых кривых заряды. Для того чтобы полностью сохранить всю схему ЛКАО, следует расширить эту ЛК, вводя "размазанные" АО.

Будем рассуждать следующим образом.

При внутреннем вращении каждый принимающий участие в этом вращении атом будет переносить свою АО. Естественно, поэтому, принять "размазанную" функцию в виде ЛК:

$$\Psi_{\text{э}}(r) = \sum_n c_n \Phi_{\text{э}}(\chi_n, r).$$

Здесь одна АО  $\Phi_{\text{э}}(\chi_n, r)$  отличается от другой поворотом и расположением  $n$ -й точки на траектории вращения. Потребуем, чтобы

$$\int \Psi_{\text{э}}^2(r) = 1.$$

Это можно сделать, если составить для всех  $\Phi_{\text{э}}(\chi_n, r)$  матрицу интегралов перекрывания, продиагонализировать ее и выбрать такой собственный вектор, который отвечает максимальному связыванию. Матрица интегралов перекрывания будет иметь вид циркулянта, и поэтому максимально связывающий собственный вектор будет иметь одинаковые элементы, равные  $1/\sqrt{N}$ .

В результате получим задачу о состояниях электронов в поле точечных зарядов и одном распределенном (близко расположенные положительные точечные заряды), решаемую в базисе обычных АО и "размазанной" АО. Все получающиеся при этом матричные элементы вычисляются обычными методами.

Прежде чем переходить к дальнейшему, заметим, что гамильтониан  $\hat{H}_{\text{вр}}$  усложняется, если центры масс групп А и В не лежат на оси вращения. Тогда соответствующий кинематический коэффициент  $\tau_{\text{вр}}$  становится зависящим от  $\chi$ , и появится прецессия оси вращения. Так как кинематический коэффициент  $\tau_{\text{вр}}$  и  $W_{\text{вр}}$  являются периодическими функциями координаты  $\chi$ , то их можно представить рядами Фурье, что позволяет решить далее квантовую задачу с  $\hat{H}_{\text{вр}}$ .

Следует еще иметь в виду, что поскольку соответствующее уравнение Шредингера одномерно, то его решения могут быть найдены и современными средствами численного интегрирования дифференциальных уравнений. Будем считать поэтому что собственные функции  $W_{\text{вр}}(\chi)$  всегда известны.

При малой зависимости  $I_A$  и  $I_B$  от координат изменений длин связей и валентных углов (вполне допустимое приближение) общий гамильтониан

$$\hat{H}_{\text{я}} = \hat{H}_{\text{кол}}(Q) + \hat{H}_{\text{вр}}(\chi).$$

При составлении  $\hat{H}_{\text{кол}}$  учитываются все естественные координаты, кроме вращения, и все атомы молекулы. Тогда

$$\Psi_{\text{я}} = \Psi_{\text{кол}}(Q)\Psi_{\text{вр}}(\chi).$$

Здесь символ  $Q$  относится к нормальным координатам.

Обратимся к общему потенциалу  $V_{\text{эя}}(Q, \chi, r)$ . При любых фиксированных значениях  $\chi$  и при малых колебаниях (изменениях координат  $Q$ ) вполне можно принять

$$V_{\text{эя}}(Q, \chi, r) = V_{\text{эя}}(0, \chi, r) + \left( \frac{\partial V_{\text{эя}}}{\partial Q} \right)_0 (\chi, r) Q.$$

Знак  $\Sigma$  по  $Q$  для упрощения не выписываем. Тогда при интегрировании  $V_{\text{эя}}$  по  $Q$  с учетом  $\Psi_{\text{я}} = \Psi_{\text{кол}}(Q)\Psi_{\text{вр}}(\chi)$  и при гармонических колебаниях сохранится только интеграл:

$$\int \Psi_{\text{вр}}^2(\chi) V_{\text{эя}}(0, \chi, r) d\chi.$$

Здесь символ  $r$  относится к координатам электронов. Тогда общий гамильтониан  $\hat{H}_{\text{эя}}$  с учетом [3—5] следует записать в форме

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{эя}}(Q, \chi, r) = & \hat{T}_{\text{э}}(r) + V_{\text{эя}}(r) + V_{\text{эя}}(0, 0, r) + \int \Psi_{\text{вр}}^2(l) V_{\text{эя}}(0, \chi, r) d\chi + \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V_{\text{эя}}}{\partial Q^2} \right)_0 \langle \nu | Q^2 | \nu \rangle + \hat{H}_{\text{вр}}(\chi) + \hat{H}_{\text{кол}}(Q). \end{aligned}$$

Символами  $l$  и  $\nu$  обозначены вращательные и колебательные квантовые числа. В выражении  $\hat{H}_{\text{эя}}$  в третьем и пятом слагаемых учитываются только атомы, не принимающие участие во вращениях. Переменные, как и в [3—5], разделяются, но слагаемое  $\hat{H}_{\text{э}}$  и, следовательно, уровни энергии электронов и волновые функции зависят от квантовых состояний ядер. Решение задачи для  $\hat{H}_{\text{эя}}(Q, \chi, r)$  позволяет построить базис для формирования общей энергетической матрицы.

## ВЫВОДЫ

Результаты работ [3—5] и данной показывают, что предложенный ранее подход к постановке квантовых задач в теории строения и свойств молекул является весьма общим и может быть применен в тех случаях, когда традиционный просто непригоден. Получаемые уровни энергии непрерывно зависят от параметров потенциалов, вводимых для описания состояний ядер. Это позволяет ставить и решать разнообразные обратные задачи и тем самым совмещать достоинства квантовых и полуэмпирических методов. Как известно, именно на этом пути удастся создать наиболее подходящие для практических целей вычислительные приемы, которые, по аналогии с макромиром, можно отнести к инженерным.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Михайлов И.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – 48, № 1. – С. 159.
2. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009.
3. Грибов Л.А. Элементы квантовой теории строения и свойств молекул. – Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2010.
4. Грибов Л.А. // Журнал прикл. спектроскоп. – 2010. – 77, № 1. – С. 5.
5. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. – 2010. – 51, № 5. – С. 841.
6. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – 52, № 5. – С. 1019.