

## Аннотация

Эта книга рассказывает о самом сокровенном в мире химии: о том, как понимать, объяснять и предсказывать химические процессы на фундаментальном (атомно-молекулярном) уровне. Начиная с самых базовых вопросов (по каким законам живут молекулярные системы), в процессе изучения мы перейдём к более сложным приближениям и моделям, которые используются современными физико-химиками в своих исследованиях. Эта книга представляет собой сборник must know методов, которые помогут понять как правильно поставить вопрос о моделировании химических явлений, и как найти метод решения поставленных проблем (или осознать, что за приемлемое время это сделать нельзя).

Мы рассмотрим виды молекулярных движений, квантово-химические методы (пост-Хатри-Фоковские методы и теорию функционала плотности), разберём во всех деталях модель жёсткого ротатора – гармонического осциллятора, являющуюся основанием большей части вычислительной термохимии, познакомимся с методами молекулярной динамики, вычислением термодинамических и кинетических параметров реакций, и конечно же поговорим о том, что же такое спектроскопия.

Книга рассчитана на студентов/аспирантов химических и физических факультетов, освоивших математический анализ, линейную алгебру и дифференциальные уравнения.

# Оглавление

<b>Введение</b>	<b>4</b>
Disclaimer . . . . .	4
<b>Используемые обозначения</b>	<b>6</b>
Список математических обозначений . . . . .	6
Аббревиатуры . . . . .	7
Термины . . . . .	8
Единицы измерения СИ . . . . .	8
<b>1 Термодинамика химических реакций</b>	<b>10</b>
1.1. С чем мы будем иметь дело? . . . . .	10
1.2. Термодинамические потенциалы как функции от числа частиц .	11
1.3. Константа равновесия . . . . .	13
1.3.1. Химическая переменная . . . . .	13
1.3.2. Химическое равновесие . . . . .	14
1.3.3. Расчёт константы равновесия в приближении Борна – Оппенгеймера . . . . .	16
1.4. Литература к главе . . . . .	20
<b>2 Теория активированного комплекса</b>	<b>21</b>
2.1. Химические реакции с точки зрения молекул . . . . .	21
2.2. Уравнение Эйринга-Поляни . . . . .	24
2.3. Литература к главе . . . . .	30
<b>3 Межмолекулярные взаимодействия</b>	<b>31</b>
3.1. Что такое межмолекулярные взаимодействия почему они важны?	31
3.2. Энергия диполь – дипольного взаимодействия . . . . .	36
3.3. Ориентационные взаимодействия . . . . .	39
3.4. Индукционные взаимодействия . . . . .	43
3.5. Дисперсионные взаимодействия . . . . .	47

3.6. Квантовая химия и межмолекулярные взаимодействия . . . . .	48
3.7. Уравнение Ван-дер-Ваальса . . . . .	50
3.8. Литература к главе . . . . .	54
<b>4 Взаимодействие молекул с внешним электрическим полем</b>	<b>56</b>
4.1. Что такое электромагнитная волна? . . . . .	56
4.2. Дипольное приближение . . . . .	58
4.3. Временная теория возмущений . . . . .	60
4.4. Спектроскопия поглощения/испускания . . . . .	64
4.5. Случай резонанса возбуждающего излучения с переходом между состояниями . . . . .	70
4.6. Правила отбора . . . . .	73
4.6.1. Что такое правила отбора? . . . . .	73
4.6.2. Колебательные переходы . . . . .	74
4.6.3. Вращательные переходы . . . . .	76
4.7. Литература к главе . . . . .	79
<b>Заключение</b>	<b>81</b>
<b>Список литературы</b>	<b>85</b>

# Введение

*Там, где находится южный край земли  
Там край, где уже не свернуть  
Там у причала стоят мои корабли  
В назначенный час мы тронемся в  
путь*

Дорогой Читатель, спасибо, за открытие этой книги. Это заключительное часть тетралогии, посвящённой изучению теоретической химии, или по крайней мере некой произвольной части того, что она представляла из себя на конец 2019-го – начало 2020-го годов нашей эры.

Ответы на вопросы “Что?” = “Что я могу найти в этой тетралогии?”, “Зачем?” = “Зачем эта тетралогия вообще была написана?”, а “Почему?” = “Почему она написана в таком отвратительном стиле?” можно найти во введении к первой части.

Эта часть будет посвящена тому, как знания о молекулярной жизни помогают предсказывать процессы, которые мы можем наблюдать на макроскопическом уровне. Мы здесь коснёмся параметров химических реакций, причём как термодинамического аспекта, так и кинетического, узнаем как и почему газы отклоняются от уравнения идеального газа  $PV = nRT$ , ну и в завершение рассмотрим каким же образом мы можем подсматривать за молекулами с использованием молекулярной спектроскопии. Не смотря на то, что эта часть самая короткая из всех частей тетралогии, я надеюсь, что информации в ней хватит, чтобы удовлетворить Вашу жажду знаний о Нановселенной, которая влияет на Наш Мир.

## Disclaimer

Ну и куда же без дисклеймера. Предупреждаю:

- от этой книги у трушных математиков польются кровь из глаз и потоки мата из ротового отверстия,

- люди, с чувством литературного прекрасного будут креститься на каждой странице.

Я Вас предупредил. Но при этом очень рекомендую это всё к прочтению: я же старался...

# Используемые обозначения

## Список математических обозначений

- $\text{const}(a)$  – постоянная (константа) относительно параметра  $a$ .
- Векторы (столбцы) будут обозначаться жирным шрифтом:<sup>1</sup>

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix} = (a_1, a_2, \dots, a_N)^\dagger$$

Нулевой вектор тогда будет  $\mathbf{0} = (0, 0, \dots, 0)^\dagger$ .

- Матрицы будут обозначаться особым курсивом ( $\mathcal{A}$ ).
- Диагональные матрицы с элементами  $a_1, a_2, \dots, a_k, \dots$  на диагонали ( $A_{kk} = a_k$ ) будут обозначаться как  $\mathcal{A} = \text{diag}(a_1, a_2, \dots, a_k, \dots)$ .
- Единичная матрица  $\text{diag}(1, 1, 1, \dots)$  будет обозначаться как  $\mathcal{E}$ .
- Нулевая матрица (полностью заполненная нулями) будет обозначаться как  $\mathcal{O}$ .
- Векторное произведение векторов  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  записывается как  $[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$ .
- Операторы будут обозначаться крышечкой сверху ( $\hat{A}$ ).
- Поскольку транспонирование вектора или матрицы – это частный случай сопряжения (транспонирования и замены всех компонент на комплексно-сопряжённые), то для всего подобного мы будем использовать обозначение  $\dagger$ <sup>2</sup> ( $\mathbf{a}^\dagger, \mathcal{A}^\dagger$ ). Сопряжённые операторы будем также обозначать этим символом ( $\hat{A}^\dagger$ ).

---

<sup>1</sup>Про знак транспонирования “ $\dagger$ ” см. ниже.

<sup>2</sup>Терпеть не могу букву “т” в математических обозначениях.

- $\hat{1}$  – единичный оператор.
- $\hat{0}$  – нулевой оператор.
- Обратный оператор для  $\hat{A}$  – это  $\hat{A}^{-1}$ .
- Верхней точкой будет обозначаться производная по времени  $\dot{a} = \frac{da}{dt}$ . Аналогично, двумя точками – вторая производная по времени  $\ddot{a} = \frac{d^2a}{dt^2}$ .
- $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})^\dagger$  – векторный оператор набла.
- $i$  – мнимая единица ( $i^2 = -1$ ).
- $\text{Re}$  и  $\text{Im}$  – действительная и мнимая части комплексного числа (для  $c = (a + ib) \in \mathbb{C}$ ,  $a, b \in \mathbb{R}$   $\text{Re}(c) = a$  и  $\text{Im}(c) = b$ )
- Верхний индекс в виде астериска будет обозначать комплексное сопряжение, т.е. для комплексного числа  $(a + ib) \in \mathbb{C}$  ( $a, b \in \mathbb{R}$ ) сопряжённым будет  $(a + ib)^* = a - ib$ .
- $\dim$  – размерность (от “dimension”).
- $\langle a, b \rangle$  – скалярное произведение векторов или функций  $a, b$ .
- $\langle A \rangle$  – среднее значение (математическое ожидание) величины  $A$ .
- Ортогональность будет обозначаться верхним индексом  $\perp$  ( $A^\perp$ ).
- $\langle \psi | \times \left| \hat{A} \phi \right\rangle \rightarrow \langle \psi, \hat{A} \phi \rangle = \int \psi^*(\mathbf{x}) \hat{A} \phi d\mathbf{x}$  – домножение слева на комплексно-сопряжённую функцию  $\psi$  и интегрирование по её координатам.
- $N! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot (N - 1) \cdot N$  – факториал.

## Аббревиатуры

- имхо – от церковноанглийского “in my humble opinion”, “по моему скромному мнению”.
- НЁХ – триграмматон, суть которого рекурсивно выражается через него же. Это обозначение чего-то непонятного и неосознаваемого.
- КО – Капитан Очевидность.

- ППЭ – поверхность потенциальной энергии.
- ЛСК – лабораторная система координат.
- МСК – молекулярная система координат.
- ИЮПАК – международный союз теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry).
- ТАС – теория активных столкновений.
- ТАК – теория активированного комплекса.

## Термины

- Статсумма – статистическая сумма.
- Химпотенциал – химический потенциал.
- Трушный – настоящий, истинный (от англ. true).
- Дифур – дифференциальное уравнение.

## Единицы измерения СИ

*Международная система единиц (СИ) – система единиц, основанная на Международной системе величин, вместе с наименованиями и обозначениями, а также набором приставок и их наименованиями и обозначениями вместе с правилами их применения, принятая Генеральной конференцией по мерам и весам (CGPM).*

*Международный словарь по метрологии Менделеева and метрологии. [2010]*

- кг – килограмм (единица измерения массы);
- м – метр (единица измерения расстояния);



- с – секунда (единица измерения времени);
- Н = кг · м/с<sup>2</sup> – ньютон (единица измерения силы);
- Дж = кг · м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> – джоуль (единица измерения энергии);
- Па =  $\frac{\text{Н}}{\text{м}^2}$  – паскаль (единица измерения давления);
- К = Дж/к<sub>В</sub> – кельвин (единица измерения температуры), где  $k_B = 1.380649 \cdot 10^{-23}$  [Дж/К] – постоянная Больцмана;<sup>3</sup>
- Кл – кулон (единица электрического заряда).
- Гц = с<sup>-1</sup> – герц (единица частоты).

---

<sup>3</sup>СЕПУЛЬКИ — важный элемент цивилизации ардритов (см.) с планеты Энтеропия (см.). См. СЕ-ПУЛЬКАРИИ.

# Глава 1

## Термодинамика химических реакций

### 1.1. С чем мы будем иметь дело?

Из школьного курса химии все знают, что может происходить, если взять одно вещество, второе вещество, и смешать их. Ответ: всё, что угодно. Может пройти выделиться газ, может ~~Небо упасть на нас~~ выпасть осадок, может полететь что-то плохо пахнущее, а может ничего не произойти. Но с точки зрения химии это означает, что может пройти какая-то химическая реакция, а может и не пройти. И ответ на следующий по логике вопрос “пойдёт ли реакция **в принципе** или нет?”, лежит в сфере знания химической термодинамики.

Здесь мы попытаемся разобраться с возможностью протекания реакций с микроскопической точки зрения. Для этого воспользуемся базовой моделью теоретической химии: будем полагать, что наши вещества это идеальные газы, и протекающая реакция тоже газофазная, т.е. и продукты и реагенты – это газы. Само собой, к лабораторной реальности с колбами и пробирками это имеет весьма опосредованное отношение, но эти же модели (после соответствующей доработки напильником) с успехом применяются и к жидкостным реакциям.

## 1.2. Термодинамические потенциалы как функции от числа частиц

Прежде чем начать рассмотрение химических реакций, необходимо вспомнить о статистической термодинамике.<sup>1</sup> Основным понятием, из которого можно вывести все термодинамические величины, является энтропия  $S$ , определяемая по уравнению Больцмана как

$$S_B = k_B \ln W ,$$

где  $k_B \approx 1.3 \cdot 10^{-23}$  это постоянная Больцмана, а число (микро)состояний  $W$  в системе выражается по формуле:

$$W = \frac{N!}{\prod_i N_i!} . \quad (1.1)$$

Здесь  $N$  – это общее число частиц в системе, а  $N_i$  – это число частиц, находящемся в  $i$ -м возможном состоянии. В случае, если мы взяли ящик, напихали туда вещество, закрыли его, зафиксировав число частиц ( $N = \text{const}$ ), а после по-разному термодинамически издеваемся над ним (расширяем, прессуем, нагреваем и т.д.), нас полностью устраивают величины, получаемые из этого соотношения: и энергии (внутренняя, энтальпия, свободные энергии) и энтропию мы можем определять с точностью до некоторой постоянной. Иными словами, если есть термодинамическая величина, и к ней мы добавим постоянное слагаемое, то из термодинамических процессов мы не сможем это слагаемое восстановить, и наоборот, если мы будем вычислять наблюдаемые явления, это слагаемое никогда не будет фигурировать у нас в финальных выражениях.

Но, в химических реакциях этот подход оказывается, к сожалению, неприменимым. Дело в том, что химическая реакция подразумевает изменение числа частиц определённого сорта, перетекающее в число частиц другого сорта. Но размеры фазовых пространств при разных числах  $N$  будут разные, поэтому число состояний  $W$ , содержащее явную зависимость от  $N$ , не будет предоставлять адекватного сравнения числа микросостояний между разными состояниями системы. Поэтому необходимо каким-то сделать поправку на то, сколько частиц у нас в системе.

В этом случае нас сможет выручить принцип неразличимости частиц: система останется той же, даже если мы поменяем какие-то из них местами.

---

<sup>1</sup>См. первую часть книги.

В нашей формуле для  $W$  (ур. 1.1) мы неявным образом полагали, что каждая перестановка всех частиц даёт новое (макро)состояние, но в реальности мы ничего нового не получим. Поэтому, чтобы учесть изменения в количестве частиц, достаточно отнормировать  $W$  на полное число перестановок частиц ( $N!$ ), получив исправленное выражение для числа микросостояний  $W_{\text{corr}} = W/N! = (\prod_i N_i!)^{-1}$ . Из него исправленная энтропия будет иметь вид:<sup>2</sup>

$$S_{\text{corr}} = S_B - k_B \ln N! \approx S_B - k_B (N \ln N - N) . \quad (1.2)$$

Иными словами мы добавили слагаемое, задающее новую точку отсчёта энтропии, причём эта поправка зависит только от числа частиц, а значит все зависимости от других термодинамических переменных (температуры  $T$ , давления  $P$ , объёма  $V$  и т.д.) останутся неизменными.

В результате исправления энтропии на число частиц, кусок  $N \ln N$  переползёт и в выражения других термодинамических величин. Выпишем исправленные величины для канонического ансамбля при фиксированной температуре  $T$ , используя стандартную форму записи через статистическую сумму в  $\mu$ -пространстве (фазовом пространстве одной молекулы):

$$Z_\mu = \sum_i \exp\left(-\underbrace{\beta E_i}_{\frac{E_i}{k_B T}}\right) ,$$

где  $E_i$  обозначает энергию  $i$ -го состояния молекулы.

- Энтропия  $S$ . Её мы уже выписали (ур. 1.2), но финальное выражение, выраженное только через статсумму, будет иметь вид:

$$S_{\text{corr}} = k_B N \left( \ln Z_\mu + T \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial T} - \ln N + 1 \right) .$$

- Внутренняя энергия  $U$  не поменяется, поскольку в её определение  $U = \sum_i N_i E_i$  никак не вмешивается наша поправка, ведь это выражение и так учитывает “разрастание” фазового пространства при увеличении числа частиц. В итоге имеем то же выражение:

$$U_{\text{corr}} = U = N k_B T^2 \frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial T} .$$

---

<sup>2</sup>С этим определением удаётся успешно разрешить парадокс Гиббса (см. например [Jeschke \[2015\]](#)).

- А вот в свободной энергии Гельмгольца ( $F = U - TS$ ) поправка вновь проявится, в результате чего получим

$$F_{\text{corr}} = -Nk_{\text{B}}T (\ln Z_{\mu} - \ln N + 1) .$$

- Давление  $P$  тоже не изменится, поскольку поправка зависит только от числа частиц:

$$P_{\text{corr}} = P = -Nk_{\text{B}}T \left( \frac{\partial \ln(Z_{\mu})}{\partial V} \right)_T .$$

- В энтальпии, получаемой по формуле  $H = U - PV$  тоже неоткуда взять поправку, поэтому:

$$H_{\text{corr}} = H = Nk_{\text{B}}T^2 \frac{\partial \ln Z_{\mu}}{\partial T} - Nk_{\text{B}}T \left( \frac{\partial \ln Z_{\mu}}{\partial \ln V} \right)_T .$$

- И энергия Гиббса, аналогичная энергии Гельмгольца, тоже получит поправочек:

$$G_{\text{corr}} = -Nk_{\text{B}}T \left( \ln(Z_{\mu}) + \left( \frac{\partial \ln(Z_{\mu})}{\partial \ln(V)} \right)_T - \ln N + 1 \right) .$$

Теперь, после учёта изменения числа частиц в термодинамических потенциалах и других термодинамических величинах ( $S, P$ ), мы готовы начать рассмотрение химических реакций.

## 1.3. Константа равновесия

### 1.3.1. Химическая переменная

Абсолютно любая химическая реакция может быть записана в виде:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \sum_i \nu_i A_i = 0 , \quad (1.3)$$

где  $A_i$  – это действующие вещества, а  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты реакции (для продуктов  $\nu_i > 0$ , для реагентов  $\nu_i < 0$ , а для веществ, не участвующих в реакции  $\nu_i = 0$ ). Но уравнение химической реакции – это не просто страшные задание, которыми мучают школьников на уроках химии, это важное соотношение, показывающее, как конкретно меняются количества химических веществ.

Допустим, у нас было изначально  $N_i^{(0)}$  молекул вещества  $A_i$ , из них в реакции прореагировало  $\delta N_i$  молекул. Используя уравнение реакции легко узнать сколько прореагировало молекул вещества  $A_j$ , стехиометрические коэффициенты устанавливают всем известную пропорцию между ними:

$$\frac{\delta N_i}{\nu_i} = \frac{\delta N_j}{\nu_j},$$

и так для любой пары веществ. Смотря на это выражение достаточно долго, можно понять, что для описания числа прореагировавших молекул вещества по уравнению реакции 1.3 можно ввести новую переменную  $\xi$ ,<sup>3</sup> которая по размерности – число молекул. Через  $\xi$ , называемую химической переменной, можно выразить число прореагировавших молекул для любого вещества  $A_i$  можно по формуле

$$\delta N_i = \nu_i \xi.$$

Значит, любое количество молекул  $N_i$  после реакции 1.3 можно найти по простейшей формуле

$$N_i = N_i^{(0)} + \nu_i \xi. \quad (1.4)$$

Эта параметризация откроет нам много приятных возможностей.

### 1.3.2. Химическое равновесие

Итак, допустим у нас есть закрытая газовая система, состоящая из веществ  $\{A_i\}_i$ , в которой должна протечь реакция 1.3. Мы зафиксировали внешние условия, т.е. температуру и объём/давление в системе, и теперь мы хотим узнать, что произойдёт с этой системой через бесконечно большое количество времени,<sup>4</sup> когда в ней установится равновесие.

Для нахождения результата установления химического равновесия, надо максимизировать какой-то термодинамический потенциал или потенциалоподобное нечто (типа энтропии). Чтобы наложить фиксированные внешние условия, удобнее всего использовать те функции, которые зависят от интересующих нас пар естественных переменных  $(T, V)$  или  $(T, P)$ . Среди рассмотренных нами в разделе 1.2., подходящих всего лишь два: свободные энергии

<sup>3</sup>Эта переменная – тот самый химический эквивалент, знакомый каждому, изучавшему аналитическую химию. При помощи этой переменной мы можем наложить условие, даваемое химической реакцией, на любую систему, без использования сложных конструкций, типа неопределённых множителей Лагранжа.

<sup>4</sup>Это “бесконечно большое время” для разных систем разное – это т.н. время релаксации системы. Для обычных лабораторных реакций – это “бесконечное время” обычно очень быстрое (от малых долей секунды до нескольких дней), в то время, как для каких-нибудь астрохимических или геологических процессов это могут быть тысячи, и даже миллионы лет.

Гельмгольца ( $F = F(T, V)$ ) и Гиббса ( $G = G(T, P)$ ). В химической лаборатории обычно существуют открытые системы (колбочки, пробирки), поэтому химики любят больше всего фиксированную пару  $(T, P)$ , и, следовательно, энергию Гиббса. Поэтому полюбим её и мы.

У нас есть свободная энергия  $G = H - TS$ . Система будет наиболее стабильной при минимальной внутренней энергии  $H$  и максимальной энтропии  $S$ , значит нас интересует минимум этой свободной энергии ( $G \rightarrow \min$ ).<sup>5</sup> Энергия Гиббса в случае идеального газа является аддитивной функцией, а значит

$$G = \sum_i G_i = - \sum_i N_i k_B T \left( \ln Z_{\mu,i} + \left( \frac{\partial \ln Z_{\mu,i}}{\partial \ln V} \right)_T - \ln N_i + 1 \right) .$$

Нам нужно найти максимум этой функции от переменных  $\{N_i\}_i$  с условием, наложенным химической реакцией, а для этого мы ввели параметризацию изменения числа частиц при помощи химической переменной по уравнению 1.4. В результате такой замены мы получаем:

$$G = - \sum_i \underbrace{(N_i^{(0)} + \nu_i \xi)}_{N_i} k_B T \left( \ln Z_{\mu,i} + \left( \frac{\partial \ln Z_{\mu,i}}{\partial \ln V} \right)_T - \ln \underbrace{(N_i^{(0)} + \nu_i \xi)}_{N_i} + 1 \right) .$$

И теперь мы свели задачу поиска максимума  $G$  к поиску максимума функции одной переменной  $G = G(\xi)$ . Для этого нужно решить уравнение:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} &= 0 = \\ &= - \sum_i \nu_i k_B T \left( \ln Z_{\mu,i} + \left( \frac{\partial \ln Z_{\mu,i}}{\partial \ln V} \right)_T - \ln N_i + 1 \right) + \sum_i \underbrace{N_i k_B T \cdot 1 N_i \nu_i}_{\nu_i k_B T} = \\ &= \sum_i \nu_i \underbrace{(-k_B T) \cdot \left( \ln Z_{\mu,i} + \left( \frac{\partial \ln Z_{\mu,i}}{\partial \ln V} \right)_T - \ln N_i \right)}_{\left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P} = \mu_i} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \end{aligned}$$

Частная производная энергии Гиббса  $\left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P} = \mu_i$  по числу частиц вещества  $A_i$ , определяющая прирост/убыль энергии при добавлении  $A_i$  при постоянных внешних условиях, называется химическим потенциалом системы. Его можно

---

<sup>5</sup>Для свободной энергии Гельмгольца  $F = U - TS$  всё точно так же: наиболее стабильное состояние имеет минимальную  $F$ .

переписать как:

$$\mu_i = \underbrace{-k_B T \left( \ln Z_{\mu,i} + \left( \frac{\partial \ln Z_{\mu,i}}{\partial \ln V} \right)_T \right)}_{\mu_i^{(0)}} + k_B T \ln N_i = \mu_i^{(0)} + k_B T \ln N_i, \quad (1.5)$$

где  $\mu_i^{(0)}$  – это т.н. **стандартный хим. потенциал**, при (КО) стандартном числе частиц ( $N_i = 1$ ).<sup>6</sup>

В результате наше уравнение  $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$  мы можем переписать как:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^{(0)} = -k_B T \sum_i \nu_i \ln N_i = -k_B T \sum_i \ln (N_i^{\nu_i}),$$

что эквивалентно выражению, если левую и правую части взять как степени экспоненты:

$$\underbrace{\exp \left( -\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}}{k_B T} \right)}_{\text{const}(T,P)} = \prod_i N_i^{\nu_i}. \quad (1.6)$$

Постоянная  $\exp \left( -\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}}{k_B T} \right)$  называется константой равновесия химической реакции 1.3, и обозначается как

$$K_{\text{eq}} \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left( -\frac{\sum_i \nu_i \mu_i^{(0)}}{k_B T} \right). \quad (1.7)$$

Выражение 1.6 является универсальным соотношением, связывающим между собой количества веществ, которые находятся в состоянии равновесия. Именно оно позволяет рассчитывать практически всё, что руководствуется термодинамикой: от школьных задачек до гигантских технологических процессов.

### 1.3.3. Расчёт константы равновесия в приближении Борна – Оппенгеймера

Естественно, вторая и третья часть этой книги были написаны не просто так. В итоге весь арсенал методов, которыми мы можем описать разные степени свободы молекулы (электронные, колебательные, вращательные и трансляционные) мы можем применить к вычислению термодинамических параметров газов, и, следовательно, к расчёту констант химического равновесия газофазных реакций.

---

<sup>6</sup>Заметим, что хим. потенциал для исправленного и неисправленного выражений для энергии Гиббса (содержащее/не содержащее добавку  $N \ln N - N$ ) имеет одинаковый вид.



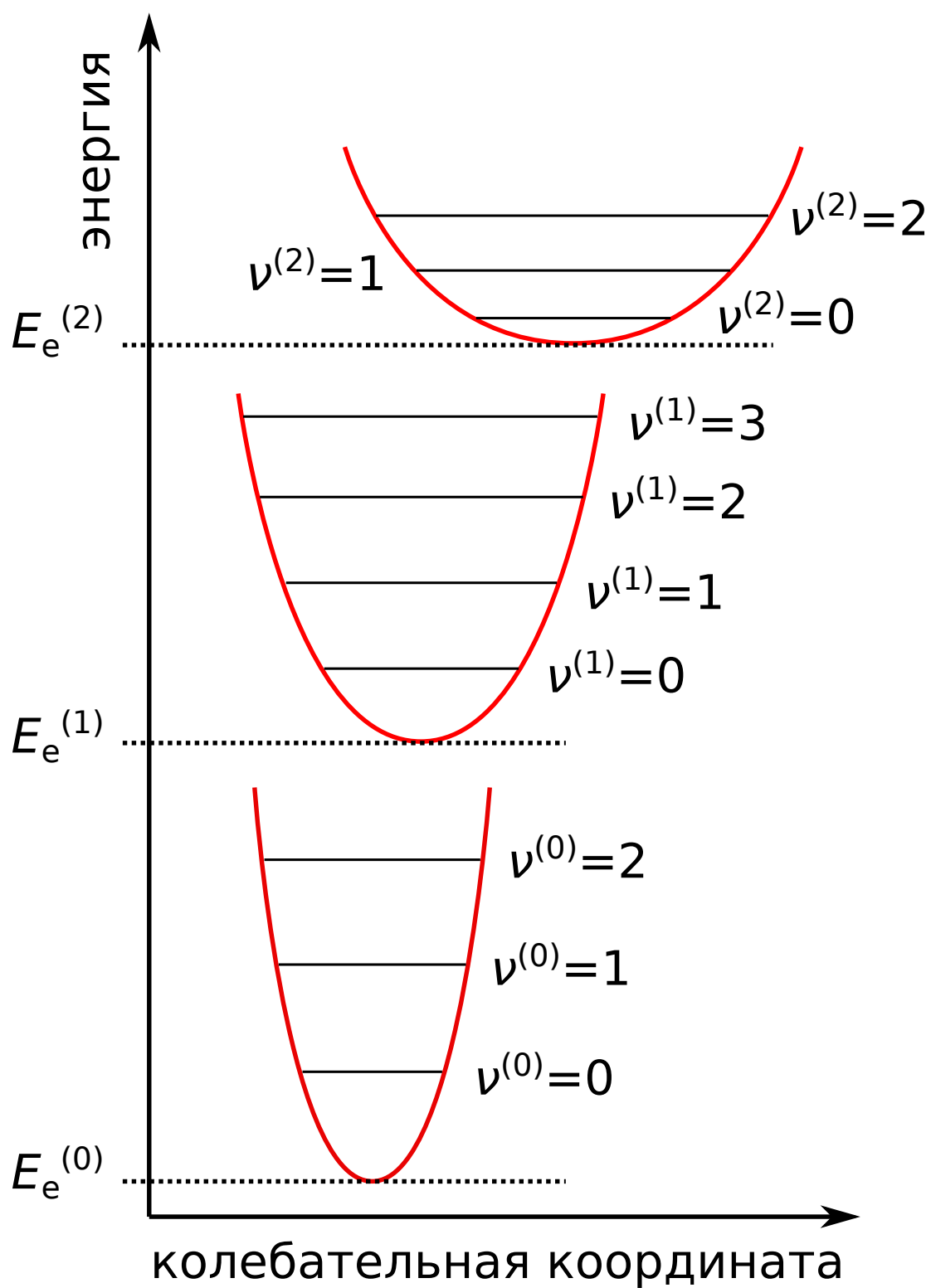


Рис. 1.1 Схема электронно-колебательных уровней молекулы.

Энергия молекулы в электронном состоянии номер  $n$  у нас приближённо имеет следующий вид:

$$E_{\text{el-vib-rot-tr}}^{(n)} \approx E_{\text{tr}} + E_{\text{el}}^{(n)} + E_{\text{vib}}^{(n)} + E_{\text{rot}}^{(n)} . \quad (1.8)$$

Энергия движения центра масс отделяется точно, поэтому энергия поступательного движения молекулы ( $E_{\text{tr}}$ ) не зависит от электронного состояния.  $E_{\text{el}}^{(n)}$  – это электронная энергия в равновесной геометрии молекулы, т.е. в низшей точке на  $n$ -й поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы (см. рис. 1.1), она показывает насколько разнесены друг от друга разные электронные состояния молекулы. Равновесные геометрии для разных электронных состояний будут разными, поэтому вращательные уровни  $E_{\text{rot}}^{(n)}$  тоже будут разными. И, конечно, форма ППЭ для неодинаковых электронных конфигураций тоже может отличаться, что в общем случае приводит к различным энергиям колебательных уровней  $E_{\text{vib}}^{(n)}$ , отсчитываемых от  $E_{\text{el}}^{(n)}$ . В итоге, на данном этапе мы можем ожидать совершенно адский расчёт термодинамических соотношений.

Но запишем выражение для ожидаемой статсуммы. Если энергия факторизована  $E = E_a + E_b$ , больцмановские вероятности будут независимы ( $\exp(-\beta E) = \exp(-\beta E_a) \cdot \exp(-\beta E_b)$ ), а значит общая статсумма будет произведением статсумм для разных видов движений ( $Z = \sum_a \sum_b \exp(-\beta E) = (\sum_a \exp(-\beta E_a)) \cdot (\sum_b \exp(-\beta E_b))$ ). В случае энергии даваемой уравнением 1.8 это означает

$$Z_\mu = Z_{\text{tr}} \cdot \left( \sum_n \exp \left( -\frac{E_{\text{el}}^{(n)}}{k_B T} \right) \cdot Z_{\text{vib}}^{(n)} \cdot Z_{\text{rot}}^{(n)} \right) = \\ = Z_{\text{tr}} \cdot \exp \left( -\frac{E_{\text{el}}^{(0)}}{k_B T} \right) \left( Z_{\text{vib}}^{(0)} \cdot Z_{\text{rot}}^{(0)} + \sum_{n>0} \exp \left( -\frac{(E_{\text{el}}^{(n)} - E_{\text{el}}^{(0)})}{k_B T} \right) \cdot Z_{\text{vib}}^{(n)} \cdot Z_{\text{rot}}^{(n)} \right).$$

По счастливому же стечению обстоятельств, обычно энергии электронных переходов с основного электронного состояния ( $E_{\text{el}}^{(n)} - E_{\text{el}}^{(0)}$ ) соответствуют температурам  $T \sim 10^4$  К и более, поэтому при комнатных и почти комнатных условиях ( $T \sim 10^3$  К и меньше), больцмановские факторы  $\exp \left( -\frac{(E_{\text{el}}^{(n)} - E_{\text{el}}^{(0)})}{k_B T} \right)$  будут практически нулевыми, и значит, можно записать приближённое выражение:

$$Z_\mu \approx \exp \left( -\frac{E_{\text{el}}^{(0)}}{k_B T} \right) \cdot \underbrace{(Z_{\text{vib}}^{(0)} \cdot Z_{\text{rot}}^{(0)} \cdot Z_{\text{tr}})}_{Z_{\text{nucl}}^{(0)}} = \exp \left( -\frac{E_{\text{el}}^{(0)}}{k_B T} \right) \cdot Z_{\text{nucl}}^{(0)},$$

которое уже легко вычисляется.

Для этого нужно оптимизировать структуру молекулы, найдя минимум ППЭ основного электронного состояния  $E_{\text{el}}^{(0)}$ , а потом вычислить трансляционную ( $Z_{\text{tr}}$ ), вращательную ( $Z_{\text{rot}}^{(0)}$ ) и колебательную ( $Z_{\text{vib}}^{(0)}$ ) статсуммы в при-

ближении жёсткого ротатора – гармонического осциллятора (RR-НО). Посчитанную  $Z_\mu$  мы сразу можем подставить в выражение для стандартного химического потенциала  $\mu^{(0)} = -k_B T \left( \ln Z_\mu + \left( \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial \ln V} \right)_{T,P} \right)$  (ур. 1.5), необходимое для расчёта константы равновесия (ур.1.7).

Но выражение для химпотенциала всё ещё можно упростить. Единственная из статсумм, содержащая объём – это  $Z_{tr} \propto V$  (см. раздел 3.7.), а значит  $Z_\mu = V \cdot \text{const}(V)$ , и несчастная производная

$$\left( \frac{\partial \ln Z_\mu}{\partial \ln V} \right)_{T,P} = \underbrace{\left( \frac{\partial \ln V}{\partial \ln V} \right)_{T,P}}_1 + \underbrace{\left( \frac{\partial \ln \text{const}(V)}{\partial \ln V} \right)_{T,P}}_0 = 1 .$$

В итоге получается выражение:

$$\begin{aligned} \mu^{(0)} &= -k_B T \left( \ln \left( \underbrace{\exp \left( -\frac{E_{\text{el}}^{(0)}}{k_B T} \right) \cdot Z_{\text{nuc}}^{(0)}}_{Z_\mu} \right) + 1 \right) = \\ &= E_{\text{el}}^{(0)} - \underbrace{k_B T \left( \ln Z_{\text{nuc}}^{(0)} + 1 \right)}_{\mu_{\text{nuc}}^{(0)}} = E_{\text{el}}^{(0)} + \mu_{\text{nuc}}^{(0)} . \end{aligned}$$

Химпотенциал ядерных движений ( $\mu_{\text{nuc}}^{(0)}$ ) состоит из суммы поступательного, вращательного и колебательного потенциалов. Но самое интересное будет, если подставить полученную форму  $\mu^{(0)}$  в выражение для константы равновесия (ур. 1.7). Итоговым выражением будет:

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= \exp \left( -\frac{\sum_i \nu_i E_{\text{el},i}^{(0)}}{k_B T} \right) \cdot \exp \left( -\frac{\sum_i \nu_i \mu_{\text{nuc},i}^{(0)}}{k_B T} \right) = \\ &= \exp \left( -\frac{\sum_i \nu_i E_{\text{el},i}^{(0)}}{k_B T} \right) \cdot \exp \left( \sum_i \nu_i \right) \cdot \prod_i \left( Z_{\text{nuc},i}^{(0)} \right)^{\nu_i} . \quad (1.9) \end{aligned}$$

Именно по этим формулам, или через разность электронных энергий  $\Delta_r E_e = \sum_i \nu_i E_{\text{el},i}^{(0)}$  и химпотенциалов ядерных движений  $\Delta_r \mu_{\text{nuc}} = \sum_i \nu_i \mu_{\text{nuc},i}^{(0)}$  для продуктов/реагентов со стехиометрическими коэффициентами, или через статсуммы, и считают константы химического равновесия в приближении идеального газа.

## 1.4. Литература к главе

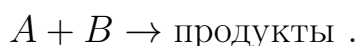
- G. Jeschke. Lecture Notes. Advanced Physical Chemistry. Statistical Thermodynamics. —, 2015. URL <http://www.epr.ethz.ch>,
- Н.А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: “Высшая школа”, 1982,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1., volume V. М.: Наука, 1976,
- Э. Маделунг. Математический аппарат физики. М.: Физматгиз, 1961,
- J. W. Ochterski. Thermochemistry in gaussian, 2000. URL <https://gaussian.com/thermo/>. Gaussian Inc. Wallingford CT,
- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006,
- А. Мюнстер. Химическая термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002,
- Р. Кубо. Статистическая механика. М.: “Мир”, 1967,
- Ч. Киттель. Статистическая термодинамика. М.: “Наука”, 1977.

## Глава 2

# Теория активированного комплекса

### 2.1. Химические реакции с точки зрения молекул

В этой главе мы прикоснёмся к святому граалю химической кинетики: неэмпирическому предсказанию констант скоростей химических реакций, их мы будем обозначать как  $k_r$ . В целом, разных подходов для разных химических реакций существует очень много и в этой тетралогии (в первой части) мы уже встречались с одной из них, с теорией активных столкновений (ТАС), которая предсказывает скорости бимолекулярных реакций вида



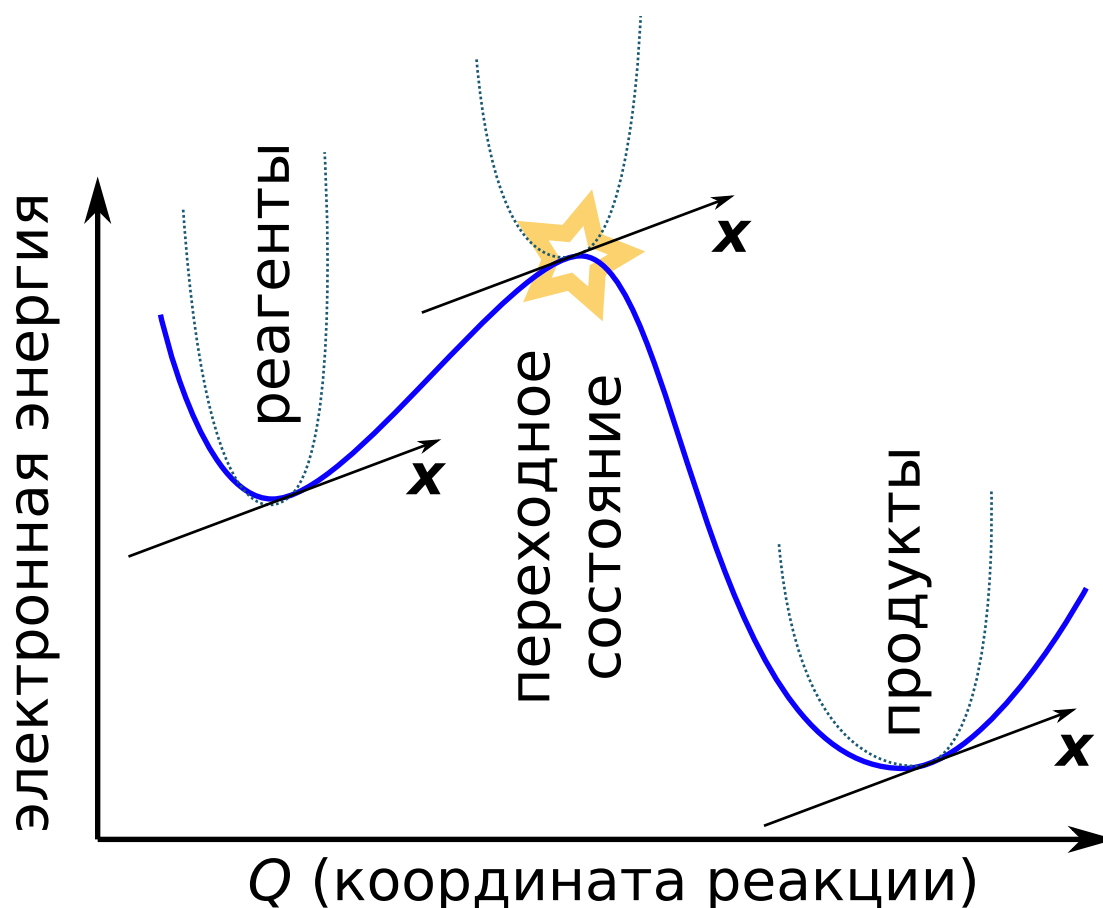
Эта модель возникла исторически первой, и главной её рабочей лошадкой служит уравнение Траутца-Льюиса:

$$k_r = \pi R^2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T} \right) .$$

Оно содержит два эвристических предположения:

- реагирующие молекулы  $A$  и  $B$  – это сферы, сумма радиусов которых равна  $R$ ,
- есть некая минимальная энергия столкновения молекул, называемая энергией активации ( $E_a$ ), необходимая для протекания реакции.

В этой же главе мы сконцентрируемся на модели, которая не содержит никаких<sup>1</sup> свободных параметров. Называется она теорией активированного комплекса (ТАК), или теория переходного состояния. Помимо удобства расчёта скоростей практически любых термически активированных реакций (моно-, би-, тримолекулярных и т.д.), именно ТАК заложила язык, которым химия пользуется при описании реакций: чёткая интерпретации энергии активации, концепция переходного состояния и т.д.

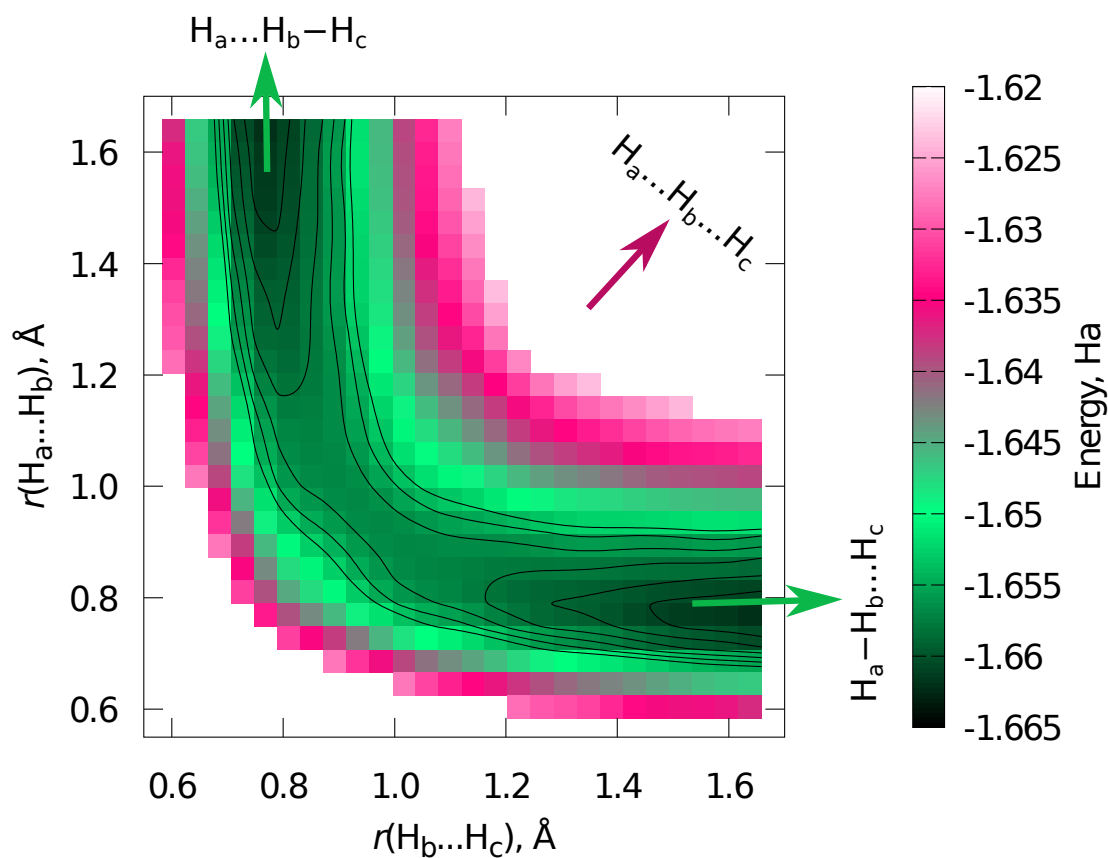


**Рис. 2.1** Схема ППЭ для химических реакций. Переходное состояние отмечено звёздочкой, координаты  $x$  обозначают все остальные координаты системы, кроме реакционной координаты.

Ключевая идея ТАК заключается в рассмотрении реакций с позиции движения ядер по ППЭ. Не важно сколько молекул участвуют в реакции, всё равно система из этих молекул, каждая из которых находится в основном состоянии, будет описываться многомерной ППЭ, и движение ядер каждой из участниц реакции будет происходить по этой поверхности (см. рис. 2.1).

<sup>1</sup>Эти свободные параметры, впрочем, можно добавить, речь о коэффициенте  $k$ . Но даже для него существуют расчётные модели.

Реагенты и продукты – это минимумы на поверхности + их ближайшее окружение (потенциальные ямы на ППЭ). Когда система падает в яму, она вероятно остаётся там на заметное время. Химической же реакцией является “перескок” молекулярной системы между этими ямами. Само собой, по ландшафту выгоднее всего ходить между ямам по перевалам: особым точкам на поверхности, где производная потенциала по всем направлениям движения равна нулю, но, в отличие от минимума, по одной из координат – это точка максимума. Такие особые точки и называются **переходными состояниями**, и через них (и их окрестности) химическим реакциям выгоднее всего протекать.



**Рис. 2.2** ППЭ для реакций  $\text{H} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ , посчитанная программой Orca 4 в приближении B3LYP/def2-SVP. Все три атома находятся в порядке  $\text{H}_a \dots \text{H}_b \dots \text{H}_c$  на одной прямой.

Простейшей и канонической моделью химической реакции (и любимой игрушечной моделью всех теоретиков) является реакция  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ . Именно она ответственна, например, за изотопный обмен в водородных системах, и является чрезвычайно важной реакцией в астрохимии. Если мы посчитаем Борн – Оппенгеймеровскую ППЭ для этой системы в предположении линей-

ного расположения всех трёх атомов,<sup>2</sup> то она будет выглядеть как на рис. 2.2.

Когда оба расстояния от крайних атомов до центрального равны и составляют порядка  $1 \text{ \AA}$ , система переходит из одной долины, когда химически связана одна пара атомов, в другую, когда связанными оказываются уже два других атома. Именно эта точка и является переходным состоянием. Если, находясь в ней, начать увеличивать одно из расстояний до центрального атома, а до второго не менять (ну или чуть уменьшить), то энергия будет понижаться. Но если одновременно увеличивать/уменьшать оба расстояния, то мы или будем рвать имеющиеся химические связи превращая систему в три независимых атома водорода, или будем вторгаться в область кулоновского расталкивания ядер, но так или иначе энергия будет повышаться. И на пальцах мы понимаем, что система, движущаяся в этой аллее, неизбежно проходя в окрестности переходного состояния.

Но, чтобы понять как именно это происходит, и какова будет константа скорости подобной реакции, придётся построить некую модель этого процесса, чем мы пожалуй и займёмся.<sup>3</sup>

## 2.2. Уравнение Эйринга-Поляни

Чтобы построить модель химической реакции, необходимо принять некоторые допущения. В ТАК их несколько.

- Все химические превращения происходят на одной единственной ППЭ, без смены электронного состояния. Иными словами работает приближение Борна-Оппенгеймера.
- Между реагентами и активированным комплексом существует равновесие, описываемое как термодинамическое равновесие со своей константой  $K_{\text{eq}}$ . Это допущение говорит о том, что часть системы правее активированного комплекса на рис. 2.1 находится в равновесии.
- И последнее, движение по координате реакции в активированном комплексе происходит в соответствии с классической механикой. Это требует того, чтобы движение имело низкую температуру Дебая  $\theta_D = h\nu/k_B$

---

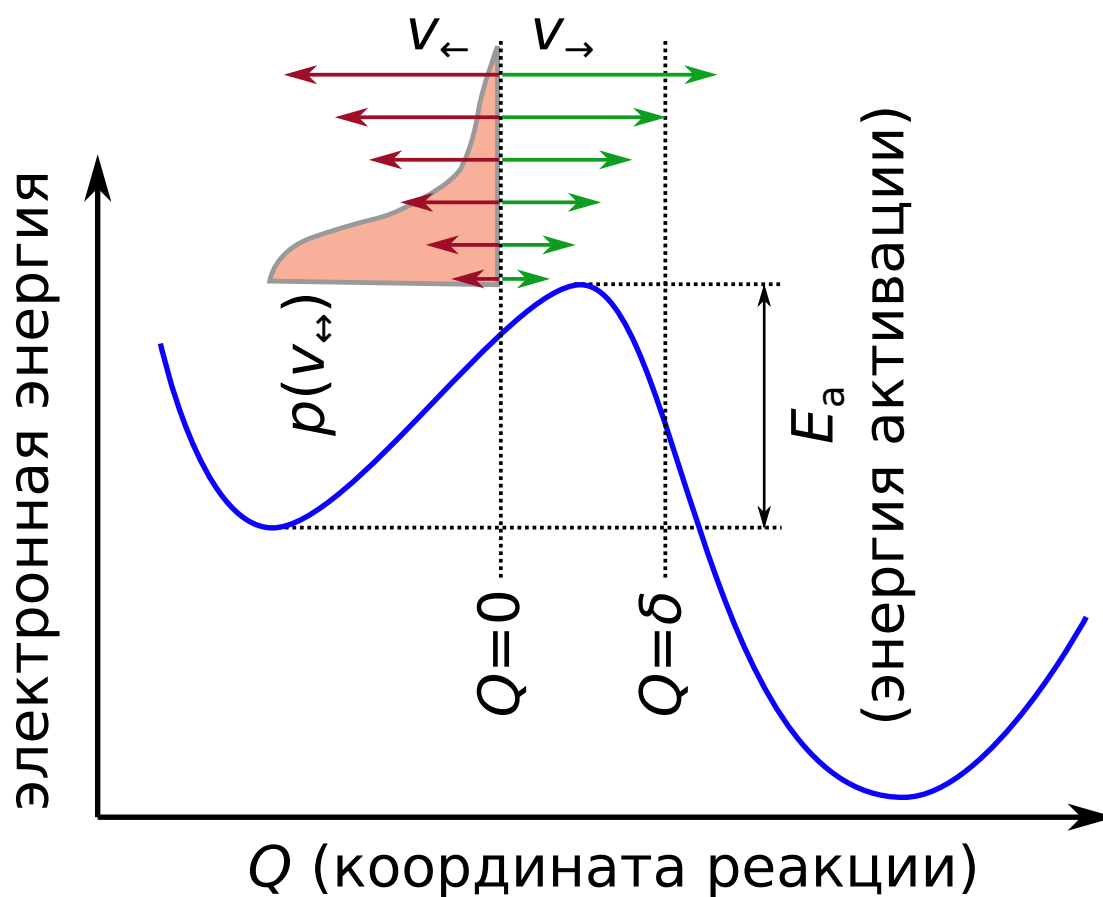
<sup>2</sup>Именно линейная структура является наиболее выгодной для реакции, т.к. при конфигурации равностороннего треугольника находится коническое пересечение с возбуждённым состоянием (вследствие эффекта Яна-Теллера), которое и является “отталкивающим потенциалом” для системы.

<sup>3</sup>На самом деле существует очень много способов вывода главного уравнения ТАК (см. например, Романовский [2006]), уравнения Эйринга-Поляни, но мы рассмотрим только один из них.



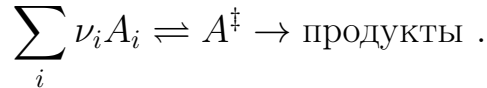
относительно температуры системы  $T$  ( $\nu$  это частота движения), чтобы разность между уровнями энергии была много меньше термических флуктуаций  $k_B T$ .

Подобное приближение означает, что у нас будут отсутствовать квантовые эффекты: туннельный эффект и надбарьерное отражение. Отсутствие первого говорит о том, что если энергии системы недостаточно, реакция не будет протекать за счёт квантового прохождения системы под потенциальным барьером. А то, что нет надбарьерного отражения, означает, что если уж система едет справа налево по координате реакции (на рис. 2.1), торможение потенциальным барьером не вызовет квантового отражения части системы обратно (в сторону реагентов), и всё, что хотело стать продуктами, ими станет.



**Рис. 2.3** Схема ППЭ для химических реакций в контексте вывода уравнения Эйринга-Поляни. Зелёные вектора  $v_{\rightarrow}$  обозначают скорости, с которыми система стартует в направлении продуктов реакции, красные ( $v_{\leftarrow}$ ) – те, с которыми система едет обратно, в сторону реагентов, а повернутое на  $90^\circ$  против часовой стрелки распределение  $p(v_{\leftrightarrow})$  – бoльцмановское распределение, для этих скоростей.

Поняв предпосылки, попробуем их записать в виде формул. У нас есть реакция  $\sum_i \nu_i A_i \rightarrow \text{продукты}$ . В соответствии с ТАК, она протекает через перевальную точку на ППЭ, состояние вблизи которой мы обозначим как активированный комплекс, или  $A^\ddagger$ , это означает, что на самом деле, в деталях, реакция идёт как



Первая часть реакции у нас, в соответствии с нашими предположениями, будет описываться химическим равновесием, а значит мы можем записать выражение (ур-я 1.6, 1.7 и 1.9), связывающее концентрации всех участников процесса  $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons A^\ddagger$ .

Запишем реакцию с активированным комплексом как  $A^\ddagger - \sum_i \nu_i A_i = 0$ , чтобы стехиометрический коэффициент перед  $A^\ddagger$  был положительным, а перед реагентами – отрицательным, тогда<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} \frac{N^\ddagger}{\prod_i N_i^{\nu_i}} &= K_{\text{eq}} = \\ &= \exp \left( - \frac{\overbrace{E_{\text{el}}^\ddagger - \sum_i \nu_i E_{\text{el},i}}^{E_a}}{k_B T} \right) \cdot \exp \left( 1 - \sum_i \nu_i \right) \cdot \frac{\tilde{Z}_{\text{nucl}}^\ddagger}{\prod_i (Z_{\text{nucl},i})^{\nu_i}} = \\ &= \exp \left( 1 - \sum_i \nu_i \right) \cdot \frac{\tilde{Z}_{\text{nucl}}^\ddagger}{\prod_i (Z_{\text{nucl},i})^{\nu_i}} \cdot \exp \left( - \frac{E_a}{k_B T} \right). \quad (2.1) \end{aligned}$$

Разность электронных энергий между  $(E_{\text{el}}^\ddagger - \sum_i \nu_i E_{\text{el},i})$  между активированным комплексом и продуктами (высота перевала на многомерной ППЭ, см. рис. 2.3) называется энергией активации, и обозначается как  $E_a$ .

Теперь поймём, что такое скорость химической реакции. У нас имеется система “реагенты”, состоящая из всех  $A_i$ , и активированный комплекс  $A^\ddagger$ . Как только молекула последнего переваливается на другую сторону потенциала (направо на рис. 2.3), и за распад одной молекулы  $A^\ddagger$  исчезает  $\nu_i$  молекул  $A_i$ , поэтому можно записать  $\frac{dN_i}{dt} = \nu_i \frac{dN^\ddagger}{dt}$ . Ну а распад  $A^\ddagger$  ( $A^\ddagger \rightarrow \text{продукты}$ ) – это просто мономолекулярная реакция, и значит, что её скорость записывается как  $\frac{dN^\ddagger}{dt} = -\nu^\ddagger N^\ddagger$ , где  $\nu^\ddagger$  – частота распада активированного комплекса,

<sup>4</sup>Верхний индекс “(0)” мы убрали, поскольку мы условились, что реакция идёт в одном выделенном электронном состоянии, что практически всегда означает “основное электронное состояние”.

которую нам ещё предстоит оценить. В итоге, комбинируя написанное выше с условием равновесия 2.1, мы получаем выражение для скорости реакции в виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu_i} \frac{dN_i}{dt} &= \frac{dN^\ddagger}{dt} = \\ &= \underbrace{-\nu^\ddagger \exp\left(1 - \sum_i \nu_i\right) \cdot \frac{\tilde{Z}_{\text{nucl}}^\ddagger}{\prod_i (Z_{\text{nucl},i})^{\nu_i}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot \prod_i N_i^{\nu_i}}_{k_r} = -k_r \prod_i N_i^{\nu_i}, \quad (2.2) \end{aligned}$$

что совпадает с кинетическим законом действующих масс.

В уравнении для константы скорости  $k_r$  в уравнении 2.2 нас устраивает всё: и температурная зависимость из уравнения Аррениуса  $k_r \propto \exp(-E_a/(k_B T))$ , и выражения, основанные на свойствах продуктов, всё замечательно. Не знаем мы только двух вещей.

- Что это ещё за фифа,  $\nu^\ddagger$ , как её посчитать?
- Что делать со статсуммой активированного комплекса вдоль координаты реакции? Мы предполагаем, как обычно, приближение RR-НО для статсумм, и мы легко вычисляем статсуммы для поступательных ( $Z_{\text{tr}}^\ddagger$ ), вращательных ( $Z_{\text{rot}}^\ddagger$ ) и  $3N_{\text{at}} - 7$  колебательных степеней свободы ( $Z_{\text{vib}}^\ddagger$ ), по которым не проходит реакция (**x** на рис. 2.1). Но вот для колебательной координаты, которая является координатой реакции, приближение гармонического осциллятора больше не работает, т.к. это не яма, а пик горы. Как следствие, интегрировать это движение нужно только подобно поступательному движению всей молекулы (от стенки ящика до стенки ящика), а мы этого делать не можем т.к. это внутренняя координата молекулы, и при таком интегрировании мы непременно вторгнемся в зону продуктов и зону реагентов, посчитав всё дважды.

Поэтому выделим из полной статсуммы  $A^\ddagger(\tilde{Z}_{\text{nucl}}^\ddagger)$  эту координату реакции  $Q$ , и изолируем её в проблемную статсумму  $Z_Q^\ddagger$ :

$$\tilde{Z}_{\text{nucl}}^\ddagger = Z_Q^\ddagger \cdot \underbrace{Z_{\text{tr}}^\ddagger \cdot Z_{\text{rot}}^\ddagger \cdot Z_{\text{vib}}^\ddagger}_{Z_{\text{nucl}}^\ddagger} = Z_Q^\ddagger \cdot Z_{\text{nucl}}^\ddagger.$$

В итоге искомое выражение для константы  $k_T$  имеет вид:

$$k_T = \nu^\ddagger \cdot Z_Q^\ddagger \cdot \exp \left( 1 - \sum_i \nu_i \right) \cdot \frac{Z_{\text{nucl}}^\ddagger}{\prod_i (Z_{\text{nucl},i})^{\nu_i}} \cdot \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T} \right), \quad (2.3)$$

и неизвестные  $\nu^\ddagger \cdot Z_Q^\ddagger$  и надо найти.

Для этого воспользуемся вспомогательной конструкцией: искусственно локализуем активированный комплекс  $A^\ddagger$ . Будем считать, что окрестность около точки перевала произвольного размером  $\delta$  вдоль координаты реакции – это и есть  $A^\ddagger$  (см. рис. 2.3). Единственным требованием к  $\delta$  будет требование, что электронная  $E_{\text{el}}(Q)$  в этой зоне  $Q \in [0; \delta]$  будет приблизительно постоянной, а поскольку абсолютную величину этой энергии мы уже учли в энергии активации, то мы можем принять, что потенциал колебания вдоль этой координаты  $V(Q)$  равен нулю. В этом случае статсумма  $Z_Q^\ddagger$  легко считается:

$$Z_Q^\ddagger = \underbrace{\frac{1}{h} \int_0^\delta dQ \exp \left( -\frac{\overbrace{V(Q)}^0}{k_B T} \right)}_\delta \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dP \exp \left( -\frac{P^2}{2Mk_B T} \right)}_{z_P} = \frac{\delta \cdot z_P}{h},$$

где  $P$  – импульс движения вдоль координаты реакции, а  $M$  – приведённая масса колебания. Само значение гауссова интеграла импульсной части статсуммы нас на самом деле не очень интересует, как мы вскоре убедимся.<sup>5</sup>

Теперь надо как-то оценить  $\nu^\ddagger$ . Флуктуационные ошмётки реагентов интересующей нас реакции, которые пытаются стать продуктами, должны сначала попасть на часть ППЭ, соответствующей координате реакции  $Q = 0$ . Поскольку система термическая, скорости по координате  $Q$  в этот момент будут распределены по Максвеллу-Больцману, т.е. вероятность, что скорость будет равна  $V = P/M$  будет составлять  $p(P)dP = \frac{1}{z_P} \exp(-P^2/(2Mk_B T))dP$ , но это распределение симметрично относительно инверсии скорости. В итоге, это означает, что половину забравшихся в  $Q = 0$  молекул термические флуктуации отправят обратно в сторону ямы реагентов  $V_{\leftarrow} = V < 0$ , а другая половина ( $V_{\rightarrow} = V > 0$ ) спокойно уйдёт в сторону продуктов (см. рис. 2.3).

Нам нужно оценить периодичность, с которой будет происходить превращение  $A^\ddagger \rightarrow$  продукты. Как мы помним со школы, расстояние – это скорость на время, а значит мы можем написать  $\delta = \langle V_{\rightarrow} \rangle \cdot \tau$ , где  $\langle V_{\rightarrow} \rangle$  – это сред-

<sup>5</sup>Но если что,  $z_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dP \exp \left( -\frac{P^2}{2Mk_B T} \right) = \sqrt{2\pi Mk_B T}$ .

няя скорость частиц вдоль координаты реакции, направляющихся в сторону продуктов, а  $\tau$  – это соответствующий средний период прохождения зоны активированного комплекса, после которого реагенты официально станут продуктами. Значит, частоту (по её определению) мы сможем оценить как  $\nu^\ddagger = \frac{1}{\tau} = \frac{\langle V_{\rightarrow} \rangle}{\delta}$ . Всё, что остаётся сделать это посчитать

$$\langle V_{\rightarrow} \rangle = \frac{1}{z_P} \cdot \int_0^{+\infty} \underbrace{P/M}_V \exp(-P^2/(2Mk_B T)) dP .$$

Нижний интеграл  $z_P$  нам вновь не очень интересен, а вот верхний считается легко заменой переменных, при учёте, что  $dP^2 = 2P dP$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \int_0^{+\infty} \exp(-\overbrace{P^2}^{\xi} / (2Mk_B T)) \overbrace{P dP}^{\frac{1}{2} dP^2 = \frac{1}{2} d\xi} &= \\ = \frac{1}{2M} \int_0^{+\infty} \exp(-\xi / (2Mk_B T)) d\xi &= \frac{1}{2M} \underbrace{(-2Mk_B T) \exp(-\xi / (2Mk_B T))}_{0-1} \Big|_0^{+\infty} = k_B T , \end{aligned}$$

т.е.

$$\nu^\ddagger = \frac{\langle V_{\rightarrow} \rangle}{\delta} = \frac{k_B T}{\delta \cdot z_P} .$$

Складывая всё воедино, получаем, что  $\nu^\ddagger \cdot Z_Q^\ddagger = \frac{k_B T}{\delta \cdot z_P} \cdot \frac{\delta \cdot z_P}{h} = \frac{k_B T}{h}$ , откуда подстановкой в уравнение 2.3 получается уравнение Эйринга – Поляни:<sup>6</sup>

$$k_r = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left( 1 - \sum_i \nu_i \right) \cdot \frac{Z_{\text{nucl}}^\ddagger}{\prod_i (Z_{\text{nucl},i})^{\nu_i}} \cdot \exp \left( -\frac{E_a}{k_B T} \right) .$$

Это уравнение достаточно легко рассчитать скорость произвольной газо-фазной реакции, используя наработки из статистической термодинамики. Но, к сожалению, результат не всегда достаточно точен, из-за введённых допущений. Поэтому часто это сложное уравнение домножают на поправочный коэффициент  $\kappa$ , с помощью которого учитывают упущенные эффекты.

Но так или иначе, уравнение Эйринга – Поляни должен знать любой химик, т.к. это достаточно простое соотношение позволяет, в худшем случае оценивать, а в лучшем – неплохо предсказывать, скорости различных элементарных реакций, а значит – повелевать химической кинетикой.

---

<sup>6</sup> Оно получено Генри Эйрингом и Майклом Поляни в 1930-е годы, см. например [Eyring \[1935\]](#) и [Evans and Polanyi \[1935\]](#).

## 2.3. Литература к главе

- Б.В. Романовский. Основы химической кинетики. М.: “Экзамен”, 2006,
- И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, and А.И. Осипов. Кинетика химических реакций. М.: Издательство Московского Университета, 1995,
- Н.М. Эмануэль and Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М.: “Высшая школа”, 1984,
- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006.

## Глава 3

# Межмолекулярные взаимодействия

*Нам уже стали тесны одежды,  
Сшитые вами для нас одежды,  
И вот мы пришли сказать вам о том,  
что дальше...  
Дальше действовать будем мы!*

*Девиз межмолекулярных сил*

### 3.1. Что такое межмолекулярные взаимодействия почему они важны?

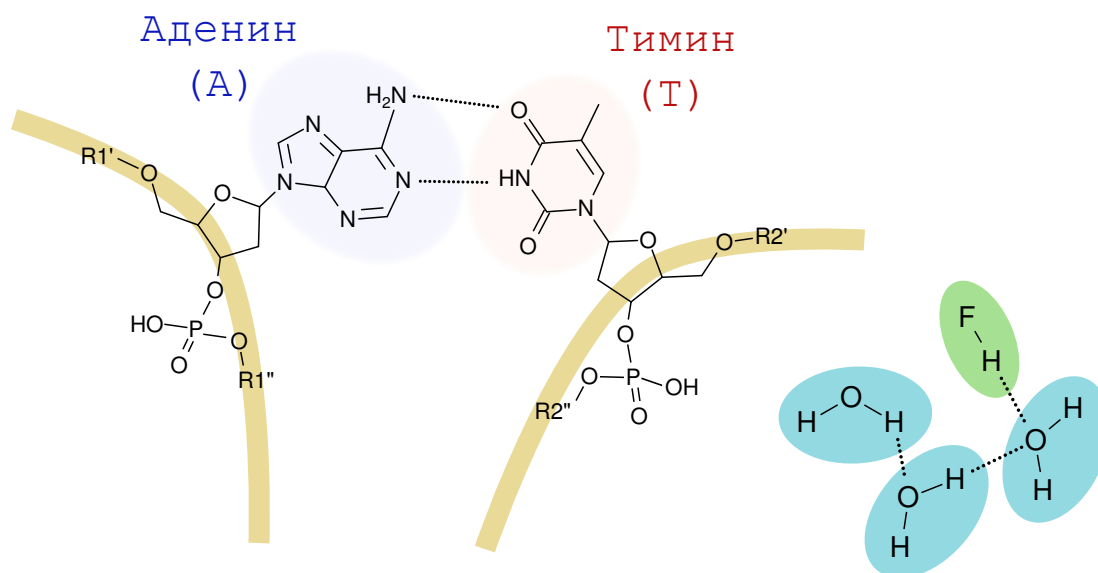
Там, где мы касались термохимии в том или ином виде, мы всегда находились во власти приближения идеального газа. Но как бы то ни было, все газы так или иначе отклоняются от идеального поведения по уравнению Клапейрона-Менделеева ( $PV = nRT$ ), некоторые сильнее, а некоторые слабее. Именно поэтому экспериментаторам и приходится извращаться, чтобы точно описать экспериментальные зависимости свойств, выдумывая разные извращения вроде уравнения Ван-дер-Ваальса, или более сложные конструкции, типа вириального разложения.

Но так или иначе, любой газ сжимается, и даже затвердевает,<sup>1</sup> и виноваты во всём этом межмолекулярные взаимодействия. К ним относятся все возможные силы, действующие на атомы, кроме “валентных” (ковалентных

---

<sup>1</sup>Хотя твёрдый гелий и не существует при давлении в 1 атмосферу, он появляется, если приложить давление в примерно 25 атмосфер (для  $^4\text{He}$ ).Bal [2007]

и ионных) взаимодействий, в которых происходит перераспределение электронной структуры компонент. Дело в том, что если мимо одной молекулы пролетает другая, то они взаимодействуют между собой. Слабо, но всё же взаимодействуют. И когда температура понижается, сила этих взаимодействий начинает брать верх над термическим движением частиц, в результате чего и происходят фазовые переходы.



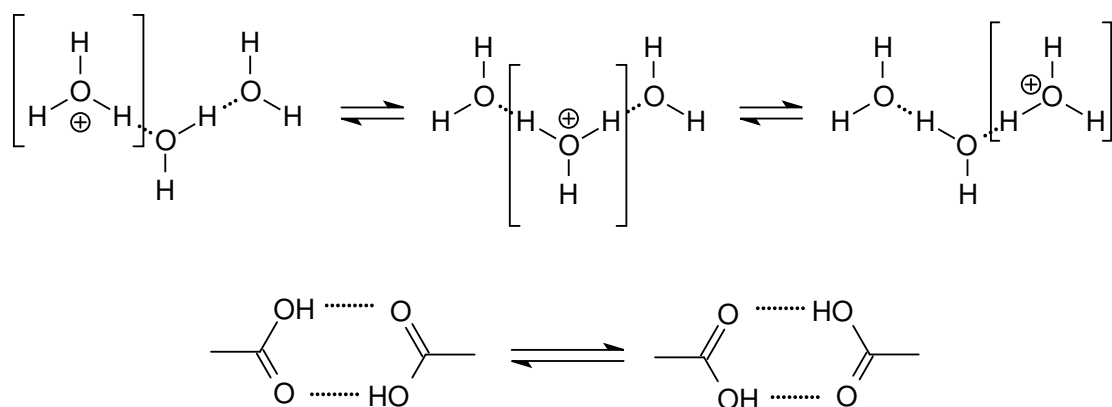
**Рис. 3.1** Пример возникновения водородных связей

Ещё раз: всё, что не является ковалентной, ионной, или “валентной” связью, именуют межмолекулярными силами. Но химия на то и химия, чтобы с такими строгими определениями возникали проблемы. Ведь как нельзя просто взять и разграничить добро и зло, так и невозможно провести однозначную границу между какой-то связью и её отсутствием. Главным обитателем приграничной зоны между межмолекулярными взаимодействиями и тусклыми химическими связями являются водородные связи. По определению ИЮПАК<sup>2</sup> это *связывающее взаимодействие между атомом водорода молекулы или фрагмента X-H, где X – более электроотрицательный, чем H, и атомом или группой атомов этой или другой молекулы*. Примеров подобного безобразия можно найти много (см. рис. 3.1): достаточно пойти на кухню и открыть кран у раковины. Молекулы в льющемся потоке воды удерживаются водородными связями между неподелённой электронной парой кислорода и положительно заряженным атомом водорода (H<sub>2</sub>O...HOH). Или можно подойти к зеркалу и взглянуть на себя. Все комплементарные пары нуклео-

<sup>2</sup>См. например Desiraju [2011].



тидов возникают и удерживаются в нашей ДНК тоже благодаря водородным связям.



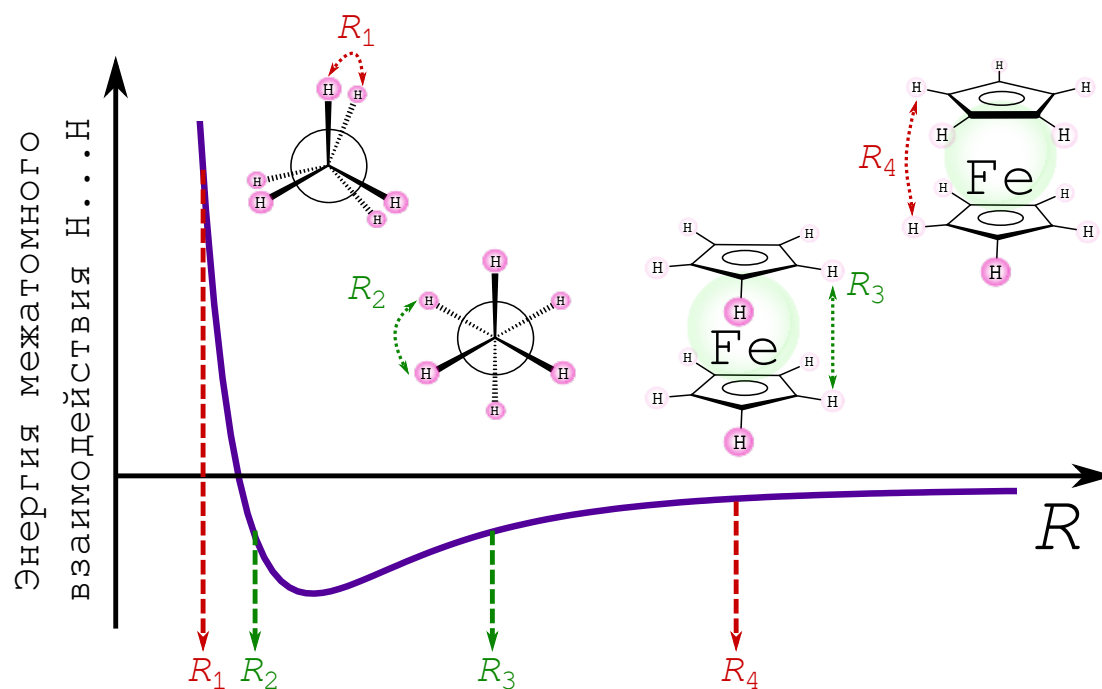
**Рис. 3.2** Примеры реакций переноса протона.

Чтобы продемонстрировать необычность и сложность водородных связей, достаточно посмотреть, как легко они превращаются в ковалентные. Речь, конечно же, идёт о реакциях переноса протона (см. рис. 3.2). Если мы нальём в водичку немножко серной кислоты, а потом погрузим в эту систему два конца от аккумулятора, то по воде потечёт ток. Источником этого будут диссоциированные протоны, которые преимущественно существуют в водной среде присоединённые к неподелённой электронной паре кислорода, т.е. в виде частицы  $\text{H}_3\text{O}^+$ , называемой гидроксонием. Как мы уже видели на рис. 3.1, молекулы воды связаны сеткой водородных связей, которая постоянно случайно перестраивается из-за движения мономеров. И вот ток как раз будет возникать за счёт виртуального перемещения протона по этой сетке водородных связей за счёт реакции  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ . Подобный способ миграции частицы  $\text{H}^+$  в пространстве называется механизмом Гротгуса. Как видно из рисунка 3.2 единичный протон на самом деле смещается на очень малое расстояние, от одной молекулы к другой, но выглядит это так, будто целый ион гидроксония телепортировался в пространстве.

Аналогичные реакции проходят, например, и с органикой, например в димерах карбоновых кислот (см. рис. 3.2), в результате чего происходит взаимопревращение изомеров друг в друга. При переносе протона таким способом одна ковалентная ( $\text{O}-\text{H}$ ) и одна водородная ( $\text{O}\cdots\text{H}$ ) связи рвутся, но вместо них образуются две такие же связи, но уже наоборот. И фишка в том, что это требует настолько мало энергозатрат, что эти реакции могут протекать даже при  $T = 0 \text{ K}$  в режиме туннелирования.

Водородные связи требуют по-сути решения задачи об электронном состо-

янии молекул, поэтому мы их рассматривать не будем, а сконцентрируемся на основных примерах чистых и более слабых межмолекулярных сил. Несмотря на своё название, последние взаимодействия играют большую роль не только в случае взаимодействий между молекулами, но также и во взаимодействиях **внутри одной** молекулы. Конформационные, таутомерные и прочие равновесия чаще всего диктуются именно этими кардиналами Ришелье молекулярного мира. Но прежде, чем перейти к примерам действия межмолекулярных сил на химию, разберём то, как они выглядят в целом.



**Рис. 3.3** Пример проявления межмолекулярных взаимодействий внутри молекул: конформации этана ( $C_2H_6$ ) и ферроцена ( $(C_5H_5)_2Fe$ ).

Если два атома, которые химически не связаны, подходят к друг другу слишком близко, то они начинают сталкиваться своими электронными оболочками, в результате чего возникает сильное отталкивание. Но стоит развести их далеко, то столкновения уже нет, зато становится очевидным притяжение, которое есть всегда (за исключением случая одноимённо заряженных ионов). В итоге потенциал взаимодействия химически несвязанных атомов  $V(R)$  от расстояния между ними ( $R$ ) выглядит как кривая с двумя асимптотами:

- при  $R \rightarrow 0$  энергия  $V(R) \rightarrow +\infty$  (это отталкивание электронных оболочек),

- при  $R \rightarrow +\infty$  же  $V(R) \rightarrow 0$  (на бесконечном удалении атомы не чувствуют друг друга).

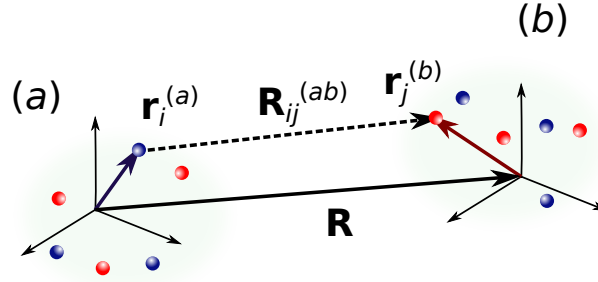
Когда силы межатомного притяжения и отталкивания уравниваются, возникает минимум потенциальной энергии (см. рис. 3.3). Эта форма взаимодействий более-менее универсальная для всех атомно-молекулярных систем.

Зная, как примерно выглядит потенциал взаимодействия валентно несвязанных кусков молекулярной системы, мы можем перейти к его внутримолекулярным проявлениям. Рассмотрим взаимодействия между атомами водорода (H) внутри, и как они определяют структур молекул. В этом случае существуют два канонических примера: молекулы этана ( $C_2H_6$ ) и ферроцена ( $(C_5H_5)_2Fe$ ) в газовой фазе (см. рис. 3.3). Минимальная по энергии структура этана – это заторможенная конформация, когда расстояния между атомами водорода наибольшие. Если же одну метильную группу  $CH_3$  повернуть относительно другой, вокруг связи  $C-C$ , чтобы водороды стали как можно ближе друг к другу, мы получим переходное состояние. Связано это с тем, что  $C-C$  – короткая химическая связь (примерно  $1.5 \text{ \AA}$ ), поэтому водороды всё ещё чувствуют отталкивание больше, чем притяжение, поэтому им выгоднее быть как можно дальше друг от друга. Но стоит увеличить расстояние, как характер структурных предпочтений меняется. Если записать между двумя булками циклами  $C_5H_5$  котлетку атом железа, то получится ендвич простейшее сэндвичевое соединение. Расстояние между циклами будет порядка  $3.3 \text{ \AA}$ , поэтому водороды перестанут ощущать отталкивание и будут притягиваться друг другу. В результате заслонённая конфигурация станет более выгодной, чем заторможенная.

Когда молекулы становятся огромными, то межмолекулярных взаимодействий становится много, поэтому их роль этих необычных сил только возрастает. Все свойства полимеров, а особенно биополимеров, таких как белки и ДНК, диктуются именно слабыми межмолекулярными силами. Без них не было бы ни двойной спирали ДНК, ни вторичных и третичных структур белков, и уж тем более никакого клея, чтобы заклеить рот недовольным важностью межмолекулярных сил.

В свете столь великой важности этой темы, рассмотрим простейшие примеры взаимодействий, и модели за ними стоящие. Отталкивание электронных оболочек, хоть и является невероятно важным взаимодействием, очень сложно описывается, поэтому его мы не будем трогать. Поэтому мы разберём только три основные силы притяжения: ориентационную, индукционную и дисперсионную.

## 3.2. Энергия диполь – дипольного взаимодействия



**Рис. 3.4** Две далёкие системы зарядов, взаимодействующие друг с другом. Красные/синие шарики обозначают разноимённые заряды.

Представим, что у нас есть система (a), состоящая из  $N^{(a)}$  зарядов  $\{q_i^{(a)}\}_{i=1}^{N^{(a)}}$ , и аналогичная система (b) из  $\{q_j^{(b)}\}_{j=1}^{N^{(b)}}$  (см. рис. 3.4). Они достаточно локализованы, не заряжены ( $\sum_{i=1}^{N^{(a)}} q_i^{(a)} = Q^{(a)} = \sum_{j=1}^{N^{(b)}} q_j^{(b)} = Q^{(b)} = 0$ ) и находятся на достаточно большом удалении друг от друга, так, что размеры этих систем существенно меньше расстояния между ними, и взаимодействуют по закону Кулона.

Тогда, энергия электростатического взаимодействия этих систем выражается как сумма взаимодействий всех зарядов из (a) со всеми зарядами из (b):

$$V^{(ab)} = \sum_{i=1}^{N^{(a)}} \sum_{j=1}^{N^{(b)}} \frac{k q_i^{(a)} \cdot q_j^{(b)}}{R_{ij}^{(ab)}}, \quad (3.1)$$

где  $k$  – электрическая постоянная, а  $R_{ij}^{(ab)}$  – расстояние между зарядами (см. рис. 3.4). Естественно, если зарядов куча, и они, скажем, подчиняются квантовой механике, подобная громоздкая сумма оказывается весьма сложной для вычислений. Поэтому, можно попытаться найти некое упрощение этой формулы, отрезав лишнее, оставив только самое необходимое (далее смотрим на рис. 3.4 для визуализации).

Воспользуемся тем, что системы находятся далеко друг от друга и тем, что они не заряжены. Введём в (a) и (b) по собственной системе координат, расположенной где-то между всеми зарядами, в результате чего каждую из заряжённых частиц в этих системах можно найти через радиус-вектора  $\{\mathbf{r}_i^{(a)}\}_{i=1}^{N^{(a)}}$  и  $\{\mathbf{r}_j^{(b)}\}_{j=1}^{N^{(b)}}$ , соответственно. Вектор  $\mathbf{R}$ , связывающий начала этих системам

координат позволяет охарактеризовать расстояние между системами  $(a)$  и  $(b)$ . Используя правило сложения векторов, искомый вектор, связывающий частицы в разных системах  $(\mathbf{R}_{ij}^{(ab)})$  можно представить как:

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_{ij}^{(ab)} &= \mathbf{r}_j^{(b)} + \mathbf{R} - \mathbf{r}_i^{(a)} = R \cdot \left( \underbrace{\mathbf{n}}_{\mathbf{R}/R} + \underbrace{(\mathbf{r}_j^{(b)} - \mathbf{r}_i^{(a)})/R}_{\delta \mathbf{r}_{ij}} \right) = \\ &= R \cdot \left( \mathbf{n} + \frac{\delta \mathbf{r}_{ij}}{R} \right),\end{aligned}$$

где  $R = |\mathbf{R}| = \sqrt{\mathbf{R}^2}$  – длина  $\mathbf{R}$ , а  $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$  – единичный ( $|\mathbf{n}| = 1$ ) вектор направления между центрами координат систем  $(a)$  и  $(b)$ . По нашему уговору, системы достаточно маленькие по сравнению с расстоянием между ними, поэтому  $|\delta \mathbf{r}_{ij}| = \delta r_{ij} \ll R$ , что означает, что  $\frac{\delta \mathbf{r}_{ij}}{R}$  – малая величина.

Но, поскольку в законе Кулона стоит модуль этого вектора, нас интересует величина  $R_{ij}^{(ab)} = \sqrt{(\mathbf{R}_{ij}^{(ab)})^2}$ , которую мы можем приблизительно записать в виде

$$R_{ij}^{(ab)} = R \cdot \sqrt{\underbrace{\mathbf{n}^2}_1 + 2 \frac{\mathbf{n} \delta \mathbf{r}_{ij}}{R} + \frac{\delta r_{ij}^2}{R^2}}$$

Остаётся только подставить эту формулу в стартовое выражение 3.1. Для этого нам нужно:

- тейлоровское разложение

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}} \approx 1 - \frac{1}{2}x + \frac{3}{8}x^2 + o(x^2),$$

- знание, что  $\sum_{i=1}^{N(a)} q_i^{(a)} = Q^{(a)} = \sum_{j=1}^{N(b)} q_j^{(b)} = Q^{(b)} = 0$  (системы  $(a)$  и  $(b)$  не заряжены), а значит

$$\underbrace{\sum_{i=1}^{N(a)} \sum_{j=1}^{N(b)} q_i^{(a)} q_j^{(b)} (\mathbf{r}_i^{(a)})^n}_{Q^{(b)} \cdot \sum_{i=1}^{N(a)} q_i^{(a)} (\mathbf{r}_i^{(a)})^n} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N(a)} \sum_{j=1}^{N(b)} q_i^{(a)} q_j^{(b)} (\mathbf{r}_j^{(b)})^n}_{Q^{(a)} \cdot \sum_{i=1}^{N(b)} q_j^{(b)} (\mathbf{r}_j^{(b)})^n} = 0$$

для любой степени  $n \geq 0$ ,

- квадрат длины вектора  $\delta \mathbf{r}_{ij}$ :

$$\delta r_{ij}^2 = (\delta \mathbf{r}_{ij} \cdot \delta \mathbf{r}_{ij}) = (\mathbf{r}_j^{(b)})^2 - 2 \mathbf{r}_i^{(a)} \cdot \mathbf{r}_j^{(b)} + (\mathbf{r}_i^{(a)})^2,$$

- квадрат

$$(\mathbf{n}\delta\mathbf{r}_{ij})^2 = (\mathbf{n}\mathbf{r}_j^{(b)})^2 - 2(\mathbf{n}\mathbf{r}_i^{(a)}) \cdot (\mathbf{n}\mathbf{r}_j^{(b)}) + (\mathbf{n}\mathbf{r}_i^{(a)})^2 .$$

В результате мы получим

$$\begin{aligned} V^{(ab)} &= \sum_{i=1}^{N^{(a)}} \sum_{j=1}^{N^{(b)}} \frac{kq_i^{(a)} \cdot q_j^{(b)}}{R} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 2\frac{\mathbf{n}\delta\mathbf{r}_{ij}}{R} + \frac{r_{ij}^2}{R^2}}} = \\ &= \sum_{i=1}^{N^{(a)}} \sum_{j=1}^{N^{(b)}} \frac{kq_i^{(a)} \cdot q_j^{(b)}}{R} \cdot \left( 1 - \frac{1}{2} \cdot \left( 2\frac{\mathbf{n}\delta\mathbf{r}_{ij}}{R} + \frac{\delta r_{ij}^2}{R^2} \right) + \frac{3}{8} \left( 2\frac{\mathbf{n}\delta\mathbf{r}_{ij}}{R} \right)^2 + o\left(\frac{\delta r_{ij}^2}{R^2}\right) \right) = \\ &= 0 + \sum_{i=1}^{N^{(a)}} \sum_{j=1}^{N^{(b)}} \frac{kq_i^{(a)} \cdot q_j^{(b)}}{R^3} \cdot \left( \mathbf{r}_i^{(a)} \mathbf{r}_j^{(b)} - 3(\mathbf{n}\mathbf{r}_i^{(a)}) \cdot (\mathbf{n}\mathbf{r}_j^{(b)}) \right) . \quad (3.2) \end{aligned}$$

Полученное выражение можно записать более просто, если ввести величину под названием “дипольный момент”, или просто “диполь”:

$$\mathbf{d} = \sum_i q_i \mathbf{r}_i . \quad (3.3)$$

В нашем случае имеются два дипольных момента, у системы (a) и (b):

$$\begin{cases} \mathbf{d}^{(a)} = \sum_{i=1}^{N^{(a)}} q_i^{(a)} \mathbf{r}_i^{(a)} , \\ \mathbf{d}^{(b)} = \sum_{j=1}^{N^{(b)}} q_j^{(b)} \mathbf{r}_j^{(b)} . \end{cases}$$

С помощью введённых обозначений энергия взаимодействия, данная в уравнении 3.2, приобретает вид

$$V_{\text{dd}}^{(ab)} = \frac{k}{R^3} \left( \mathbf{d}^{(a)} \mathbf{d}^{(b)} - 3(\mathbf{n}\mathbf{d}^{(a)}) \cdot (\mathbf{n}\mathbf{d}^{(b)}) \right) . \quad (3.4)$$

Это выражение и является источником основных видов межмолекулярных взаимодействий, поскольку типичным примером электронейтральных систем зарядов (a) и (b) являются молекулы,<sup>3</sup> состоящие из положительных ядер

---

<sup>3</sup>Причём тут “молекулы” обозначает именно молекулы, а не ионы, что ранее вкладывалось в этот термин.

и отрицательных электронов. Согласно приближению Борна – Оппенгеймера, энергия, даваемая выражением 3.4 входит в электронную энергию, состоящую из кулоновского взаимодействия всех заряженных частиц (ядер и электронов) между собой + кинетической энергии электронов. Значит, если молекула (a) описывается электронным гамильтонианом  $\hat{H}_e^{(a)}$ , а молекула (b) –  $\hat{H}_e^{(b)}$ , то общий электронный гамильтониан системы (a) + (b) приближённо можно записать как

$$\hat{H}_e^{(ab)} \approx \underbrace{\hat{H}_e^{(a)} + \hat{H}_e^{(b)}}_{\hat{H}_e^{(ab,0)}} + V_{dd}^{(ab)} ,$$

и если молекулы находятся достаточно далеко, то оператор энергии межмолекулярных взаимодействий  $V_{dd}^{(ab)}$  можно считать возмущением к электронному состоянию невзаимодействующих молекул  $|n^{(a)}\rangle \cdot |n^{(b)}\rangle$ , составленному из состояний отдельных молекул  $|n^{(a)}\rangle$  и  $|n^{(b)}\rangle$ . Последние получаются как решения электронных уравнений Шрёдингера

$$\begin{cases} \hat{H}_e^{(a)} |n^{(a)}\rangle = E_{n^{(a)}}^{(a)} |n^{(a)}\rangle , \\ \hat{H}_e^{(b)} |n^{(b)}\rangle = E_{n^{(b)}}^{(b)} |n^{(b)}\rangle . \end{cases}$$

Рассматривая разные порядки теории возмущений для оператора  $V_{dd}^{(ab)}$  мы будем получать разные взаимодействия.

### 3.3. Ориентационные взаимодействия

*Она прошла, как каравелла по зеленым волнам,  
Прохладным ливнем после жаркого дня.  
Я оглянулся посмотреть, не оглянулась ли она,  
Чтоб посметь, не оглянулся ли я.*

*Принцип работы ориентационных сил*

Представим себе, что молекулы (a) и (b) находятся в своём основном электронном состоянии  $|0^{(\alpha)}\rangle$  ( $\alpha = a, b$ ), с энергией  $E_0^{(\alpha)}$ . Если молекулы находятся на бесконечном удалении друг от друга, то электронная энергия общего электронного состояния  $|0^{(ab)}\rangle = |0^{(a)}\rangle \cdot |0^{(b)}\rangle$  равна  $E_0^{(ab)} = E_0^{(a)} + E_0^{(b)}$ . Поправка к энергии в первом порядке теории возмущений имеет вид

$$\delta^{(1)} E_0^{(ab)} = \langle 0^{(ab)} | V_{dd}^{(ab)} | 0^{(ab)} \rangle = \frac{k}{R^3} \left( \mathbf{d}_0^{(a)} \mathbf{d}_0^{(b)} - 3(\mathbf{n} \mathbf{d}_0^{(a)}) \cdot (\mathbf{n} \mathbf{d}_0^{(b)}) \right) , \quad (3.5)$$

где

$$\begin{cases} \mathbf{d}_0^{(a)} = \langle 0^{(a)} | \hat{\mathbf{d}}^{(a)} | 0^{(a)} \rangle, \\ \mathbf{d}_0^{(b)} = \langle 0^{(b)} | \hat{\mathbf{d}}^{(b)} | 0^{(b)} \rangle \end{cases}$$

обозначают средние значения дипольного момента молекул  $(a)$  и  $(b)$  в основном состоянии.

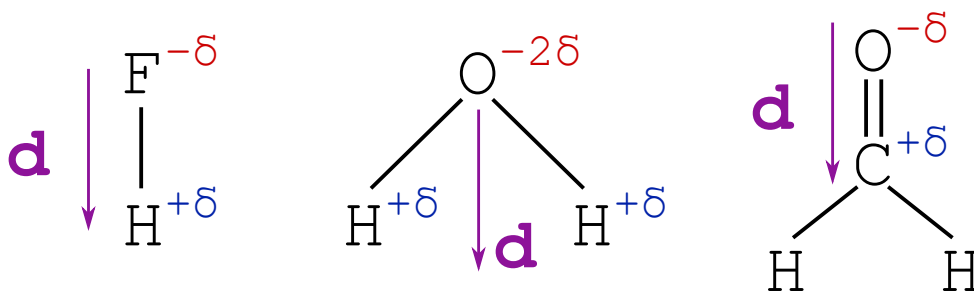
Оператор дипольного момента  $\mathbf{d}^{(\alpha)}$  состоит из двух компонент:

- ядерной ( $\mathbf{d}_n^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^{N_n^{(\alpha)}} q_i^{(\alpha)} \mathbf{R}_i^{(\alpha)}$ , где  $q_i^{(\alpha)}$  – заряд  $i$ -го ядра, а  $\mathbf{R}_i^{(\alpha)}$  – его координаты),
- и электронной ( $\mathbf{d}_e^{(\alpha)} = q_e \sum_{i=1}^{N_e^{(\alpha)}} \mathbf{r}_i^{(\alpha)}$ , где  $q_e < 0$  – заряд электрона, а  $\mathbf{r}_i^{(\alpha)}$  – координата  $i$ -го из них).

Эти составляющие вычисляются весьма просто. Ядерная, поскольку положения ядер в приближении Борна – Оппенгеймера заморожены, это просто само значение  $\langle 0^{(\alpha)} | \mathbf{d}_n^{(\alpha)} | 0^{(\alpha)} \rangle = \mathbf{d}_n^{(\alpha)} \underbrace{\langle 0^{(\alpha)} | 0^{(\alpha)} \rangle}_1 = \mathbf{d}_n^{(\alpha)}$  дипольного момента для

фиксированного положения ядер. А оператор электронного момента  $\mathbf{d}_e^{(\alpha)}$  является обычным одноэлектронным оператором, поэтому среднее значение в основном состоянии легко вычисляется из правил Слейтера.

Взаимодействие, даваемое выражением 3.5 будет существенным, если и молекула  $(a)$ , и молекула  $(b)$  имеют ненулевые значения дипольных моментов ( $\mathbf{d}_0^{(a)} \neq \mathbf{0}$  и  $\mathbf{d}_0^{(b)} \neq \mathbf{0}$ ). Такие молекулы, обладающие перманентным диполем  $\mathbf{d}_0$ , называются **полярными**. Для возникновения этого дипольного момента необходимо, чтобы электронная плотность была распределена несимметрично вдоль одного из направлений в молекуле, чтобы ядерная и электронная компоненты не сокращали друг друга.



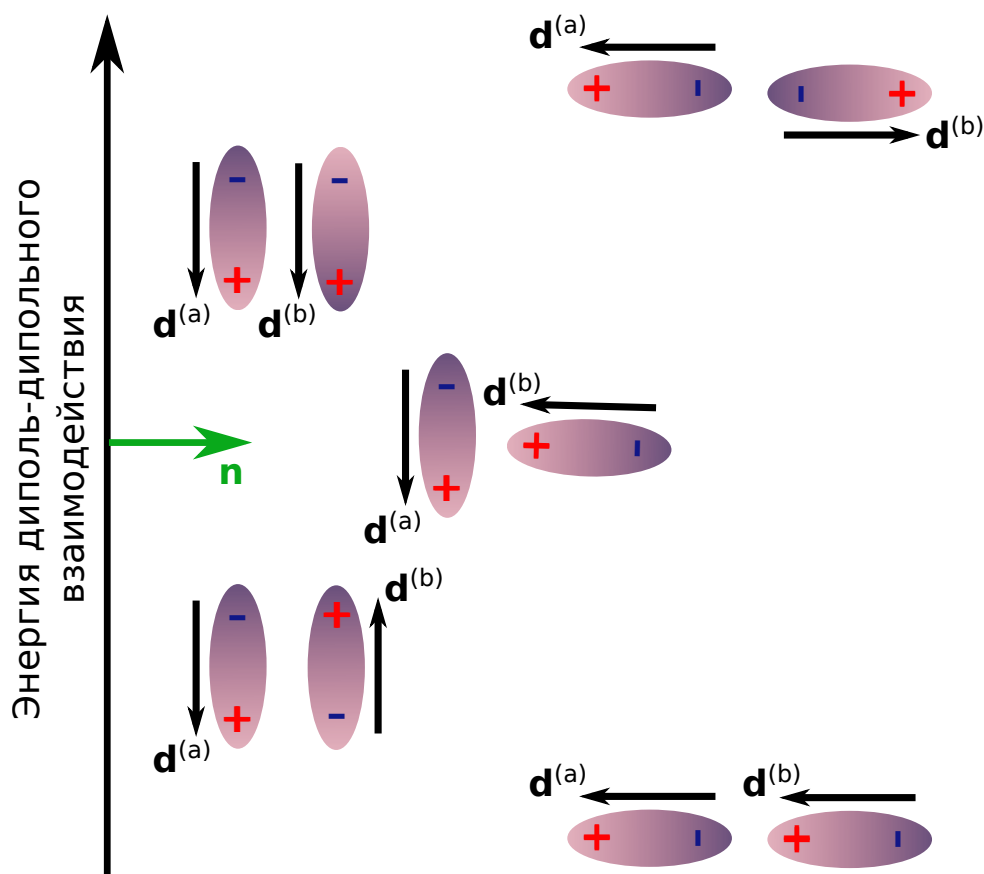
**Рис. 3.5** Примеры полярных молекул, стрелочки показывают направление дипольного момента.

Простейший пример такого: галогеноводороды (HF, HCl, HBr, HI). Молекула состоит из тянущего на себя электроны галогена  $X = F, Cl, Br, I$  и слабо



удерживающего свой единственный электрон водорода (H), поэтому суммарный заряд (ядро + электроны вокруг него) атома галогена окажется отрицательным ( $-\delta$ ), а у водорода – положительным ( $+\delta$ ). В итоге из-за правильного распределения зарядов в молекуле  $H^{+\delta} - X^{-\delta}$  вдоль химической связи будет возникать постоянный дипольный момент, идущий (по определению 3.3) от отрицательно заряженного атома галогена к положительному водороду (см. рис. 3.5). Модуль же возникающего дипольного момента будет равен  $\delta \cdot R_{\text{НХ}}$ , где  $R_{\text{НХ}}$  – расстояние между атомами (или длина химической связи).

Другим примером является вода  $H_2O$ , где водороды заряжены положительно ( $+\delta$ ), а кислород заряжен отрицательно ( $-2\delta$ ). В этом случае дипольный момент пойдет от кислорода к средней точке между положениями водородов (см. рис. 3.5). Полярными могут быть и органические молекулы, например, альдегиды и кетоны, например, формальдегид  $CH_2O$  (см. рис. 3.5). Короче все малосимметричные молекулы, где есть химические связи с заметной разницей в электроотрицательностях образующих их атомов, будут полярными.



**Рис. 3.6** Энергии диполь-дипольного взаимодействия различных конфигураций системы, стрелочки показывают направление дипольного момента.

Из формулы взаимодействия молекулярных диполей (ур. 3.5) очевидно, что энергия взаимодействия диполей зависит от ориентации молекул друг относительно друга. Рассмотрим два главных предельных случая.

- Пусть хотя бы один из дипольных моментов молекул ориентирован перпендикулярно вектору направления между молекулами  $\mathbf{n}$ . В этом случае или  $\mathbf{n}\mathbf{d}_0^{(a)} = 0$  или  $\mathbf{n}\mathbf{d}_0^{(b)} = 0$ , поэтому второй член уравнения не исчезает, и энергия взаимодействия молекул упрощается до

$$\delta^{(1)} E_0^{(ab)} = \frac{k}{R^3} \mathbf{d}_0^{(a)} \mathbf{d}_0^{(b)} .$$

- Минимальной эта энергия будет, если дипольные моменты направлены в противоположные стороны:

$$\delta^{(1)} E_0^{(ab)} = -\frac{k}{R^3} d_0^{(a)} d_0^{(b)} ,$$

где  $d_0^{(\alpha)} = |\mathbf{d}_0^{(\alpha)}|$  ( $\alpha = a, b$ ). Этот результат весьма логичен, поскольку в такой конфигурации положительный кусок одного диполя ближе к отрицательному концу другого и наоборот (см. рис. 3.6).

- Один из дипольных моментов направлен перпендикулярно  $\mathbf{n}$ , поэтому если второй направить вдоль  $\mathbf{n}$ , то окажется  $\mathbf{d}_0^{(a)} \mathbf{d}_0^{(b)} = 0$ , и следовательно энергия взаимодействия занулится ( $\delta^{(1)} E_0^{(ab)} = 0$ ). В этом случае взаимодействие концов диполя, сонаправленного с  $\mathbf{n}$ , одинаково по модулю к положительному и отрицательному концам второго диполя.
- Если же диполи сонаправлены, то энергия взаимодействия максимальна и равна

$$\delta^{(1)} E_0^{(ab)} = +\frac{k}{R^3} d_0^{(a)} d_0^{(b)} .$$

Здесь всё противоположно минимальному случаю: поскольку в такой конфигурации одноимённые заряды находятся ближе всего друг к другу (см. рис. 3.6).

- Если же оба диполя сонаправлены с  $\mathbf{n}$ , то второй член в уравнении 3.5 никуда не исчезает, и тут возможны два варианта.

- Если  $\mathbf{d}_0^{(a)}$  и  $\mathbf{d}_0^{(b)}$  сонаправлены друг с другом, то  $\mathbf{d}_0^{(a)} \mathbf{d}_0^{(b)} = +d_0^{(a)} d_0^{(b)}$ , но за счёт второго члена уравнения, полное выражение энергии

будет минимальным:

$$\delta^{(1)} E_0^{(ab)} = -2 \frac{k}{R^3} d_0^{(a)} d_0^{(b)} .$$

И это логично, ведь положительный конец одного и отрицательный конец другого диполей находятся максимально близко друг к другу (см. рис. 3.6).

- Если же диполи смотрят в разные стороны, то наиболее близкие заряды имеют одинаковый знак (см. рис. 3.6), и, следовательно, энергия будет максимальна

$$\delta^{(1)} E_0^{(ab)} = +2 \frac{k}{R^3} d_0^{(a)} d_0^{(b)} .$$

Как мы увидели из приведённых примеров, диполь – дипольное взаимодействие может быть выгодным или не выгодным, в зависимости от взаимной ориентации диполей  $\Rightarrow$  молекул друг относительно друга. Поэтому это межмолекулярное взаимодействие называется также **ориентационным**.

## 3.4. Индукционные взаимодействия

*Из пустого пространства, из старой консервы*

*Извлекается звук возбуждающий нервы.*

*Сумасшедший пацан бьет жутко и мерно*

*По заржавленным бакам, по огромным цистернам.*

*Музыка на песке, музыка на песке.*

*Музыка на песке.*

*Мы идем за ней, как звери*

*И волнуемся в тоске.*

*Музыка на песке, музыка на песке.*

*Принцип работы индукционных взаимодействий*

А что произойдёт, если одна из взаимодействующих молекул окажется неполярной, т.е. её дипольный момент окажется нулевым ( $\mathbf{d}_0 = \mathbf{0}$ )? Таких молекул ведь очень и очень много.

- Практически все углеводороды являются неполярными, поскольку у углерода и водорода очень близкие электроотрицательности, поэтому смещения связей к одному из атомов почти не происходит.
- Гомоядерные молекулы, очевидно, неполярны, а значит такие стандартные вещества, как молекулярные азот ( $N_2$ ), кислород ( $O_2$ ), водород ( $H_2$ ) или, например, графен, фуллерены или углеродные нанотрубки, тоже являются неполярными. Сюда же мы можем отнести молекулы инертных газов, состоящие ровно из одного атома (He, Ne, Ar, Kr, Rn).
- И даже если связи в молекуле окажутся сильно поляризованными, если молекула достаточно симметричная, то диполи одних связей будут гаситься другими, и конечный дипольный момент всей молекулы окажется нулевым. Примеров подобного много, например, молекула углекислого газа,  $CO_2$ . Несмотря на то, что углерод имеет положительный заряд  $+2\delta$ , а кислороды – отрицательный  $-\delta$ , из-за того, что молекула линейная и симметрична относительно инверсии ( $O^{-\delta} = C^{+2\delta} = O^{-\delta}$ ), дипольный момент этой молекулы точно равен нулю.

В этом случае диполь – дипольное взаимодействие (ур. 3.5) оказывается нулевым, и получается, что между полярной и неполярной молекулами не оказывается взаимодействий? Но тут следует вспомнить, что выражение для ориентационных сил было получено из первого порядка теории возмущений. Поэтому мы можем попробовать посмотреть на поправку к энергии второго порядка, которая в случае возмущения  $\hat{W}$  имеет вид

$$\delta^{(2)} E_i^{(0)} = \sum_{j \neq i} \frac{|\langle i | \hat{W} | j \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} ,$$

где  $E_j^{(0)}$  и  $|j\rangle$  решения невозмущённого уравнения Шрёдингера  $\hat{H}_0 |j\rangle = E_j^{(0)} |j\rangle$ , и соответственно,  $|i\rangle$  – это изначальное состояние системы, к которому и вычисляется поправка. В нашем случае это основное состояние обеих молекул  $|0\rangle = |0^{(a)}\rangle \cdot |0^{(b)}\rangle$ .

Пусть молекула (a) – полярная, а (b) – неполярная. В этом случае для (a) мы можем остаться в первом порядке теории возмущений, а для (b) придётся обратиться ко второму, т.е. возбуждённые состояния, по которым мы будем суммировать, будут иметь вид  $|n\rangle = |0^{(a)}\rangle \cdot |j^{(b)}\rangle$ ,  $j \neq 0$ . Энергия основного состояния  $|0\rangle$  равна  $E_0^{(0)} = E_0^{(ab)} = E_0^{(a)} + E_0^{(b)}$ , для возбуждённых же оно будет иметь вид  $E_n^{(0)} = E_0^{(a)} + E_j^{(b)}$ . Поэтому взаимодействие молекул во втором

порядке теории возмущений превратится в

$$\delta^{(2)} E_0^{(ab)} = \sum_{j^{(b)}=1}^{\infty} \frac{\left| \langle 0^{(a)} | \langle 0^{(b)} | \hat{V}_{\text{dd}}^{(ab)} | j^{(b)} \rangle | 0^{(a)} \rangle \right|^2}{\underbrace{E_{0^{(b)}}^{(b)} - E_{j^{(b)}}^{(b)}}_{E_0^{(0)} - E_{j^{(b)}}^{(0)}}}.$$

Стоит заметить, что знаменатель в этом выражении всегда отрицательный. На этом выражении можно было бы остановиться, но мы приведём его к чуть более понятному виду.

Рассмотрим подробнее интеграл из числителя ( $\langle 0^{(a)} | \langle 0^{(b)} | \hat{V}_{\text{dd}}^{(ab)} | j^{(b)} \rangle | 0^{(a)} \rangle$ ). Используя явный вид потенциала  $\hat{V}_{\text{dd}}^{(ab)}$  (ур. 3.4), это выражение можно преобразовать в

$$\begin{aligned} \langle 0^{(a)} | \langle 0^{(b)} | \hat{V}_{\text{dd}}^{(ab)} | j^{(b)} \rangle | 0^{(a)} \rangle &= \\ &= \frac{k}{R^3} \left( \mathbf{d}_0^{(a)} \mathbf{d}_{0j^{(b)}}^{(b)} - 3(\mathbf{n} \mathbf{d}_0^{(a)}) \cdot (\mathbf{n} \mathbf{d}_{0j^{(b)}}^{(b)}) \right) = \frac{k}{R^3} \mathbf{d}_0^{(a)} \cdot \left( \mathbf{d}_{0j^{(b)}}^{(b)} - 3\mathbf{n}(\mathbf{n} \mathbf{d}_{0j^{(b)}}^{(b)}) \right) = \\ &= \frac{k}{R^3} \mathbf{d}_0^{(a)} \cdot \underbrace{\langle 0^{(b)} | \left( \hat{\mathbf{d}}^{(b)} - 3\mathbf{n}(\mathbf{n} \hat{\mathbf{d}}^{(b)}) \right) | j^{(b)} \rangle}_{\hat{\mathbf{D}}} = \frac{k}{R^3} \mathbf{d}_0^{(a)} \langle 0^{(b)} | \hat{\mathbf{D}} | j^{(b)} \rangle, \quad (3.6) \end{aligned}$$

где

$$\mathbf{d}_{0j^{(b)}}^{(b)} = \langle 0^{(b)} | \hat{\mathbf{d}}^{(b)} | j^{(b)} \rangle$$

это недиагональное значение дипольного момента молекулы  $(b)$ , а  $\hat{\mathbf{D}}$  – это по сути тот же оператор дипольного момента, только с поправкой на направление  $\mathbf{n}$ .

Модуль в числителе можно переписать как

$$\begin{aligned} \left| \langle 0^{(a)} | \langle 0^{(b)} | \hat{V}_{\text{dd}}^{(ab)} | j^{(b)} \rangle | 0^{(a)} \rangle \right|^2 &= \\ &= \langle 0^{(a)} | \langle 0^{(b)} | \hat{V}_{\text{dd}}^{(ab)} | j^{(b)} \rangle | 0^{(a)} \rangle \cdot \langle 0^{(a)} | \langle j^{(b)} | \hat{V}_{\text{dd}}^{(ab)} | 0^{(b)} \rangle | 0^{(a)} \rangle, \end{aligned}$$

используя соотношение  $\langle a | b \rangle^* = \langle b | a \rangle$ . Отсюда, используя выражение 3.6, мы получаем

$$\begin{aligned} \left| \langle 0^{(a)} | \langle 0^{(b)} | \hat{V}_{\text{dd}}^{(ab)} | j^{(b)} \rangle | 0^{(a)} \rangle \right|^2 &= \\ &= \frac{k^2}{R^6} \mathbf{d}_0^{(a)} \cdot \langle 0^{(b)} | \hat{\mathbf{D}} | j^{(b)} \rangle \langle j^{(b)} | \hat{\mathbf{D}} | 0^{(b)} \rangle \cdot \mathbf{d}_0^{(a)}. \end{aligned}$$

В результате мы можем выразить энергию взаимодействия полярной и неполярной молекул в виде

$$\delta^{(2)} E_0^{(ab)} = -\frac{k^2}{R^6} \mathbf{d}_0^{(a),\dagger} \underbrace{\langle 0^{(b)} | \overbrace{\left( \sum_{j^{(b)}=1}^{\infty} \frac{\hat{\mathbf{D}} | j^{(b)} \rangle \langle j^{(b)} | \hat{\mathbf{D}}}{\underbrace{E_{j^{(b)}}^{(b)} - E_{0^{(b)}}^{(b)}}_{>0}} \right)}^{\hat{\alpha}^{(b)}} | 0^{(b)} \rangle}_{\alpha_0^{(b)}} \mathbf{d}_0^{(a)} = -\frac{k^2}{R^6} \mathbf{d}_0^{(a),\dagger} \alpha_0^{(b)} \mathbf{d}_0^{(a)} \quad (3.7)$$

Матричный оператор  $\hat{\alpha}^{(b)}$ , построенный из векторов  $\hat{\mathbf{D}}$  по принципу<sup>4</sup>

$$\mathbf{a} \mathbf{a}^\dagger = \underbrace{\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}}_{\mathbf{a}} \cdot \underbrace{(a_x, a_y, a_z)}_{\mathbf{a}^\dagger} = \begin{pmatrix} a_x a_x & a_x a_y & a_x a_z \\ a_y a_x & a_y a_y & a_y a_z \\ a_z a_x & a_z a_y & a_z a_z \end{pmatrix},$$

называется оператором **поляризуемости**, и соответственно, матрица  $\alpha_0^{(b)} = \langle 0^{(b)} | \hat{\alpha}^{(b)} | 0^{(b)} \rangle$  представляет собой поляризуемость молекулы  $(b)$  в основном электронном состоянии.

Полученное выражение для энергии взаимодействия полярной и неполярной молекул (ур. 3.7) убывает быстрее при росте расстояния, чем ориентационное взаимодействие ( $R^{-6}$  vs.  $R^{-3}$ ). Помимо этого энергия из уравнения 3.7 всегда отрицательна, поэтому тут любят рассказывать следующую сказку. Полярная молекула своим диполем взаимодействует с неполярной молекулой, тянет/отталкивает электроны в выгодную для себя сторону, и создаёт в неполярной молекуле мааленький наведённый = индуцированный диполь, с которым потом и взаимодействует. Естественно, полярная молекула не будет создавать себе проблем, поэтому наведённый диполь всегда направлен выгодно для взаимодействия с диполем полярной. То, насколько неполярная молекула подвержена подобному воздействию характеризуется величиной поляризуемости. Из этого объяснения и проистекает название подобного взаимодействия: его называют **индукционным**.

<sup>4</sup>Эта конструкция называется внешним произведением векторов.

### 3.5. Дисперсионные взаимодействия

*I'm addic dic dic dicted to you  
I'm addic dic dicted  
You're addicted to me  
So ridiculously  
I'm addic dic dicted to you*

*Проявление дисперсионных сил*

Теперь представим себе самый странный случай: две неполярные молекулы. В этом случае не будет ни диполь – дипольного ни индукционного взаимодействия. Но в то же время любой газ неполярных молекул может быть сконденсирован в жидкую или твёрдую фазу. Не будь взаимодействий между молекулами, им не было бы резона оставаться вместе, поэтому мы понимаем, что на диполь – дипольных и индукционных взаимодействиях примеры межмолекулярных сил не исчерпаны.

Естественно, поскольку в этом случае  $\mathbf{d}_0^{(a)} = \mathbf{d}_0^{(b)} = \mathbf{0}$ , то теперь надо расширить поправку по теории возмущений второго порядка и на вторую молекулу. Основное состояние у нас остаётся тем же ( $|0^{(a)}\rangle \cdot |0^{(b)}\rangle$ ), но теперь надо производить суммирование по возбуждённым состояниям вида  $|i^{(a)}\rangle \cdot |j^{(b)}\rangle$  при  $i, j > 0$ . В этом случае возмущительный интеграл  $\langle 0^{(a)} | \langle 0^{(b)} | \hat{V}_{dd}^{(ab)} | j^{(b)} \rangle | i^{(a)} \rangle$  превращается в

$$\langle 0^{(a)} | \langle 0^{(b)} | \hat{V}_{dd}^{(ab)} | j^{(b)} \rangle | i^{(a)} \rangle = \frac{k}{R^3} \left( \mathbf{d}_{0i}^{(a)} \mathbf{d}_{0j}^{(b)} - 3(\mathbf{n} \mathbf{d}_{0i}^{(a)}) \cdot (\mathbf{n} \mathbf{d}_{0j}^{(b)}) \right),$$

где

$$\begin{cases} \mathbf{d}_{0i}^{(a)} = \langle 0^{(a)} | \hat{\mathbf{d}}^{(a)} | i^{(a)} \rangle, \\ \mathbf{d}_{0j}^{(b)} = \langle 0^{(b)} | \hat{\mathbf{d}}^{(b)} | j^{(b)} \rangle. \end{cases}$$

В знаменателе поправки второго порядка будет стоять разность энергий основного и возбуждённого состояний  $-(E_i^{(a)} + E_j^{(b)} - E_0^{(a)} + E_0^{(b)})$ .

Итоговая формула для взаимодействия двух неполярных молекул, соответственно, имеет вид

$$\begin{aligned} \delta^{(2)} E_0^{(ab)} = & \overbrace{-\frac{1}{R^6} k^2 \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\left| \mathbf{d}_{0i}^{(a)} \mathbf{d}_{0j}^{(b)} - 3(\mathbf{n} \mathbf{d}_{0i}^{(a)}) \cdot (\mathbf{n} \mathbf{d}_{0j}^{(b)}) \right|^2}{E_i^{(a)} + E_j^{(b)} - E_0^{(a)} + E_0^{(b)}}}}^C = -\frac{C}{R^6}. \quad (3.8) \end{aligned}$$

Эта межмолекулярная сила, которая в той или иной степени связывает абсолютно все возможные молекулярные системы, называется **дисперсионным взаимодействием**, или лондонские силы.<sup>5</sup> Разница в важности этого вклада в энергию возникает в доле общей энергии, которую составляет дисперсионное взаимодействие: для каких-то систем (две неполярные молекулы) это главный вклад, а для каких-то (например, для двух полярных молекул) – всего лишь малозначимая поправка.

Стоит заметить, что именно из формулы 3.8 происходит столь успешная карьера потенциала Леннарда-Джонса (или потенциала 6 – 12):<sup>6</sup>

$$V(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6} ,$$

который используется в молекулярном моделировании для описания всяческих взаимодействия между разными кусками молекул. Второй член этого потенциала является живым олицетворением дисперсионных (или индукционных) взаимодействий. Первое же слагаемое ( $\propto R^{-12}$ ) отвечает за межатомное отталкивание, возникающее из-за перекрывания электронных оболочек. Строгого обоснования этой части формулы нет, двенадцатая степень от межмолекулярного расстояния используется в основном только из-за вычислительного удобства (ну и немного конвенционализма).

## 3.6. Квантовая химия и межмолекулярные взаимодействия

Приметливый читатель наверняка уже обратил внимание, что для расчёта индукционных и дисперсионных сил, нам оказываются необходимы возбуждённые состояния системы (читаем, возбуждённые определители Слейтера). А это нам намекает на то, что если мы будем пытаться получать индукционные/дисперсионные взаимодействия используя однопредетерминантный метод Хартри-Фока, то мы наверняка ничего не получим. И так оно и есть! Дисперсионные взаимодействия являются одним из возможных проявлений электронной корреляции, и что забавно, при даже полном отсутствии химической связи, т.е. без обменных вкладов в энергию.<sup>7</sup>

---

<sup>5</sup>В честь Фрица Лондона.

<sup>6</sup>Кст, сэр Джон Эдвард Леннард-Джонс (урождённый Джонс) – это один мужик, а не два. Вторую фамилию (Леннард) он взял после женитьбы. Потенциал же был введён в работе [Jones and Chapman \[1924\]](#).

<sup>7</sup>Поскольку молекулы далеко друг от друга, между их электронными системами нет перекрывания, а значит нет и обменного взаимодействия между молекулами.



По-идее, метод функционала плотности (DFT) должен быть лишён подобной участи, ведь электронная корреляция должна по дефолту входить в обменно – корреляционный функционал. Но печальным фактом является то, что многие DFT-функционалы также весьма плохо (а то и вообще не) описывают дисперсионные взаимодействия. Происходит это от того, что дисперсионные и индукционные силы по своей природе – это дальнедействующие, нелокальные силы. Функционалы же первых трёх ступеней (LDA, GGA, meta-GGA) по построению являются локальными конструкциями, эксплуатирующими производные только до второго порядка, гибридные функционалы (четвёртой ступени) получаются добавлением однодетерминантной поправки, стыренной из метода Хартри-Фока. В итоге получается, что только функционалы последней, пятой, ступени должны учитывать дальнедействующие межмолекулярные силы. Но на момент написания этих слов, судя по некоторым тестам, там тоже не всё так чисто. [Mehta et al. \[2018\]](#)

Чтобы ввести дисперсию в однодетерминантные расчёты существуют несколько способов.

- В случае метода Хартри-Фока достаточно перейти к пост-Хартри-Фоковским методам (теории возмущений MPn, методу конфигурационного взаимодействия CIn и связанным кластерам CCn). Эти модели по определению и своему построению учитывают электронную корреляцию и, следовательно, дисперсионные и индукционные взаимодействия. Этот метод применим ко всем системам, вопрос только в цене расчёта.
- Для чистого Хартри-Фока и DFT можно использовать т.н. симметризованную теорию возмущений (symmetry adapted perturbation theory, SAPT). [Szalewicz \[2012\]](#) Несмотря на название “теория”, это винегрет из теоретических и вычислительных методик. Фактически первым вариантом этой теории являются классические работы Фрица Лондона, в которых он и вывел основные межмолекулярные взаимодействия. [Eisenschitz and London \[1930\]](#), ? По-сути, мы и использовали одну из простейших реинкарнаций этого подхода при выводе всех взаимодействий, приведённых в этой главе. С вычислительной точки зрения этот подход легко применим только к димерам. Пичалька.
- Обычным же людям нужны дешёвые способы учёта межмолекулярных сил, и в первую очередь дисперсионных взаимодействий. А что может быть дешевле, чем очередная полуэмпирическая модель? Поэтому наиболее популярным способом учёта дисперсионных сил являются т.н. дис-

персионные поправки. Самый популярный член этой семьи методов на данный момент, это D3 от Штефана Гримме, см. [Grimme et al. \[2010\]](#). По-сути, эти поправки считают поляризуемости для разных кусков молекул, в зависимости от каких-то вычисляемых параметров, например, локальной электронной плотности. Естественно, расчёт происходит при помощи кучи подгонометрических параметров. Поправки сами не входят в квантово химический расчёт, а вычисляются постериорно на основе того, что посчиталось с помощью метода DFT (и реже Хартри-Фока). Несмотря на весь не-теоретизм, подобными дешёвыми расчётами удаётся неплохо описать поведение сложных систем, причём за очень дешёвую вычислительную цену. Именно это и обуславливает популярность данного подхода.

## 3.7. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Существует очень простой способ увидеть проявление межмолекулярных взаимодействий: если у нас есть газ и его свойства отклоняются от свойств идеального газа, это вина основной темы обсуждения этой главы. Рассмотрим это всё в модельном виде, получив одно из простейших уравнений не-идеального газа.

Будем считать, что наш газ состоит из сферических твёрдых шариков-молекул, имеющих радиус  $r_{\text{mol}}$ , потенциал взаимодействия которых имеет вид

$$\mathcal{V}_1(r) = \begin{cases} +\infty, & r < 2r_{\text{mol}}, \\ -\frac{C}{r^6}, & r \geq 2r_{\text{mol}}, \end{cases} \quad (3.9)$$

где  $r$  – расстояние между центрами молекул, а  $C$  – константа взаимодействия молекул размерности  $[\text{Дж} \cdot \text{м}^6]$  в СИ. Этот потенциал имеет минимум при  $r = 2r_{\text{mol}}$ , когда две молекулы соприкасаются друг друга, на меньшее расстояние же они подойти не могут из-за непроницаемости своих электронных оболочек.

Чтобы получить уравнение состояния, нам нужно воспользоваться уравнением на давление

$$P = Nk_{\text{B}}T \frac{\partial \ln(Z_{\mu})}{\partial V}, \quad (3.10)$$

где  $P$  – давление,  $N$  – число частиц,  $T$  – температура,  $V$  – объём,  $k_{\text{B}}$  – постоянная Больцмана, а  $Z_{\mu}$  – статсумма в фазовом пространстве единичной молекулы единичной молекулы (т.е. в  $\mu$ -пространстве).

Для упрощения жизни будем считать, что молекулы движутся классически.<sup>8</sup> В этом случае нам необходимо вычислить статистическую сумму

$$Z_\mu = \frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} d\mathbf{p} \int_V d\mathbf{r} \exp(-\beta E(\mathbf{p}, \mathbf{x})) ,$$

где  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)^\dagger$  – импульс молекулы,  $\mathbf{r} = (x, y, z)^\dagger$  – её координата,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  – обратная температура в энергетических единицах, а

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \mathcal{V}_{N-1}(\mathbf{r})$$

это энергия (гамильтониан) молекулы, в который входит кинетическая энергия частицы и её взаимодействие со всеми остальными  $N - 1$  частицами в системе ( $\mathcal{V}_{N-1}$ )

В этом случае статсумма легко разделяется на произведение двух:

$$Z_\mu = \underbrace{\frac{1}{h^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) d\mathbf{p}}_{Z_p} \cdot \underbrace{\int_V \exp\left(-\frac{\mathcal{V}_{N-1}(\mathbf{q})}{k_B T}\right) d\mathbf{r}}_{Z_r} .$$

Первый интеграл легко вычисляется с использованием табличного интеграла Эйлера – Пуассона  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-p^2/(2\sigma^2)) dp = \sqrt{2\pi}\sigma$  как

$$\begin{aligned} Z_p &= \\ &= \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mk_B T}} dp_x \right) \cdot \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mk_B T}} dp_y \right) \cdot \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mk_B T}} dp_z \right) = \\ &= \left( \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dp \right)^3 = (2\pi mk_B T)^{\frac{3}{2}} . \quad (3.11) \end{aligned}$$

А вот со вторым надо поработать чуть побольше.

Предположим, что взаимодействие  $\mathcal{V}_{N-1}(\mathbf{q}) \ll k_B T$ , т.е. вклад в энергию, приносимый межмолекулярными взаимодействиями – это всего лишь малая

---

<sup>8</sup>Впрочем, заглянув в предыдущую часть (в раздел про поступательное движение) легко обнаружить, что квантовое рассмотрение этого движения даст тот же самый результат.

поправка от общей термической энергии системы. В этом случае больцмановскую экспоненту можно линеаризовать:

$$\exp\left(-\frac{\mathcal{V}_{N-1}(\mathbf{q})}{k_B T}\right) \approx 1 - \frac{\mathcal{V}_{N-1}(\mathbf{q})}{k_B T},$$

получив в результате простую статсумму

$$Z_r \approx \underbrace{\iiint_V d\mathbf{r}}_{Z_r^{(0)}} - \frac{1}{k_B T} \underbrace{\iiint_V \mathcal{V}_{N-1} d\mathbf{r}}_{Z_r^{(1)}}.$$

Первый интеграл ( $Z_r^{(0)}$ ) это просто объём системы. В случае идеального газа он был бы равен объёму ящика с газом ( $V$ ), но из-за того, что у нас каждая молекула не точка, а шарик, занимающий объём  $V_1 = \frac{4\pi}{3} r_{\text{mol}}^3$ , из общего объёма придётся вычесть общий объём всех молекул. В итоге

$$Z_r^{(0)} = V - NV_1.$$

Чтобы посчитать второй интеграл придётся учесть несколько вещей.

- Во-первых, потенциал взаимодействия со всеми частицами одинаков и дан выражением 3.9, поэтому

$$\iiint_V \mathcal{V}_{N-1} d\mathbf{r} = (N-1) \iiint_V \mathcal{V}_1 d\mathbf{r} \approx N \iiint_V \mathcal{V}_1 d\mathbf{r},$$

последнее приближённое равенство идёт из того, что молекул у нас очень много ( $N \gg 1$ ).

- Во-вторых, взаимодействие между молекулами очень быстро падает с расстоянием, поэтому можно предположить, что если взять достаточно большой ящик, то если мы разведём молекулы на разные его стороны, они практически не будут взаимодействовать. Поэтому если мы заменим конечный большой ящик на бесконечный, то никакой существенной разницы мы не почувствуем, а значит

$$\iiint_V \mathcal{V}_1 d\mathbf{r} \approx \iiint_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{V}_1 d\mathbf{r}.$$

- Взаимодействие с другой молекулой у нас зависит только от расстояния, но не от ориентации. Поэтому мы можем сделать задачу одномерной, если перейдём из декартовых  $(x, y, z)$  в сферические  $(r \in [0, +\infty)$  ,  $\varphi \in [0; 2\pi)$  ,  $\theta \in [0 : \pi)$ ) координаты

$$\begin{cases} x = r \cos(\varphi) \sin(\theta) , \\ y = r \sin(\varphi) \sin(\theta) , \\ z = r \cos(\theta) . \end{cases}$$

При этом переходе надо не забыть про якобиан:

$$d\mathbf{r} = dx dy dz = r^2 \sin(\theta) dr d\varphi d\theta .$$

- Ну и последнее, область при  $r < 2r_{\text{mol}}$  соответствует бесконечной потенциальной энергии  $\mathcal{V}_1$  и, соответственно нулевому больцмановскому множителю  $\exp(-\beta \mathcal{V}_1)$ , поэтому под наше предположение о малости потенциала по сравнению с термической энергией оно не подходит. Чтобы это учесть, достаточно интегрировать по расстояниям не от  $r = 0$ , а от  $r = 2r_{\text{mol}}$ .

Теперь можно смело вычислять  $Z_r^{(1)}$ :

$$\begin{aligned} Z_r^{(1)} &\approx \frac{N}{k_B T} \cdot \int_{2r_{\text{mol}}}^{\infty} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta r^2 \mathcal{V}_1(r) \sin(\theta) = \\ &= \frac{N}{k_B T} \cdot \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin(\theta) d\theta}_{4\pi} \cdot \int_{2r_{\text{mol}}}^{\infty} \left(-\frac{C}{r^6}\right) r^2 dr = \\ &= -\frac{4\pi NC}{k_B T} \cdot \underbrace{\int_{2r_{\text{mol}}}^{\infty} \frac{1}{r^4} dr}_{\left.\frac{1}{-3r^3}\right|_{2r_{\text{mol}}}^{\infty} = \frac{1}{24r_{\text{mol}}^3}} = -\frac{\pi NC}{6k_B T r_{\text{mol}}^3} . \end{aligned}$$

Все ингредиенты готовы, осталось их смешать и забабахать вкусный результат. Начнём с  $Z_r$ :

$$\begin{aligned} Z_r &= Z_r^{(0)} - Z_r^{(1)} = Z_r^{(0)} \cdot \left(1 - \frac{Z_r^{(1)}}{Z_r^{(0)}}\right) = \\ &= (V - NV_1) \cdot \left(1 + \frac{\pi NC}{6k_B T \cdot (V - NV_1) \cdot r_{\text{mol}}^3}\right) \approx (V - NV_1) \cdot \left(1 + \frac{\pi NC}{6k_B T V r_{\text{mol}}^3}\right) . \end{aligned}$$

Само собой объём системы всегда больше объёма молекул ( $V \gg NV_1$ ), но вопрос в значимости этой величины. Первый сомножитель это значимая величина сама по себе, поэтому вклад малой поправки  $NV_1$  мы ещё заметим, но таскать такую мелочь в самой по себе малой поправке – это всё равно, что учитывать три стакана воды, стоящие на пляже около озера, при вычислении объёма всей воды в регионе.

Это выражение, вместе с ур. 3.11, мы и используем, чтобы вычислить статсумму для нашего газа:

$$Z_\mu = \left( \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)^3 \cdot (V - NV_1) \cdot \left( 1 + \frac{\pi N C}{6 k_B T V r_{\text{mol}}^3} \right) .$$

Логарифм этого выражения будет (с учётом  $\ln(1+x) \approx x$   $x \ll 1$ ):

$$\begin{aligned} \ln(Z_\mu) &= \overbrace{3 \ln \left( \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h} \right)}^{\text{const}(V)} + \ln(V - NV_1) + \ln \left( 1 + \frac{\pi N C}{6 k_B T V r_{\text{mol}}^3} \right) \approx \\ &\approx \text{const}(V) + \ln(V - NV_1) + \frac{\pi N C}{6 k_B T V r_{\text{mol}}^3} . \end{aligned}$$

И из этого выражения мы уже можем вычислить давление по уравнению 3.10:

$$P = N k_B T \cdot \overbrace{\left( \frac{1}{V - NV_1} - \frac{\pi N C}{6 k_B T V^2 r_{\text{mol}}^3} \right)}^{\frac{\partial \ln(Z_\mu)}{\partial V}} = \frac{N k_B T}{V - NV_1} - \frac{\pi N^2 C}{6 V^2 r_{\text{mol}}^3} .$$

Перенеся второе слагаемое справа к давлению и домножив на  $(V - NV_1)$  мы получаем знаменитое уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left( P + \frac{\pi N^2 C}{6 V^2 r_{\text{mol}}^3} \right) \cdot (V - NV_1) = N k_B T .$$

Обычно величину  $V_1 = \frac{4\pi}{3} r_{\text{mol}}^3$  обозначают как  $B$ , а  $\frac{\pi C}{6 r_{\text{mol}}^3} = A$ , поэтому некоторым может быть привычнее запись

$$\left( P + \frac{N^2}{V^2} A \right) \cdot (V - N B) = N k_B T .$$

Если мы уберём взаимодействие между молекулами ( $C = 0$ ) и превратим шарики молекул конечного размера в точки ( $V_1 = 0$ ), то у нас восстанавливается уравнение идеального газа  $PV = N k_B T$ . Но тем не менее, тот факт, что измеряя соотношения между такими макроскопическими величинами, как объём,

давление, температура и количество вещества  $n = N/N_A \approx N/(6.022 \cdot 10^{23})$ , мы получим оценку размера молекул, да ещё и характер их взаимодействия, имхо, просто чудесен. Надеюсь, что и Вы этим фактом восхищены.

### 3.8. Литература к главе

- И.Г. Каплан. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: “Бином. Лаборатория знаний.”, 2012,
- И.Г. Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: “Наука”, 1982,
- L. Piela. Ideas of Quantum Chemistry. Elsiver, 2007,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Теория поля, volume II. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 7 edition, 1988,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006,
- Д.Н. Израелашвили. Межмолекулярные и поверхностные силы. М.: “Научный мир”, 2011,
- Krzysztof Szalewicz. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2:254–272, 2012,
- Э. Ферми. Молекулы и кристаллы. М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1947.

## Глава 4

# Взаимодействие молекул с внешним электрическим полем

*The wavelength gently grows,  
Coercive notions re-evolve,  
A universe is trapped inside a tear,  
It resonates the core,  
Creates unnatural laws,  
Replaces love and happiness with fear*

*Базовые принципы спектроскопии*

### 4.1. Что такое электромагнитная волна?

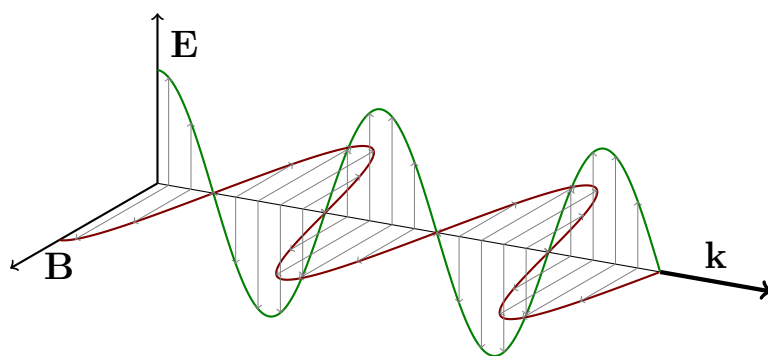


Рис. 4.1 Монохроматическая электромагнитная волна с линейной поляризацией.

Молекулы могут взаимодействовать с другими молекулами, но также и с



разными возмущениями создаваемыми макроскопическими объектами разной природы. Особый интерес представляют электромагнитные волны, то бишь свет разных длин волн. Светить может создавать лампочка накаливания, питаемая сгорающими остатками динозавров, лазер, молодая звезда, или аккрекционные диски чёрных дыр. Но если электромагнитная волна встречает молекулу, будет происходить одно и то же: фотоны будут поглощаться и рассеиваться. Но прежде чем понять, что будет происходить, и какие ништяки можно из этого извлечь, надо сначала разобраться с этими самыми электромагнитными волнами.

Мы не будем вдаваться в детали электродинамики, просто вспомним на школьном уровне, что такое свет. В XIX веке было известно электрическое/магнитное поля – это ~~НЕ~~ некие сущности, которые создаются зарядами/токами, и во взаимодействиях с этими же зарядами/токами проявляют себя. В итоге Джеймс Максвелл смог описать эти сущности при помощи двух векторных полей: напряжённостей электрического и магнитного полей (**E** и **B**, с размерностями Вольт-на-метр, В/м, и Ампер-на-метр, А/м, соответственно), и сложных уравнений имени себя. Из этих уравнений следовало, что эти поля могут существовать и без зарядов и токов, просто в вакууме, порождая и убивая друг друга и распространяясь вечно, чего ранее никто (как казалось) не видел. Выглядело это как показано на рис. 4.1: электрическое и магнитное поля описывались уравнениями

$$\begin{cases} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}) , \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}) , \end{cases} \quad (4.1)$$

где  $\omega$  – это циклическая частота электромагнитной волны, связанная с периодом  $\tau$  и частотой  $\nu$  также, как и у гармонического осциллятора ( $\omega = 2\pi\nu$ ,  $\tau = 2\pi/\omega$ ), **k** – т.н. волновой вектор, направленный туда, куда бежит волна, а **E**<sub>0</sub> и **B**<sub>0</sub> – ортогональные вектора, такие, что  $[\mathbf{E}_0 \times \mathbf{B}_0]$  сонаправленно с **k**, и отношение длин которых равно  $E_0/B_0 = c$ , скорости света в вакууме, равной примерно  $3 \cdot 10^8$  м/с. Длина же волнового вектора  $k = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ , где  $\lambda = c/\nu$  – это длина электромагнитной волны.

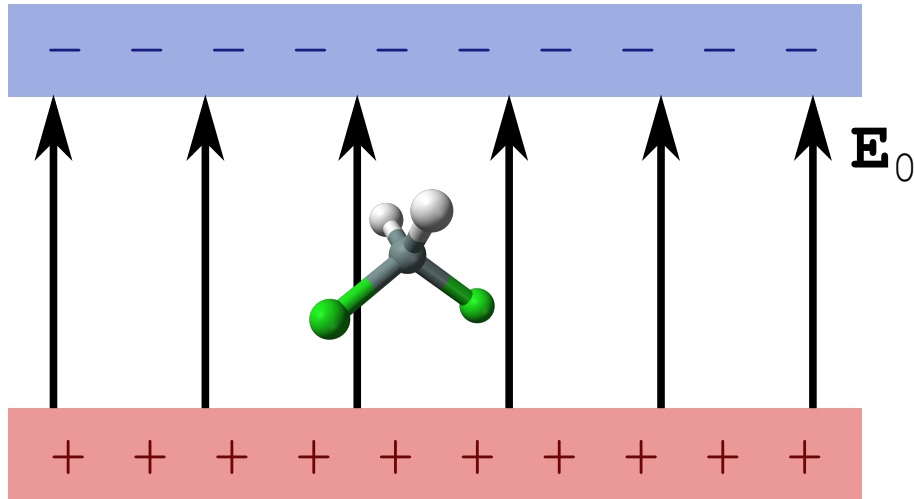
Подобные волны были впервые обнаружены экспериментально Генрихом Герцем в виде радиоволн, а потом оказалось, что тепло, которое мы чувствуем, и свет, который мы видим, это тоже такие же свободные электромагнитные волны, но с частотами существенно больше, чем в радиодиапазоне.<sup>1</sup> Любой свет можно представить в виде монохроматических линейно поляризованных

---

<sup>1</sup>О частотах электромагнитного спектра подробно говорилось во второй части.

электромагнитных волн. Поэтому было бы неплохо узнать о том, как подобные сущности взаимодействуют с молекулами.

## 4.2. Дипольное приближение



**Рис. 4.2** Молекула в плоском конденсаторе.

Как известно из школьной физики, частицы с зарядом  $q$  движатся в электромагнитном поле под действием силы Лоренца:

$$\mathbf{F}_\text{Л} = q \cdot (\mathbf{E} + [\mathbf{v} \times \mathbf{B}]) ,$$

где  $\mathbf{v}$  – скорость частицы. В случае электромагнитной волны интенсивности электрической и магнитной компоненты связаны отношением  $B_0 = E_0/c$ , а поскольку скорость света  $c$  – достаточно большая величина, составляющая магнитного поля оказывается существенно слабее электрической компоненты. Поэтому в случае электромагнитных волн из-за того, что  $|\mathbf{v} \times \mathbf{B}_0| \propto E_0(v/c)$  и скорости ядер/электронов в молекулах обычно  $v \ll c$ , то молекулярные системы более заметно реагируют на электрическое поле, а значит рассмотреть придётся взаимодействие именно с этой компонентой электромагнитной волны. Значит мы можем ограничить себя только силой

$$\mathbf{F}_\text{Л} \approx q\mathbf{E} .$$

Простейшим электрическим полем будет  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 = \text{const}(\mathbf{r}, t)$ , которое можно создать, например, плоским конденсатором (см. рис. 4.2). Потенциал взаимодействия частицы с полем ( $V$ ) из соотношения  $\mathbf{F} = -\nabla V$  в этом

случае будет иметь вид

$$V = q\mathbf{E}_0\mathbf{r} + \text{const} ,$$

где константа обозначает свободу выбора начала отсчёта, поэтому мы легко можем её взять нулём. Если у нас много частиц (как в молекуле), то тогда потенциал будет иметь вид

$$V = \mathbf{E}_0 \underbrace{\sum_i q_i \mathbf{r}_i}_{\mathbf{d}} = \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{d} ,$$

т.е. постоянное поле взаимодействует с молекулой через дипольный момент системы, с которым мы познакомились в разделе 3.2..

Если мы начнём менять заряды на обкладках конденсатора во времени по некоторому закону  $\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}(t)$ , то получим потенциал взаимодействия, также зависящий от времени:

$$V(t) = \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{d} , \quad (4.2)$$

и было бы неплохо, если бы мы могли таким простым образом представить взаимодействие молекулы с электромагнитной волной, где напряжённость  $\mathbf{E}$  осциллирует по уравнению 4.1. Условие этого достаточно простое. Представим, что молекула имеет длину  $D$ , т.е. если мы возьмём центр молекулы  $\mathbf{r}_0$ , то в сферу радиусом  $D/2$  влезут все частицы молекулы. В этом случае на краях этой сферы вдоль направления распространения поля  $\mathbf{n} = \frac{\lambda}{2\pi}\mathbf{k}$  ( $\mathbf{r}_0 \pm \frac{D}{2}\mathbf{n}$ ) в момент времени  $t$  напряжённость поля будет иметь вид

$$\mathbf{E}_{\pm}(\mathbf{r}_0 \pm \frac{D}{2}\mathbf{n}) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \underbrace{\frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{n}}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0 \pm \frac{D}{2}\mathbf{n})) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}_0 \pm \frac{2\pi D}{\lambda} \frac{D}{2}) ,$$

поэтому, чтобы гарантировать себе, что напряжённости  $\mathbf{E}_+ \approx \mathbf{E}_-$  можно взять условие  $\frac{D}{\lambda} \ll 1$ , или  $D \ll \lambda$ . Иными словами, молекула настолько мала по сравнению с длиной волны, что для неё локально кажется, будто она внутри плоского конденсатора (см. рис. 4.3). Очень точной аналогией являемся мы и Земля, наша планета под ногами. Несмотря на то, что это шар, нам, стоя на ней, и даже летая на самолёте, кажется будто она плоская.<sup>2</sup> А всё потому, что её радиус на много порядков больше нашего собственного размера.

---

<sup>2</sup>А некоторым кажется настолько сильно, что они подозревают всепланетарный заговор. Если Вы, Читатель, один из тех избранных, то я, как один из учёных, участвующих в заговоре, стоя над рентгеновским лазером EXFEL, предназначенным для попыток таких проницательных людей, как Вы, сообщаю Вам, что так всё и есть. Мы всё скрываем: Земля на самом деле плоская, а вся эта книга – простое промывание мозгов.

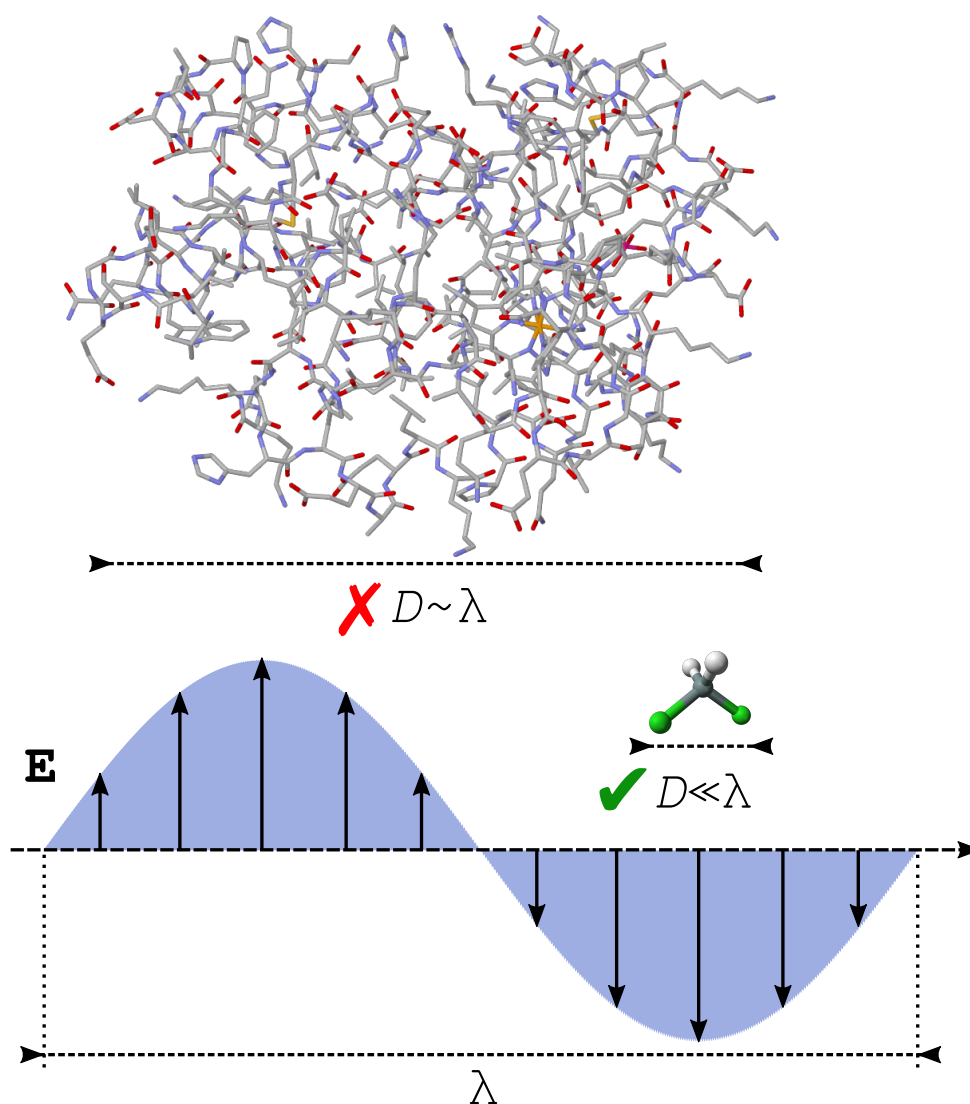


Рис. 4.3 Критерий применимости дипольного приближения.

При условии применимости дипольного приближения, поле  $\mathbf{E}(t)$ , в котором находится молекула (и которое входит в потенциал взаимодействия 4.2) будет иметь вид  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ , и теперь мы можем узнать, что же происходит при взаимодействии молекул со светом и другими излучениями.

### 4.3. Временная теория возмущений

Взаимодействие может происходить в разных режимах. Если поле достаточно слабое, оно не будет существенно влиять на молекулярную систему, а значит мы можем попробовать это учесть в рамках теории возмущений. Но в нашем новом случае возмущение, даваемое уравнением 4.2 у нас зависит от времени, поэтому мы не можем использовать наработки теории возмущений

для стационарного уравнения Шрёдингера.

Чтобы не привязывать себя к конкретному случаю дипольного приближения, возьмём оператор возмущения общего вида  $\hat{W} = \hat{W}_0 \cdot f(t)$ , где  $\hat{W}_0$  – это независимый от времени оператор, а  $f(t)$  – некая функция от времени. В нашем случае дипольного приближения взаимодействие молекулы с полем легко подгоняется под этот вид:

$$\hat{W}(t) = \underbrace{\hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}_0}_{\hat{W}_0} \cdot \underbrace{\cos(\omega t)}_{f(t)} .$$

В качестве гамильтониана возьмём

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t)$$

как и в случае стационарной теории возмущений, где  $\lambda$  у нас сейчас будет параметром возмущения, а  $\hat{H}_0$  – невозмущённым молекулярным гамильтонианом, действующим на координаты системы  $\mathbf{r}$ . Допустим, мы нашли все ортонормированные решения стационарного уравнения Шрёдингера  $\hat{H}_0 \varphi_n(\mathbf{r}) = E_n \varphi_n(\mathbf{r})$  ( $\langle \varphi_n, \varphi_m \rangle = \delta_{nm}$ ), откуда нам известны невозмущённые стационарные состояния, зависящие от времени по закону  $\psi_n(t, \mathbf{r}) = \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n(\mathbf{r})$ .<sup>3</sup> Тогда мы можем попробовать найти состояние системы во времени в форме

$$\psi(t) = \sum_n c_n(t) \psi_n = \sum_n c_n(t) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n , \quad (4.3)$$

и с начальным условием  $c_m(t=0) = 1$ ,  $c_n(t=0) = 0$ ,  $n \neq m$  (т.е. в начальный момент времени молекула находится в состоянии  $m$ ). Это точное представление, и его можно напрямую использовать для решения временного уравнения Шрёдингера. В этом случае надо просто найти набор всех функций  $c_n(t)$ . Но мы хотим упростить себе жизнь ещё дальше.

Как и в стационарном случае, разложим коэффициенты разложения по стационарным состояниям  $c_n(t)$  по степеням параметра возмущения  $\lambda$ :

$$c_n(t) = c_n^{(0)}(t) + \lambda c_n^{(1)}(t) + \lambda^2 c_n^{(2)}(t) + \dots = \sum_{q=0}^{\infty} \lambda^q c_n^{(q)}(t) .$$

А дальше всё по той же схеме: подставляем волновую функцию 4.3 с этим разложением коэффициентов в нестационарное уравнение Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}(t) \psi = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) \psi ,$$

---

<sup>3</sup>См. первую часть.

приводим члены с одной степенью  $\lambda^q$ , и решаем полученные уравнения.

- Нулевой порядок ( $\lambda^0$ ). В этом случае у нас остаётся

$$i\hbar \frac{\partial \sum_n c_n^{(0)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n}{\partial t} = \hat{H}_0 \sum_n c_n^{(0)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n .$$

Производная в левой части легко вычисляется.<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} \frac{\partial \sum_n c_n^{(0)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n}{\partial t} &= \sum_n \varphi_n \cdot \frac{\partial c_n^{(0)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right)}{\partial t} = \\ &= \sum_n \varphi_n \left( \dot{c}_n^{(0)} - i\frac{E_n}{\hbar} c_n^{(0)} \right) \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) . \end{aligned}$$

В правой части же будет

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_n c_n^{(0)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n &= \\ &= \sum_n c_n^{(0)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \underbrace{\hat{H}_0 \varphi_n}_{E_n \varphi_n} = \sum_n c_n^{(0)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) E_n \varphi_n . \end{aligned}$$

Собирая левую и правую части, мы получим уравнение

$$i\hbar \sum_n \dot{c}_n^{(0)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n = 0 .$$

Его можно домножить слева на  $\psi_k = \exp\left(-i\frac{E_k t}{\hbar}\right) \varphi_k$  и проинтегрировать по  $\mathbf{r}$ . Это очень просто, ведь времязависимые стационарные функции  $\psi_k$  тоже ортонормированы по координатам

$$\langle \psi_k, \psi_l \rangle_{\mathbf{r}} = \exp\left(i\frac{E_k - E_l}{\hbar} t\right) \underbrace{\langle \varphi_k, \varphi_l \rangle}_{\delta_{kl}} = \delta_{kl} .$$

Значит, в результате у нас останется уравнение

$$i\hbar \dot{c}_k^{(0)} = 0 .$$

Его решением будет  $c_k^{(0)} = \text{const}(t)$ , и в качестве этих констант мы берём наше начальное условие ( $c_m^{(0)} = 1$ ,  $c_n^{(0)} = 0$ ,  $n \neq m$ ).

---

<sup>4</sup>Поскольку  $c_n^{(q)}(t)$  зависит только от времени, то частная производная по времени в её случае будет полной производной по времени ( $\frac{\partial c_n^{(q)}(t)}{\partial t} = \frac{dc_n^{(q)}(t)}{dt} = \dot{c}_n^{(q)}(t)$ ).

- Первый порядок ( $\lambda^1$ ) приводит нас к

$$i\hbar \frac{\partial \sum_n c_n^{(1)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n}{\partial t} = \hat{H}_0 \sum_n c_n^{(1)} \exp\left(-i\frac{E_n t}{\hbar}\right) \varphi_n + \hat{W} \exp\left(-i\frac{E_m t}{\hbar}\right) \varphi_m .$$

В результате действий, аналогичных нулевому порядку (вычислению левой/правой части и домножению слева на  $\langle \psi_k |$ ), это уравнение сводится к виду

$$i\hbar \dot{c}_k^{(1)} = \langle \varphi_k, \hat{W}_0 \varphi_m \rangle \cdot f(t) \cdot \exp\left(i \overbrace{\frac{E_k - E_m}{\hbar}}^{\omega_{m \rightarrow k}} t\right) .$$

Из соотношения Планка  $E = \hbar\omega$ , смысл выражения  $\frac{E_k - E_m}{\hbar} = \omega_{m \rightarrow k}$  — это частота перехода с уровня  $m$  на уровень  $k$ . Интегралом этого уравнения будет

$$c_k^{(1)}(\tau) = c_k^{(1)}(t=0) - \frac{i\langle \varphi_k, \hat{W}_0 \varphi_m \rangle}{\hbar} \int_0^\tau f(t) \exp(i\omega_{m \rightarrow k} t) dt ,$$

где, чтобы соответствовать начальным условиям, надо положить  $c_k^{(1)}(t=0) = 0$ . В итоге у нас остаётся выражение

$$c_k^{(1)}(\tau) = -\frac{i\langle \varphi_k, \hat{W}_0 \varphi_m \rangle}{\hbar} \int_0^\tau f(t) \exp(i\omega_{m \rightarrow k} t) dt , \quad (4.4)$$

характеризующее переход с уровня  $m$  на уровень  $k$  в за время  $\tau$  в первом порядке теории возмущений.

- ...
- Продолжая аналогичные действия, на каждом следующем,  $q$ -м, порядке теории возмущений ( $\lambda^q$ ) мы будем приходить к уравнению

$$i\hbar \dot{c}_k^{(q)} = \sum_n \langle \varphi_k, \hat{W}_0 \varphi_n \rangle \cdot f(t) \cdot \exp(i\omega_{n \rightarrow k} t) c_n^{(q-1)}(t) ,$$

и его интегрирование с учётом начальных условий будет давать выражения

$$c_k^{(q)}(\tau) = -i \frac{\langle \varphi_k, \hat{W}_0 \varphi_n \rangle}{\hbar} \int_0^\tau f(t) \exp(i\omega_{n \rightarrow k} t) c_n^{(q-1)}(t) dt .$$

Естественно, хотелось бы понимать физический смысл полученных решений в случае возмущения, даваемого выражением 4.2 от электромагнитной волны с частотой  $\omega$ . Эта самая волна была получена в рамках классической электродинамики, в то время, как электромагнитное поле на самом деле – это тоже квантовый объект, состоящий из фотонов. И если это поле проквантовать, то порядок теории возмущений будет соответствовать числу поглощённых/испущенных фотонов.<sup>5</sup>

В результате первым двум порядкам теории возмущения будут соответствовать следующие процессы (см. рис. 4.4). Первый порядок – это однофотонные процессы, и их всего два: поглощение и испускание. Во втором порядке их уже больше, и протекают они обычно через некоторое промежуточное состояние. Поглощение и испускание всё там же, только исчезает/появляется уже не один фотон, а два. Но к этим процессам добавляется ещё и рассеяние, когда один фотон поглощается, а вместо него испускается другой. Если система перемещается на тот же уровень, то испущенный фотон будет иметь ту же длину волны, что и поглощённый, и это будет выглядеть, будто свет изменил своё направление. Этот процесс называется упругим, или релеевским, рассеянием. Если же новый фотон имеет большую/меньшую длину частоту, то это неупругое рассеяние зовётся рамановским. Вариант с уменьшением энергии фотона называется стоксовским рассеянием, а с увеличением – антистоксовским.

Разобравшись с азами временной теории возмущений, мы можем перейти к более подробному рассмотрению взаимодействия молекул с волнами.

## 4.4. Спектроскопия поглощения/испускания

В этом разделе мы наконец узнаем о том, что лежит в основе спектроскопии поглощения/испускания. Возьмём для примера спектроскопию поглощения, схема простейшего спектрометра её реализующего приведена на рис. 4.5. У прибора должно быть три компоненты:

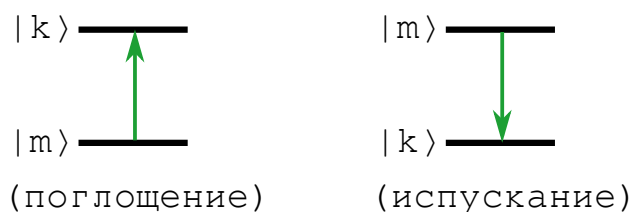
- источник монохроматического света, испускающий лучи ~~н~~еёеа света,

---

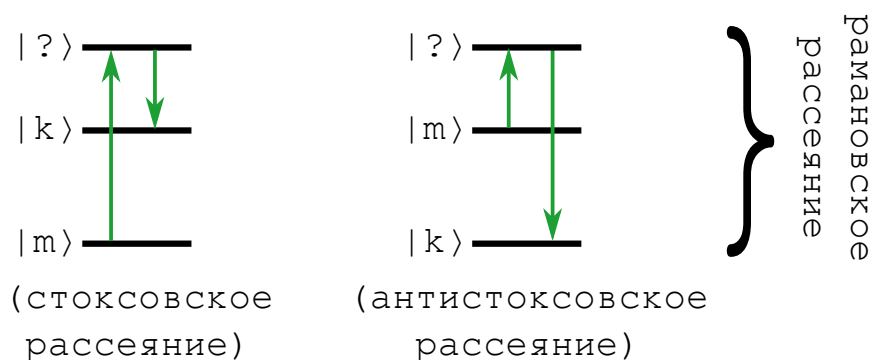
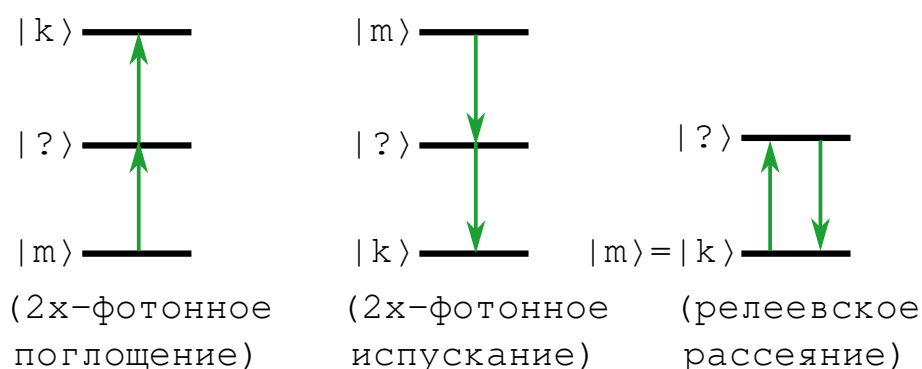
<sup>5</sup>При квантовании линейно поляризованной монохроматической волны оказывается, что её можно представить во вторично квантованном виде, причём её гамильтониан совпадёт с одномерным гармоническим осциллятором, т.е.  $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_- + 1/2)$ . Квантовое число  $n$  с энергией  $\hbar\omega(n + 1/2)$  показывает число фотонов этого сорта, а оператор электрического поля оказывается пропорционален  $\hat{\mathbf{E}} \propto \hat{a}_+ \exp(i\omega t) - \hat{a}_- \exp(-i\omega t)$ , т.е. операторам рождения и уничтожения фотонов  $\hat{a}_\pm$ .  $q$ -й порядок теории возмущений будет пропорционален  $\hat{W}^q \propto \hat{\mathbf{E}}^q$ , а значит содержать  $\hat{a}_\pm^q$ , т.е. будет соответствовать рождению (испусканию) и уничтожению (поглощению)  $q$  фотонов.



## Однофотонные процессы ( $\lambda^1$ )



## Двухфотонные процессы ( $\lambda^2$ )

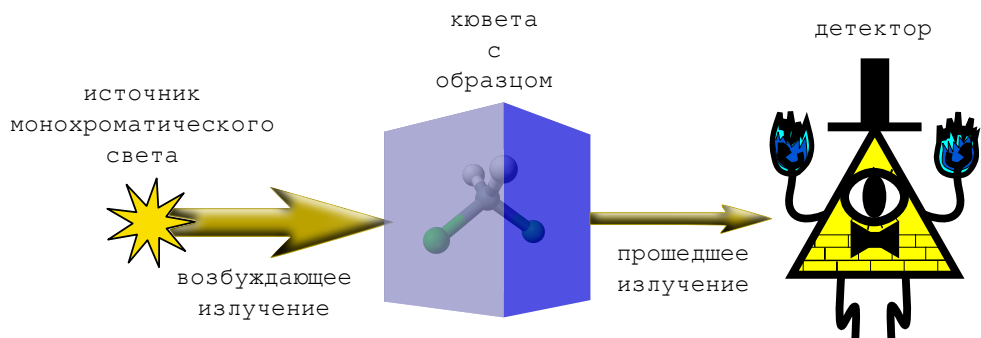


**Рис. 4.4** Виды малофотонных процессов для перехода между молекулярными состояниями  $|m\rangle \rightarrow |k\rangle$ ,  $|?\rangle$  обозначает промежуточное состояние.

которыми мы будем тыкать в молекулы образца,

- кювета с образцом, через которую могут проходить лучи, испущенные источником,
- интенсивность излучения, прошедшего через кювету, регистрируется специальным детектором.

Отношение интенсивности света после кюветы к интенсивности изначально-го источника называется коэффициентом пропускания  $T$ , и замеряя его при разных частотах возбуждающего излучения  $\nu = \omega/(2\pi)$ , мы получаем спектр



**Рис. 4.5** *Схема простейшей реализации спектроскопии поглощения.*

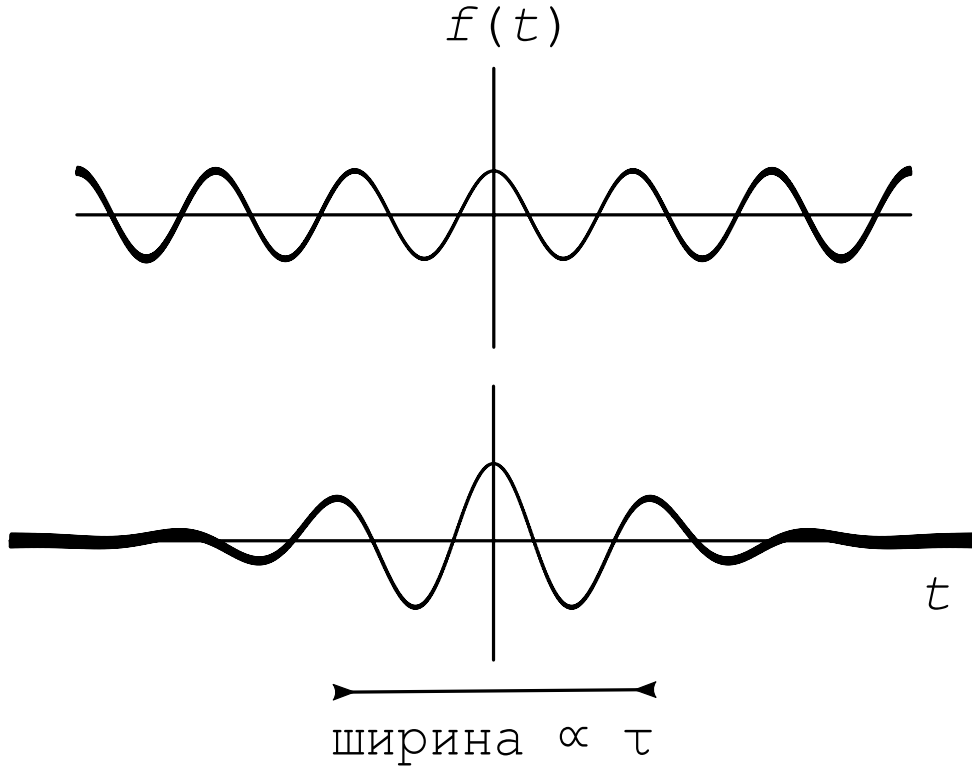
поглощения молекул в кювете, как функцию  $T = T(\nu)$ . И возникает вопрос, что же отражают полученные впадины, когда коэффициент пропускания падает?

Для этого надо рассмотреть систему “молекула + монохроматический свет” в свете временной теории возмущений первого порядка, ограничив себя однофотонными процессами. В классической спектроскопии излучение действует очень долго по меркам самих молекул.<sup>6</sup> Длительное купание молекул в свете – это уже не очень малое возмущение, поэтому, чтобы остаться в её рамках, ограничим себе время действия электромагнитной волны, обернув её некой локализованной во времени функцией, и из подобных возьмём из них самую простую, гауссовскую функцию  $e^{-t^2/(2\tau^2)}$  ( $f(t) = \cos(\omega t) \rightarrow f(t) = \cos(\omega t) \cdot e^{-t^2/(2\tau^2)}$ , см. рис. 4.6). Длительность взаимодействия молекулы с волной будет регулироваться шириной гауссианы,  $\tau$ .

Собственно, наш вопрос заключается в следующем: если в начальный момент времени молекула находится в состоянии  $\varphi_m$ , то сколько молекул перейдёт в состояние  $\varphi_k$  после взаимодействия с излучением с частотой  $\omega$  и длительностью  $\tau$ ? Обозначим это число как  $P_{m \rightarrow k}(\omega, \tau)$ , и в первом порядке теории возмущений оно равно  $P_{m \rightarrow k}(\omega, \tau) = |c_k^{(1)}|^2$ . Для простоты возьмём начальное время  $t = -\infty$ , а конечное  $t = +\infty$ ,<sup>7</sup> соответственно коэффициент

<sup>6</sup>Некоторые могут начать спорить, что спектроскопия с нано-/пико-/фемтосекундными лазерами – тоже классическая спектроскопия, но мы себе будем представлять классические ртутные лампы с монохроматорами.

<sup>7</sup>Аналитические выражения получаются и с  $t = 0$ , в реальности же, для гауссового импульса “бесконечно большое время”  $t = \pm\infty$  можно взять из того же правила трёх сигм, т.е.  $t = \pm\infty$  можно заменить конечным  $t \geq \pm 1.5\tau$ .



**Рис. 4.6** Бесконечная плоская волна vs. она же, но обёрнутая в гауссовский пакет.

$c_k^{(1)}$  будет выглядеть (согласно ур. 4.4) как

$$c_k^{(1)}(+\infty) = -\frac{\overbrace{\langle \varphi_k, \hat{W}_0 \varphi_m \rangle}^{I(\omega, \tau)}}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\exp(i\omega_{m \rightarrow k} t) \cos(\omega t)}_{f(t)} \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau^2}\right) dt .$$

Интеграл  $\langle \varphi_k, \hat{\mathbf{d}} \varphi_m \rangle = \mathbf{n}_x \langle \varphi_k, \hat{d}_x \varphi_m \rangle + \mathbf{n}_y \langle \varphi_k, \hat{d}_y \varphi_m \rangle + \mathbf{n}_z \langle \varphi_k, \hat{d}_z \varphi_m \rangle$  обозначается как  $\mathbf{d}_{m \rightarrow k}$ , и носит название дипольного момента перехода  $m \rightarrow k$ , он показывает насколько вероятен подобный переход в дипольном приближении в принципе. А конкретная вероятность перехода под действием нашего излучения даётся интегралом  $I(\omega, \tau)$ . Чтобы его посчитать, представим косинус в экспоненциальном виде<sup>8</sup>  $\cos(\omega t) = \frac{1}{2}(\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t))$ . Тогда  $I(\omega, \tau) = \frac{1}{2}(I_+(\omega, \tau) + I_-(\omega, \tau))$ , где

$$I_{\pm}(\omega, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(i(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)t - \frac{t^2}{2\tau^2}\right) dt .$$

<sup>8</sup>По формуле Эйлера  $\exp(\pm i\phi) = \cos(\phi) \pm i \sin(\phi)$ .

Этот интеграл взять достаточно просто, надо только представить аргумент в экспоненте немного в другом виде:

$$\begin{aligned}
 i(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)t - \frac{t^2}{2\tau^2} &= -\frac{1}{2\tau^2}(t^2 - 2\overbrace{\tau^2 \cdot i(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)t}^b + \overbrace{b^2 - b^2}^0) = \\
 &= -\frac{1}{2\tau^2}\underbrace{(t^2 - b^2)}_{\xi} + \frac{\overbrace{b^2}^{-\tau^4(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)^2}}{2\tau^2} = -\frac{1}{2\tau^2}\xi^2 - \frac{\tau^2(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)^2}{2},
 \end{aligned}$$

где  $\xi$  – новая переменная, не меняющая пределов интегрирования, причём  $dt = d\xi$ . Теперь мы можем вычислить  $I_{\pm}(\omega, \tau)$ :

$$\begin{aligned}
 I_{\pm}(\omega, \tau) &= \exp\left(-\frac{\tau^2(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)^2}{2}\right) \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{1}{2\tau^2}\xi^2\right) d\xi}_{\sqrt{2\pi}\tau} = \\
 &= \sqrt{2\pi}\tau \cdot \exp\left(-\frac{\tau^2(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)^2}{2}\right).
 \end{aligned}$$

В результате мы можем посчитать значение вероятности перехода  $P_{m \rightarrow k}(\omega, \tau)$ :

$$\begin{aligned}
 P_{m \rightarrow k}(\omega, \tau) &= \frac{E_0^2 d_{m \rightarrow k}^2}{4\hbar^2} (I_+(\omega, \tau) + I_-(\omega, \tau))^2 = \\
 &= \frac{E_0^2 d_{m \rightarrow k}^2 \cdot 2\pi\tau^2}{4\hbar^2} \cdot (\exp(-\tau^2(\omega_{m \rightarrow k} + \omega)^2) + 2\exp(-\tau^2(\omega_{m \rightarrow k}^2 + \omega^2)) + \exp(-\tau^2(\omega_{m \rightarrow k} - \omega)^2)).
 \end{aligned}$$

И всё бы хорошо, но гложет вопрос: что бы было при бесконечном взаимодействии с плоской волной с частотой  $\omega$  ( $f(t) = \cos(\omega t)$ )? Этому случаю отвечает предел  $\tau \rightarrow +\infty$  (бесконечно широкое гауссовское окно). Если мы будем считать предел  $P_{m \rightarrow k}(\omega, \tau) \rightarrow +\infty$ , то  $\tau \cdot \exp(-\tau^2(\omega_{m \rightarrow k}^2 + \omega^2)) \rightarrow 0$ , а вот  $\tau \exp(-\tau^2(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)^2)$  будет давать  $\delta$ -функцию  $\delta(\omega_{m \rightarrow k} \pm \omega)$ . Несмотря на то, что там будет лишняя  $\tau \rightarrow +\infty$ , победить гауссиану она всё равно не сможет, поэтому эта  $\tau$  сольётся с  $\delta$ -функцией. В результате мы получим

$$P_{m \rightarrow k}(\omega) = \lim_{\tau \rightarrow +\infty} P_{m \rightarrow k}(\omega, \tau) \propto \frac{E_0^2 d_{m \rightarrow k}^2}{\hbar^2} (\delta(\omega_{m \rightarrow k} + \omega) + \delta(\omega_{m \rightarrow k} - \omega)). \quad (4.5)$$

$\delta(\omega_{m \rightarrow k} + \omega)$  будет ненулевой при  $\omega = -\omega_{m \rightarrow k}$ , что соответствует испусканию фотона частотой  $\omega_{m \rightarrow k}$ , а  $\delta(\omega_{m \rightarrow k} - \omega)$  при  $\omega = +\omega_{m \rightarrow k}$ , что соответствует поглощению фотона частоты  $\omega_{m \rightarrow k}$ . Иными словами, переход  $m \rightarrow k$  резонансно

индуцируется/испускает только свет, частоты  $\hbar\omega = E_k - E_m$ . Это выражение называется золотым правилом Ферми.

Почему же при конечных  $\tau$  ( $\tau < \infty$ ) вероятность перехода в с полем вида  $\mathbf{E}_0 f$  ненулевая? Чтобы это понять, разложим это поле по плоским волнам  $\cos(\tilde{\omega}t)$ , но поскольку частоты могут меняться непрерывно, вместо ряда Фурье нам понадобится интеграл Фурье. Вклад гармоник с частотой  $\tilde{\omega}$  в сигнал  $f(t)$  находится по формуле

$$\tilde{f}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-i\tilde{\omega}t) dt ,$$

где функция  $\tilde{f}(\tilde{\omega})$  – это Фурье-образ функции  $f(t)$ , являющийся по-сути весом гармоник с частотой  $\tilde{\omega}$  в сингале  $f(t)$ . Считается он точно также, как и  $I(\omega, \tau)$ ,<sup>9</sup> поэтому сразу запишем результат:

$$\begin{aligned} \tilde{f}(\tilde{\omega}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos(\omega t) \exp\left(-\frac{t^2}{2\tau^2}\right) \exp(-i\tilde{\omega}t) dt = \\ &= \frac{\tau}{2} \left( \exp\left(-\frac{\tau^2(\omega - \tilde{\omega})^2}{2}\right) + \exp\left(-\frac{\tau^2(\omega + \tilde{\omega})^2}{2}\right) \right) \approx \frac{\tau}{2} \exp\left(-\frac{\tau^2(\omega - \tilde{\omega})^2}{2}\right) . \end{aligned}$$

Гауссиана  $\exp\left(-\frac{\tau^2(\omega - \tilde{\omega})^2}{2}\right)$  всегда маленькая из-за того, что частоты больше нуля, поэтому аргумент к нулю не подходит в принципе. Отсюда видно, что поле с временной зависимостью  $f(t) = \cos(\omega t) \exp(-t^2/(2\tau^2))$  состоит из кучи плоских волн, где наиболее интенсивная имеет частоту  $\omega$ , а остальные гармоники распределены по гауссиане  $\exp(-\delta\omega^2/(2\sigma_\omega^2))$  с шириной<sup>10</sup>  $\sigma_\omega = \frac{1}{\tau}$ , где  $\delta\omega = \tilde{\omega} - \omega$  – отклонение от основной частоты  $\omega$ .

В итоге, получается, что в таком сигнале найдётся любая искомая частота, вопрос в том, сколько её там. Очевидно, что, чем больше будет ширина распределения по частотам ( $\sigma_\omega$ ), тем более вероятно будет найти даже самую далёкую гармонику от основного сигнала. Обеспечить это уширение можно уменьшая  $\tau$ , и в общем, для двух представлений сигнала  $f(t)$  и  $\tilde{f}(\tilde{\omega})$  у нас есть соотношение  $\tau \cdot \sigma_\omega = 1$ , т.е. чем короче сигнал во времени, тем шире распределение по частотам, а чем длиннее сигнал, тем меньше в нём частот, кроме основной  $\tilde{\omega} = \omega$ . Для сигнала произвольной формы, это соотношение

<sup>9</sup>И неудивительно, ведь это по-сути одно и то же.

<sup>10</sup>Под шириной гауссианы мы тут подразумеваем среднеквадратичное отклонение.

превращается в неравенство:  $\tau \cdot \sigma_\omega \geq 1$ . И это – одно из соотношений неопределённости. Если мы воспользуемся формулой Планка ( $E = \hbar\omega$ ), и домножим это соотношение на  $\hbar$ , то получим

$$\tau \cdot \delta E \geq \hbar ,$$

где  $\delta E = \hbar\sigma_\omega$  – это неопределённость энергии.

Это соотношение применяют не только к электромагнитным волнам, но и к самым молекулярным процессам. В этом случае это интерпретируют так: чем дольше живёт состояние, тем более чётко определена его энергия, и наоборот, чем оно меньше живёт, тем больше его энергия флуктуирует. Выражается это в ширине и форме линий в спектре. Если бы все состояния жили бесконечно долгое время, то спектр поглощения/испускания молекул состоял бы из бесконечно тонких линий ( $\delta$ -образных), даваемых выражением 4.5. Но, из-за конечности времени жизни состояний, у всех этих линий имеется некоторая фундаментальная ширина, называемая натуральной шириной линии. Правда, не стоит думать, что это единственная причина появления у линий в спектрах формы. В случае газовой фазы есть как минимум ещё и доплеровское уширение (если молекулы испускают, летя к приёмнику, частота регистрируемого сигнала будет расти, а если от приёмника, то падать), и инструментальное разрешение (когда одна полоса в спектре может состоять из кучи более мелких полос, которые прибор просто не в состоянии различить). На этой (печальной) ноте мы и завершим рассмотрение простейших принципов спектроскопии однофотонных процессов.

## 4.5. Случай резонанса возбуждающего излучения с переходом между состояниями

Наше решение о взаимодействии молекул с излучением  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$  для случая, когда частота возбуждения ( $\omega$ ) совпадает с частотой перехода  $|m\rangle \rightarrow |k\rangle$  ( $\omega = \omega_{m \rightarrow n}$ ), полученное по теории возмущений, строго говоря весьма плохое, ибо полученная  $\delta$ -функция – это бесконечность, а Природа такое не любит. Это индикатор того, что методы, использованные в решении были не очень адекватны задаче, т.к. (как мы уже отметили) в случае резонанса взаимодействие становится слишком сильным, чтобы быть корректно описанным теорией возмущений.

Поэтому возьмём и рассмотрим случай резонанса излучения и молекулы более честно. Допустим, у нас есть два стационарных уровня,  $|m\rangle$  и  $|n\rangle$ , с энер-

гиями  $E_m$  и  $E_n$ , полученными из уравнения Шрёдингера  $\hat{H}_0|?\rangle = E_?|?\rangle$ ,  $? = m, k$ . И у нас есть внешнее возмущение  $\hat{W}(t) = \hat{W}_0 \cos(\omega t)$ , где, как и в предыдущих разделах  $\hat{W}_0 = \mathbf{E}_0 \hat{\mathbf{d}}$ , причём  $\hbar\omega = E_n - E_m$  (для определённости полагаем  $E_m < E_n$ ), т.е. у нас случай резонанса. Будем считать, что переход  $|m\rangle \rightarrow |n\rangle$  осуществим под действием возмущения  $\hat{W}$ . Это означает (см. вывод и объяснения формулы 4.5), что  $\langle n|\hat{W}_0|m\rangle \neq 0$ . В таких случаях обычно  $\langle n|\hat{W}_0|n\rangle = \langle m|\hat{W}_0|m\rangle = 0$ .<sup>11</sup> Для простоты будем считать  $\langle n|\hat{W}_0|m\rangle$  действительным, а значит  $\langle n|\hat{W}_0|m\rangle = \langle m|\hat{W}_0|n\rangle = W_{n \rightarrow m}$ .

Мы хотим решить всё то же временное уравнение Шрёдингера  $i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{W}(t))|\psi\rangle$ . Чтобы найти решение, возьмём уже знакомое представление (ур. 4.3). Полагаем, что молекула целиком находится в состоянии  $|m\rangle$ , и других резонансных уровней нет, поэтому ограничимся только двумя нашими уровнями, поэтому:

$$|\psi(t)\rangle = c_m(t)|m\rangle \exp\left(-\frac{iE_m t}{\hbar}\right) + c_n(t)|n\rangle \exp\left(-\frac{iE_n t}{\hbar}\right) .$$

Действуя также, как и в случае теории возмущений (раздел 4.3.), т.е.

1. подставляя эту волновую функцию во временное уравнение Шрёдингера,
2. домножая слева на  $\exp\left(\frac{iE_k t}{\hbar}\right) \langle k|$ , где  $k = m, n$ ,

мы получаем пару дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} i\hbar \dot{c}_m(t) = W_{n \rightarrow m} \cos(\omega t) \exp\left(-i \overbrace{\frac{E_n - E_m}{\hbar}}^{\omega}\right) c_n , \\ i\hbar \dot{c}_n(t) = W_{n \rightarrow m} \cos(\omega t) \exp\left(+i \overbrace{\frac{E_n - E_m}{\hbar}}^{\omega}\right) c_m . \end{cases}$$

Представив косинус как  $\cos(\omega t) = \frac{1}{2}(\exp(i\omega t) + \exp(-i\omega t))$  остаётся система уравнений

$$\begin{cases} i\hbar \dot{c}_m(t) = \frac{W_{n \rightarrow m}}{2}(1 + \exp(-i\omega t))c_n , \\ i\hbar \dot{c}_n(t) = \frac{W_{n \rightarrow m}}{2}(1 + \exp(+i\omega t))c_m . \end{cases}$$

---

<sup>11</sup>Это связано с симметрией начального/конечного состояний и оператора  $\hat{W}(t)$ .

Предположим, что частота  $\omega$  достаточно большая по сравнению со временем эволюции волновой функции, поэтому в среднем получается, что  $\exp(\pm i\omega t)$  – это быстроосциллирующие функции, которые в среднем не успевают повлиять на систему, поэтому их можно заменить нулём.<sup>12</sup> В результате система уравнений упрощается до

$$\begin{cases} i\hbar\dot{c}_m(t) = \frac{W_{n\rightarrow m}}{2}c_n, \\ i\hbar\dot{c}_n(t) = \frac{W_{n\rightarrow m}}{2}c_m. \end{cases} \quad (4.6)$$

Если продифференцировать первое уравнение по времени, то получится  $i\hbar\ddot{c}_m = \frac{W_{n\rightarrow m}}{2}\dot{c}_n$ , откуда  $\dot{c}_n = \frac{2i\hbar}{W_{n\rightarrow m}}\ddot{c}_m$ . Подставляя это в первое уравнение, мы приходим к диффуру второго порядка:

$$\ddot{c}_m + \frac{W_{n\rightarrow m}^2}{4\hbar^2}c_m = 0.$$

Подстановка  $c_m = \exp(\lambda t)$  даёт характеристическое уравнение  $\lambda^2 = -\frac{W_{n\rightarrow m}^2}{4\hbar^2}$ , откуда решением возникает  $\lambda = \pm \underbrace{\frac{i}{2} \frac{W_{n\rightarrow m}}{\hbar}}_{\Omega} = \pm i\Omega/2$ , что даёт зависимость от времени вида

$$c_m(t) = a \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) + b \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right),$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты, отражающие начальные условия. Из первого уравнения в системе 4.6 и вида  $c_m(t)$  мы получаем, что

$$c_n(t) = i \left( -a \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right) + b \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right) \right).$$

Собственно, вот и решение. Но посмотрим на него поподробнее. Наложим условие, что изначально (при  $t = 0$ ) система существовала в состоянии  $|m\rangle$ , а это значит, что  $c_m(0) = 1$  и  $c_n(0) = 0$ . Это эквивалентно тому, что  $a = 1$  и  $b = 0$ , т.е.

$$\begin{cases} c_m(t) = \cos\left(\frac{\Omega}{2}t\right), \\ c_n(t) = -i \sin\left(\frac{\Omega}{2}t\right), \end{cases}$$

откуда мы получаем заселённости состояний ( $w(t) = |c(t)|^2$ ):

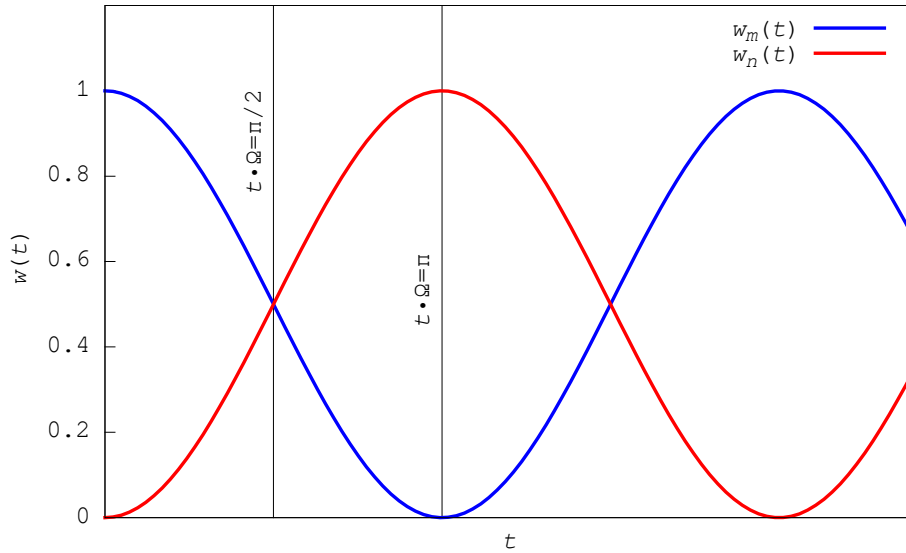
$$\begin{cases} w_m(t) = |c_m(t)|^2 = \cos^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right) = \frac{1}{2}(1 + \cos(\Omega t)), \\ w_n(t) = |c_n(t)|^2 = \sin^2\left(\frac{\Omega}{2}t\right) = \frac{1}{2}(1 - \cos(\Omega t)). \end{cases}$$

---

<sup>12</sup>В английской литературе это приближение называется rotating wave approximation.



В каждый момент времени  $w_m(t) + w_n(t) = 1$ , т.е. эволюция системы унитарная, как и должна быть, но заселённости на уровнях  $|m\rangle$  и  $|n\rangle$  осциллируют во времени с частотой  $\Omega = \frac{W_{m \rightarrow n}}{\hbar} = \frac{\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{d}_{m \rightarrow n}}{\hbar}$  (см. рис. 4.7). Это поведение называется осцилляциями Раби, а частота  $\Omega$  зовётся, соответственно, частотой Раби.



**Рис. 4.7** Осцилляции Раби с отметками на  $\pi/2$ - и  $\pi$ -пульсах.

Этот результат используется для контроля состояний молекул, например, для усиления интересующего сигнала. Наиболее важными понятиями являются  $\pi/2$  и  $\pi$ -импульсы. По-сути, это длительности, с которыми нужно подействовать на систему при заданной мощности излучения  $\mathbf{E}_0$ , чтобы получить нужную заселённость.  $\pi/2$ -импульс соответствует длительности воздействия  $t = \frac{\pi}{2\Omega}$ , т.е. четверти периода колебания Раби. Такое воздействие уравнивает заселённости на уровнях в резонансе. В свою очередь,  $\pi$ -импульс, для которого нужно время  $t = \frac{\pi}{\Omega}$  инвертирует заселённость уровней. Иллюстрации обоих импульсов можно найти на рис. 4.7.

## 4.6. Правила отбора

### 4.6.1. Что такое правила отбора?

До данного момента мы занимались в основном поведением системы под действием возмущения  $\hat{W}(t) = \hat{W}_0 f(t)$  при условии того, что интеграл перехода  $W_{m \rightarrow n} = \langle n | \hat{W}_0 | m \rangle \neq 0$  был нам дан свыше. В итоге мы знаем, что будет, если изменить частоту/время воздействия излучения и т.д. Но мы до

сих пор не задавались важным вопросом: а что должно быть, чтобы переход  $m \rightarrow n$  был возможен в принципе, т.е. чтобы интеграл  $W_{m \rightarrow n}$  был не нулевым. Иными словами: если нам известно начальное состояние системы и возмущение, которым мы на него воздействуем, куда система может прийти **в принципе**? Именно такие общие соображения и называются правилами отбора. Естественно, в общем случае сказать ничего не получится, поэтому придётся обратиться к приближённым моделям молекулы, с которыми мы возились во второй части книги.<sup>13</sup> Среди ядерных движений у нас есть два типа, что нас интересуют: колебания и вращения молекулы. Используя модель жёсткого ротатора – гармонического осциллятора (RR-НО), мы попробуем понять, что мы сможем увидеть в спектре у молекул.

### 4.6.2. Колебательные переходы

Начнём мы с колебательных переходов. Эти переходы существуют в инфракрасном (ИК) диапазоне электромагнитного спектра. Но возникает резонный вопрос: что именно это за переходы? Для простоты рассмотрим только двухатомную молекулу, всё равно в случае большего числа атомов колебательные моды независимы и выглядят точно так же, как и в двухатомном случае. Поэтому решение задачи переносится из двухатомного варианта в многоатомный через добавление лишних индексов.

У нас есть двухатомная молекула АВ. В молекуле имеется какое-то распределение электронной плотности, но его можно приписать атомам А и В,<sup>14</sup> из чего получается, что атомы в молекуле имеют какой-то заряд  $A^{+q} - B^{-q}$ . Молекула имеет одну колебательную степень свободы, расстояние между атомами ( $r$ ), и дипольный момент имеет только одну ненулевую компоненту, направленную вдоль этого расстояния. Поэтому дипольный момент системы, учитывающий эффективно электронное строение молекулы, вдоль этого направления можно записать как

$$d = \underbrace{q_A}_{q} \cdot r_A + \underbrace{q_B}_{-q} r_B = q \cdot r .$$

Отсюда очевидно, что если молекула АВ – гомоядерная, то  $q = 0$ , и следовательно дипольный момент у неё отсутствует в принципе, поэтому  $d_{v_{\text{ini}} \rightarrow v_{\text{fin}}} =$

<sup>13</sup>Электронные переходы тоже имеют свои правила отбора, но мы их трогать не будем.

<sup>14</sup>Способов такого действия достаточно много, и все они исходят из разных принципов, и дают разные (но в целом согласующиеся) результаты. Поэтому мы их и не рассматривали.

0 всегда, т.е. увидеть дипольно – разрешённый колебательный спектр в гомоядерной молекуле невозможно. В гетероядерной молекуле же, электронное строение, в общем-то, при изменении расстояния как-то меняется, поэтому этот заряд должен как-то зависеть от расстояния  $q = q(r)$ .

Молекула колеблется вокруг своего равновесного расстояния  $r_e$ , отвечающего минимуму потенциала, поэтому логично представить  $r$  как  $r = r_e + \delta r$ , где сдвиг от равновесного расстояния пропорционален нормальной координате, и значит его оператор сдвига от положения равновесия можно представить как сумму операторов повышения/понижения ( $\hat{\delta r} \propto (\hat{a}_+ + \hat{a}_-)$ ). Это те самые операторы, которые действуют на колебательные уровни  $|n\rangle, n \geq 0$  с энергией  $h\nu(n + 1/2)$ , где  $\nu$  – частота колебания, как  $\hat{a}_+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$  и  $\hat{a}_-|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$  для  $n > 0$  и  $\hat{a}_-|0\rangle = 0$ .

Заодно разложим и заряд  $q(r)$  в ряд Тейлора в окрестности равновесной геометрии:

$$q(r) = \underbrace{q(r_e)}_{q_e} + \frac{dq}{dr}(r_e)\delta r + \frac{1}{2}\frac{d^2q}{dr^2}(r_e)\delta r^2 + \dots$$

Логично ожидать, что если молекула стабильна, то в районе минимума потенциала не будет особых перестроек электронной плотности (т.е. не будет перестроек химических связей), поэтому все производные  $\frac{d^n q}{dr^n}(r_e)$  ожидаемо очень малы.

В итоге тейлоровское разложение дипольного момента имеет вид:

$$\hat{d}(r) = \underbrace{q_e r_e}_{d_e} + \underbrace{\left(q_e + r_e \frac{dq}{dr}(r_e)\right)}_{\hat{d}_1} \hat{\delta r} + \underbrace{\left(\frac{dq}{dr}(r_e) + \frac{r_e}{2} \frac{d^2q}{dr^2}(r_e)\right)}_{\hat{d}_2} \hat{\delta r}^2 + \dots \quad (4.7)$$

У нас будет иметься переход  $|v_{ini}\rangle \rightarrow |v_{fin}\rangle$ , интенсивность которого будет определяться интегралом  $\langle v_{fin} | \hat{d} | v_{ini} \rangle$ , поэтому будем смотреть на разные степени сдвига от положения равновесия  $\delta r$  при разложении оператора дипольного момента в ряд 4.7.

- Нулевой порядок:

$$\langle v_{fin} | d_e | v_{ini} \rangle = d_e \langle v_{fin} | v_{ini} \rangle = d_e \delta_{v_{ini}, v_{fin}},$$

иными словами этот интеграл будет ненулевым только если  $v_{ini} = v_{fin}$ . Это эквивалентно тому, что никакого перехода не произошло, фотон не поглотился, а смысл этого оператора только в среднем значении дипольного момента по колебательному уровню  $|v_{ini}\rangle$ .

- Первый порядок:

$$\begin{aligned} \langle v_{\text{fin}} | \hat{d}_1 | v_{\text{ini}} \rangle &= \left( q_e + r_e \frac{dq}{dr}(r_e) \right) \cdot \langle v_{\text{fin}} | \hat{\delta}r | v_{\text{ini}} \rangle \propto \\ &\propto \left( q_e + r_e \frac{dq}{dr}(r_e) \right) \cdot \left( \underbrace{\langle v_{\text{fin}} | \hat{a}_+ | v_{\text{ini}} \rangle}_{\delta_{v_{\text{fin}}, v_{\text{ini}}+1}} + \underbrace{\langle v_{\text{fin}} | \hat{a}_- | v_{\text{ini}} \rangle}_{\delta_{v_{\text{fin}}, v_{\text{ini}}-1}} \right), \end{aligned}$$

т.е. ненулевой интеграл можно получить, только если  $v_{\text{fin}} = v_{\text{ini}} \pm 1$ . Доминирующим куском в множителе  $\left( q_e + r_e \frac{dq}{dr}(r_e) \right)$  при этом окажется первое слагаемое, т.е. увеличение/уменьшение амплитуды перемещения уже существующих зарядов  $\pm q_e$  под действием внешнего поля.

- Второй порядок и следующие уже не будут содержать  $q_e$ , поэтому они будут существенно более маленькими.

В результате мы предполагаем, что главные пики в ИК спектре поглощения будут составлять переходы  $|v\rangle \rightarrow |v+1\rangle$  с частотой  $\omega$ , равной частоте колебания атомов в двухатомной молекуле. Эти переходы называются фундаментальными колебательными переходами. Те же маленькие добавки, которые будут возникать от переходов  $|v\rangle \rightarrow |v+k\rangle$ ,  $k > 1$ , возникающими из производных заряда по координате, будут называться обертонами.

### 4.6.3. Вращательные переходы

#### 4.6.3.1. Сложение моментов

Вращательные состояния молекул в приближении жёсткого ротатора выражаются через вигнеровские функции  $|JKM\rangle$ . Но что будет, если мы перемножим две такие функции как  $|J_1K_1M_1\rangle \cdot |J_2K_2M_2\rangle$ ? Это соответствует, например, модели, где у нас было две квантовые подсистемы (первая в состоянии  $|J_1K_1M_1\rangle$  и вторая в состоянии  $|J_2K_2M_2\rangle$ ), а мы их объединили в одну. Собственно, у нас этот случай и возникает: электромагнитное поле определяется в лабораторной системе координат (ЛСК), а решение задачи о состоянии молекулы мы проводили во вращающейся системе координат, молекулярной (МСК). Поэтому чтобы получить представление о действии электромагнитного поля на вращение, нам нужно совместить вращение молекулы с результатом вращения электрического поля из ЛСК.

Естественно, в новой системе “1+2” тоже можно ввести операторы моментов импульса, но уже общие для обеих систем, и все возможные вращательные

состояния этой системы будут описаны состояниями  $|JKM\rangle$  или их комбинациями. Но вот, какие состояния у нас получатся, если первая была в  $|J_1K_1M_1\rangle$ , а вторая – в  $|J_2K_2M_2\rangle$ ? Иными словами, какие состояния  $|JKM\rangle$  будут возникать в разложении

$$|J_1K_1M_1\rangle \cdot |J_2K_2M_2\rangle = \sum_{\text{по всем возможным } J,K,M} c_{JKM}^{J_1K_1,M_1;J_2K_2,M_2} |JKM\rangle$$

с ненулевыми коэффициентами  $c_{JKM}^{J_1K_1,M_1;J_2K_2,M_2}$ ?

Результат состоит в том, что работает векторная модель сложения моментов. Момент первой системы описывается вектором  $\mathbf{J}_1$ , а второй  $\mathbf{J}_2$ , значит, суммарный момент системы будет описываться моментом  $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ . Отсюда видно, что проекция вектора  $\mathbf{J}$  на оси квантования равна сумме проекций  $\mathbf{J}_1$  и  $\mathbf{J}_2$  вдоль этих же направлений, т.е.  $M = M_1 + M_2$  и  $K = K_1 + K_2$ . И хотя проекции на выделенные направления у  $\mathbf{J}_1$  и  $\mathbf{J}_2$  фиксированы, они всё равно могут болтаться вдоль других направлений, в результате чего минимальная длина вектора  $\mathbf{J}$  будет равна  $J_{\min} = |\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2|$ , если  $\mathbf{J}_1$  и  $\mathbf{J}_2$  направлены вдоль одного направления в разные стороны, а максимальная  $J_{\max} = J_1 + J_2$ , если эти вектора смотрят в одном направлении. А так  $J$  может принимать любые значения от  $J_{\min}$  до  $J_{\max}$ , т.е.

$$J = |\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2|, |\mathbf{J}_1 - \mathbf{J}_2| + 1, \dots, J_1 + J_2 - 1, J_1 + J_2.$$

Естественно, конкретные выражение  $c_{JKM}^{J_1K_1,M_1;J_2K_2,M_2}$  будут иметь дополнительные нули при некоторых из этих значений, но общее правило именно такое.

#### 4.6.3.2. Ветви вращательных переходов

Для начала посмотрим на чисто вращательные переходы. В модели RR-НО у нас вращается молекула, фиксированная в своей равновесной геометрии. У этой молекулы можно вычислить дипольный момент (нулевой порядок по сдвигу от равновесной геометрии, см. раздел 4.6.2.), и этот вектор фиксирован в МСК, зато вращается в ЛСК по соотношению  $\mathbf{d}_e^{\text{ЛСК}}(\varphi, \theta) = \mathcal{U}_{\text{rot}}(\varphi, \theta) \mathbf{d}_e^{\text{МСК}}$ , и поскольку светим мы на молекулу, будучи привязанными к ЛСК, то взаимодействовать с полем будет именно этот оператор.

Чтобы повернуть вектор нам достаточно сферических углов  $(\varphi, \theta)$ , и так получится, что все элементы матрицы поворота вектора можно записать через функции  $|10m\rangle$ , где  $m = 0, \pm 1$ . Получается, что диполь вращательного перехода записывается в виде  $\mathbf{d}_{J_{\text{ini}} \dots \rightarrow J_{\text{fin}} \dots} \langle J_{\text{fin}} \dots | \mathbf{d}_e^{\text{ЛСК}} | J_{\text{ini}} \dots \rangle = \mathbf{d}_e^{\text{МСК}} \langle J_{\text{fin}} \dots | \mathcal{U}_{\text{rot}} | J_{\text{ini}} \dots \rangle$ .

Мы специально не конкретизируем какие именно тут есть проекции момента на оси, поскольку в случае линейных молекул у нас состояния имеют вид  $|J0M\rangle$ , в случае сферических и симметричных волчков –  $|JKM\rangle$ , а в случае асимметричных волчков –  $|J_{K_a K_c} M\rangle$ , особые комбинации  $|JKM\rangle$ .

Очевидно, что главным условием наличия чисто вращательного перехода станет наличие ненулевого дипольного момента в равновесной конфигурации ( $\mathbf{d}_e^{\text{МСК}} \neq \mathbf{0}$ ). Это т.н. главное правило отбора вращательной (микроволновой/радио) спектроскопии. Очевидно, что у гомоядерных двухатомных молекул тогда заведомо не будет вращательного спектра.<sup>15</sup> Из-за этого же спектра не будет у сферических волчков, поскольку из-за симметрии у них оказывается нулевым дипольный момент. Значит, чисто вращательный спектр поглощения есть только у полярных (а)симметричных волчков и линейных молекул.

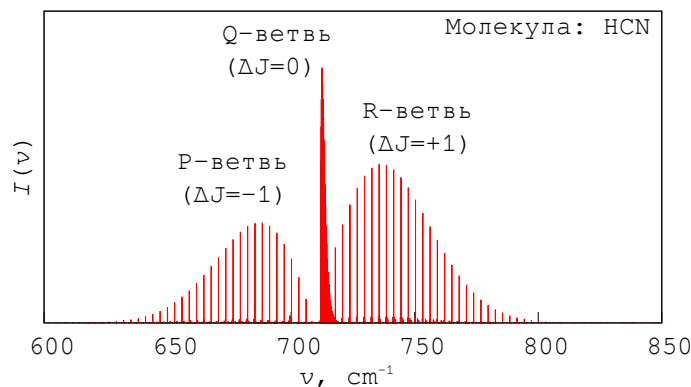
Но чтобы узнать, что будет видно в спектре молекул с дипольным моментом, надо определить, когда интеграл  $\langle J_{\text{fin}} \dots | \mathcal{U}_{\text{rot}} | J_{\text{ini}} \dots \rangle$  в принципе может быть ненулевым. К счастью, интегралы для каждого элемента матрицы  $\mathcal{U}_{\text{rot}}$  состоит из кусков  $\langle J_{\text{fin}} \dots | \langle 10m | J_{\text{ini}} \dots \rangle$ , и тут мы можем применить теорему сложения моментов.  $\langle 10m | J_{\text{ini}} \dots \rangle$  будет иметь ненулевые проекции на состояния с  $J = |J_{\text{ini}} - 1|, J_{\text{ini}}, J_{\text{ini}} + 1$ , а поскольку  $\langle J_{\text{fin}} \dots | J \dots \rangle \propto \delta_{J_{\text{fin}}, J}$ , то оказывается, что возможны переходы в финальные состояния с  $J_{\text{fin}} = J_{\text{ini}}, J_{\text{ini}} \pm 1$ , т.е.  $\Delta J = J_{\text{fin}} - J_{\text{ini}} = 0, \pm 1$ .

В случае колебательно-вращательного перехода, когда изменяется и колебательное и вращательное состояние молекулы, для вращательной части всё будет таким же, только дипольный момент в равновесной заменится на его производную по колебательной координате  $Q$ :  $\mathbf{d}_e \rightarrow \frac{d\mathbf{d}}{dQ}$ , правило для вращательной части ( $\Delta J = 0, \pm 1$ ) останется тем же.

Эти три варианта  $\Delta J$  образуют т.н. ветви во вращательных и колебательно-вращательных спектрах: S, P, Q, R.

- Р-ветвь – это  $\Delta J = -1$ . Энергия вращения молекулы приблизительно зависит от  $J$  как  $\propto J(J+1)$ , значит частота перехода  $J \rightarrow J-1$  будет  $\propto (J-1)(J-1+1) - J(J+1) = -2J$ , т.е. будет убывать с ростом  $J$ . В колебательно-вращательных спектрах это будет видно как сдвиг в сторону меньших  $\nu$  от полосы чисто колебательного перехода.
- Q-ветви соответствует  $\Delta J = 0$ . В этом случае  $J$  не обеспечивает изменения частоты (его обеспечивают изменение проекции на оси квантова-

<sup>15</sup>Кроме кислорода  $\text{O}_2$ , поскольку у него основное электронное состояние – это триплет, поэтому он имеет ненулевой магнитно-дипольный момент, которым он взаимодействует с магнитной компонентой света.



**Рис. 4.8** *P*-, *Q*- и *R*-полосы в колебательно-вращательном спектре на примере спектра синильной кислоты ( $\text{HCN}$ ). Данные взяты из базы данных HITRAN. Rothman *et al.* [2005] *Q*-полоса возникает у этой линейной молекулы, т.к. эта частота соответствует угловой деформации  $\text{HCN}$ , из-за чего молекула становится нелинейной.

ния), поэтому эта полоса приближённо обозначает чисто колебательный переход. Эта ветвь отсутствует у линейных молекул.

- И, конечно, *R*-ветвь – это  $\Delta J = +1$ . В этом случае изменение частоты будет  $\propto 2J$ , положительным, поэтому в колебательно-вращательном спектре эта полоса будет сдвинута в сторону больших  $\nu$  относительно колебательного перехода.

В ~~плотных~~ спектрометрах с низким разрешением эти ветви чётко определённых переходов будут сливаться в некую форму полосы, что будет выглядеть как инструментальное уширение.

## 4.7. Литература к главе

- ,
- P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Теория поля, volume II. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 7 edition, 1988,
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989a,

- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая электродинамика, volume IV. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 3 edition, 1989b,
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973.
- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004,
- Б.П. Блохинцев. Основы квантовой механики. М.: “Наука”, 1976,
- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004,
- Р. Зар. Теория углового момента. О пространственных эффектах в физике и химии. М.: Мир, 1993.
- М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал, 2001,
- Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, and В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975,
- Ч. Таунс and А. Шавлов. Радиоспектроскопия. М.: Издательство Иностранной Литературы, 1959,
- Л.В. Вилков and Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа, 1987,
- Е. Вильсон, Дж. Дешиус, and П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.



# Заключение

В этой книге мы ответили на следующие вопросы.

- Как посчитать термодинамические и кинетические параметры химических реакций?
- Почему и как молекулы притягиваются друг к другу?
- Что такое спектроскопия и как она работает?

Так получилось, что эта часть оказалась самой короткой, и я прошу прощения у Читателя, что я не смог реализовать все свои задумки, но таковы обстоятельства человеческой жизни. Я надеюсь, что прочтение сей тетралогии принесло Вам понимание сути молекулярных процессов, и что полученные знания пригодятся в научной/технической/образовательной/повседневной жизни.

И да пребудет с Вами Сила Ван-дер-Ваальса! Всегда.

## Извините, если что

Надеюсь, рассмотрение этих разделов никого не задело/напрягло. Если нашли какие-то ошибки, возникли какие-то вопросы, замечания, предложения, пишите пожалуйста на e-mail: [theoretical.chemistry.book@yandex.ru](mailto:theoretical.chemistry.book@yandex.ru).

## Благодарности

Несмотря на бездарность написанного, мной был всё же проделан большой труд, и я хотел бы поблагодарить некоторых людей, которые мне помогли в этом.

- Конечно же, это преподаватели Химического факультета МГУ, и в особенности 11-й группы, у которых я узнал то, что и легло в основу книги. Особенно большую благодарность хочу выразить Новаковской Юлии

Вадимовне, Петрову Сергею Владимировичу, Сидорову Льву Николаевичу и Борису Васильевичу Романовскому, поскольку эта тетралогия в основном представляет собой гоблинский пересказ их лекций.

- Спасибо сообществу форума <https://dxdy.ru/>, обитателям нашей уютной тусовки в Slack и студентам, читавшим препринты этой тетралогии, за внесённые правки и общий фидбек.
- Огромное спасибо моим научным руководителям, Хайкину Леониду Соломоновичу и Грикиной Ольге Ефимовне, Юрию Викторовичу Вишневскому,<sup>16</sup> и моим непосредственным начальникам в R&D и чисто научной работе, Павлу Владимировичу Бузину и Мелани Шнелль за формирование моих научных представлений и направления меня на интересные темы.<sup>17</sup>
- Спасибо Мельниковой Нине Ивановне и коллективу городского факультата по химии, Керимову Эльшату Юсифовичу,<sup>18</sup> Вернигора Александру Николаевичу и Волковой Наталье Валентиновне за раннюю поддержку интереса к химии.
- Ну и конечно же, спасибо большое Моей Семье, которая в разном составе поддерживает и вдохновляет меня всю мою жизнь.

Спасибо всем Вам!

---

<sup>16</sup>ЮОВВ хоть и официально был мне начальником, но реально я его считаю своим третьим научным руководителем.

<sup>17</sup>Всё хорошее в этой тетралогии – от них, а всё плохое – чисто от меня.

<sup>18</sup>Владимиру Юрьевичу :)

# Предметный указатель

- Ферми золотое правило, 69  
Гельмгольца свободная энергия, 13  
Гиббса свободная энергия, 13, 15  
Леннарда-Джонса потенциал, 48  
Раби осцилляции/частота, 73  
Ван-дер-Ваальса уравнение, 54  
активированный комплекс, 26, 28  
частота Раби, 73  
диполь, 38, 59  
дипольное приближение, 59  
дисперсионные поправки, 50  
электромагнитная волна, 57  
энергия Гельмгольца, 13  
энергия Гиббса, 13, 15  
энтропия, 11, 12  
фотон, 64  
фундаментальный переход, 76  
химическая переменная, 14  
химический потенциал, 15  
индукционное взаимодействие, 46  
коэффициент пропускания, 65  
константа равновесия, 16, 19, 26  
межмолекулярная сила, 32  
микросостояние, 11  
молекула неполярная, 43  
молекула полярная, 40  
моментов сложение, 77  
неопределённости соотношение, 70  
неполярная молекула, 43  
обертон, 76  
ориентационное взаимодействие, 43  
осцилляции Раби, 73  
переход фундаментальный, 76  
переходное состояние, 23  
переменная химическая, 14  
поляризуемость, 46  
полярная молекула, 40  
поправки дисперсионные, 50  
потенциал Леннарда-Джонса (6 – 12), 48  
потенциал химический, 15  
приближение дипольное, 59  
пропускания коэффициент, 65  
рассеяние антистоксовское, 64  
рассеяние релеевское, 64  
рассеяние стоксовское, 64  
сила межмолекулярная, 32  
сложение моментов, 77  
соотношение неопределённости, 70  
состояние переходное, 23  
спектральное уширение, 70  
статистическая сумма (статсумма), 12, 18, 27, 51  
связь водородная, 32  
уравнение Ван-дер-Ваальса, 54  
уширение спектральное, 70  
вектор волновой, 57  
ветви (P, Q, R), 78  
водородная связь, 32  
волна электромагнитная, 57  
волновой вектор, 57  
взаимодействие индукционное, 46

взаимодействие ориентационное, [43](#)

золотое правило Ферми, [69](#)

SAPT, [49](#)

# Список литературы

Liquid Helium, pages 171–200. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-45480-9. doi: 10.1007/978-3-540-45480-9\_3. URL [https://doi.org/10.1007/978-3-540-45480-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-540-45480-9_3).

P. Atkins and J. De Paula. Physical Chemistry. Oxford University Press, 8rev ed edition, 2006.

P.W. Atkins and R.S. Friedman. Molecular Quantum Mechanics. OUP Oxford, 2011. ISBN 9780199541423.

Gautam Desiraju. A bond by any other name. Angewandte Chemie International Edition, 50:52–5, 2011.

R. Eisenschitz and F. London. Über das verhältnis der van der waalsschen kräfte zu den homöopolaren bindungskräften. Zeitschrift für Physik, 60(7):491–527, 1930. ISSN 0044-3328.

M. G. Evans and M. Polanyi. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. Trans. Faraday Soc., 31:875–894, 1935. doi: 10.1039/TF9353100875. URL <http://dx.doi.org/10.1039/TF9353100875>.

Henry Eyring. The activated complex in chemical reactions. The Journal of Chemical Physics, 3(2):107–115, 1935. doi: 10.1063/1.1749604. URL <https://doi.org/10.1063/1.1749604>.

Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. The Journal of Chemical Physics, 132(15):154104, 2010. doi: 10.1063/1.3382344. URL <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.

- G. Jeschke. Lecture Notes. Advanced Physical Chemistry. Statistical Thermodynamics. –, 2015. URL <http://www.epr.ethz.ch>.
- J. E. Jones and Sydney Chapman. On the determination of molecular fields. 2014;ii. from the equation of state of a gas. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 106(738):463–477, 1924. doi: 10.1098/rspa.1924.0082. URL <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1924.0082>.
- Nisha Mehta, Marcos Casanova-Páez, and Lars Goerigk. Semi-empirical or non-empirical double-hybrid density functionals: which are more robust? Phys. Chem. Chem. Phys., 20:23175–23194, 2018. doi: 10.1039/C8CP03852J. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C8CP03852J>.
- J. W. Ochterski. Thermochemistry in gaussian, 2000. URL <https://gaussian.com/thermo/>. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- L. Piela. Ideas of Quantum Chemistry. Elsevier, 2007.
- L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, M. Birk, L.R. Brown, M.R. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, J.-M. Hartmann, K.W. Jucks, A.G. Maki, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C.P. Rinsland, M.A.H. Smith, J. Tennyson, R.N. Tolchenov, R.A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner. The hitran 2004 molecular spectroscopic database. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 96(2):139 – 204, 2005. ISSN 0022-4073. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2004.10.008>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407305001081>.
- Krzysztof Szalewicz. Symmetry-adapted perturbation theory of intermolecular forces. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2: 254–272, 2012.
- Ф. Банкер and П. Йенсен. Симметрия молекул и спектроскопия. М.: “Научный мир”, 2004.
- Б.П. Блохинцев. Основы квантовой механики. М.: “Наука”, 1976.
- Д.А. Варшалович, А.Н. Москалев, and В.К. Херсонский. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975.

- Л.В. Вилков and Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа, 1987.
- Е. Вильсон, Дж. Дешиус, and П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
- А. С. Давыдов. Квантовая механика. М.: “Наука”, 1973.
- М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал, 2001.
- Р. Зар. Теория углового момента. О пространственных эффектах в физике и химии. М.: Мир, 1993.
- Д.Н. Израелашвили. Межмолекулярные и поверхностные силы. М.: “Научный мир”, 2011.
- И.Г. Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: “Наука”, 1982.
- И.Г. Каплан. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. М.: “Бином. Лаборатория знаний.”, 2012.
- Ч. Киттель. Статистическая термодинамика. М.: “Наука”, 1977.
- Р. Кубо. Статистическая механика. М.: “Мир”, 1967.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. Часть 1., volume V. М.: Наука, 1976.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Теория поля, volume II. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 7 edition, 1988.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория), volume III. М.: Наука., 4 edition, 1989a.
- Л. Д. Ландау and Е. М. Лифшиц. Квантовая электродинамика, volume IV. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 3 edition, 1989b.
- Э. Маделунг. Математический аппарат физики. М.: Физматгиз, 1961.

Всерос. науч.-исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева and Белорус. гос. ин-т метрологии. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины. СПб.: НПО “Профессионал”, 2010. ISBN 978-5-91259-057-3.

А. Мюнстер. Химическая термодинамика. М.: Едиториал УРСС, 2002.

Б.В. Романовский. Основы химической кинетики. М.: “Экзамен”, 2006.

И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, and А.И. Осипов. Кинетика химических реакций. М.: Издательство Московского Университета, 1995.

Н.А. Смирнова. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: “Высшая школа”, 1982.

Ч. Таунс and А. Шавлов. Радиоспектроскопия. М.: Издательство Иностранной Литературы, 1959.

Э. Ферми. Молекулы и кристаллы. М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1947.

Н.М. Эмануэль and Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М.: “Высшая школа”, 1984.