

Системы с эволюцией

$$|\phi\rangle_t = C_1|1\rangle + C_2|2\rangle + \dots + C_n|n\rangle = f(t)$$

1) Представление Шредингера

$$|\phi\rangle_t = C_1^t|1\rangle + C_2^t|2\rangle + \dots + C_i^t|i\rangle + \dots + C_n^t|n\rangle$$

(от времени зависят только коэффициенты C_j , а сами базисные состояния $|i\rangle$ не эволюционируют)

2) Представление Гейзенберга

$$|\phi\rangle_t = C_1|1\rangle^t + C_2|2\rangle^t + \dots + C_i|i\rangle^t + \dots + C_n|n\rangle^t$$

(от времени зависят только базисные состояния $|i\rangle$, тогда как коэффициенты C_j имеют постоянные значения)

Базисный набор

$$|1\rangle \quad |2\rangle \quad \dots \quad |k\rangle \quad \dots \quad |n\rangle$$

собственные векторы оператора Гамильтона

$$|h_k\rangle = |h_k\rangle^{\circ} \cdot \exp(i\omega_k t) \quad \text{где } \omega_k = E_k / \hbar \quad \square$$

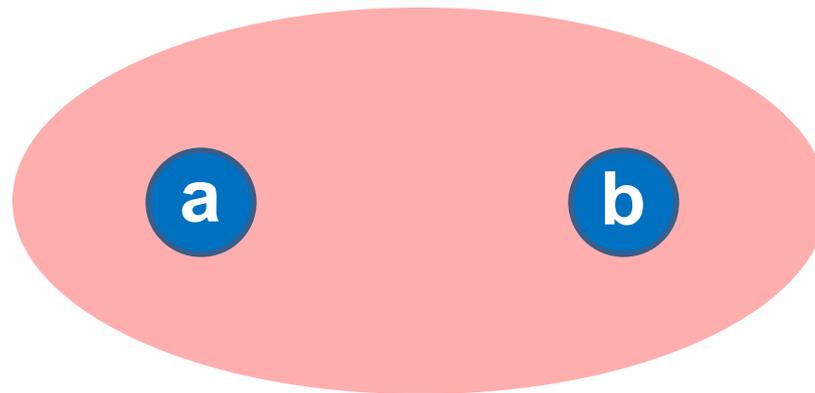
$$\begin{aligned} |\phi\rangle^t &= C_1 |h_1\rangle + C_2 |h_2\rangle + \dots = \\ &= C_1 \cdot \exp(i\omega_1 t) |h_1\rangle^{\circ} + C_2 \cdot \exp(i\omega_2 t) |h_2\rangle^{\circ} + \dots \end{aligned}$$

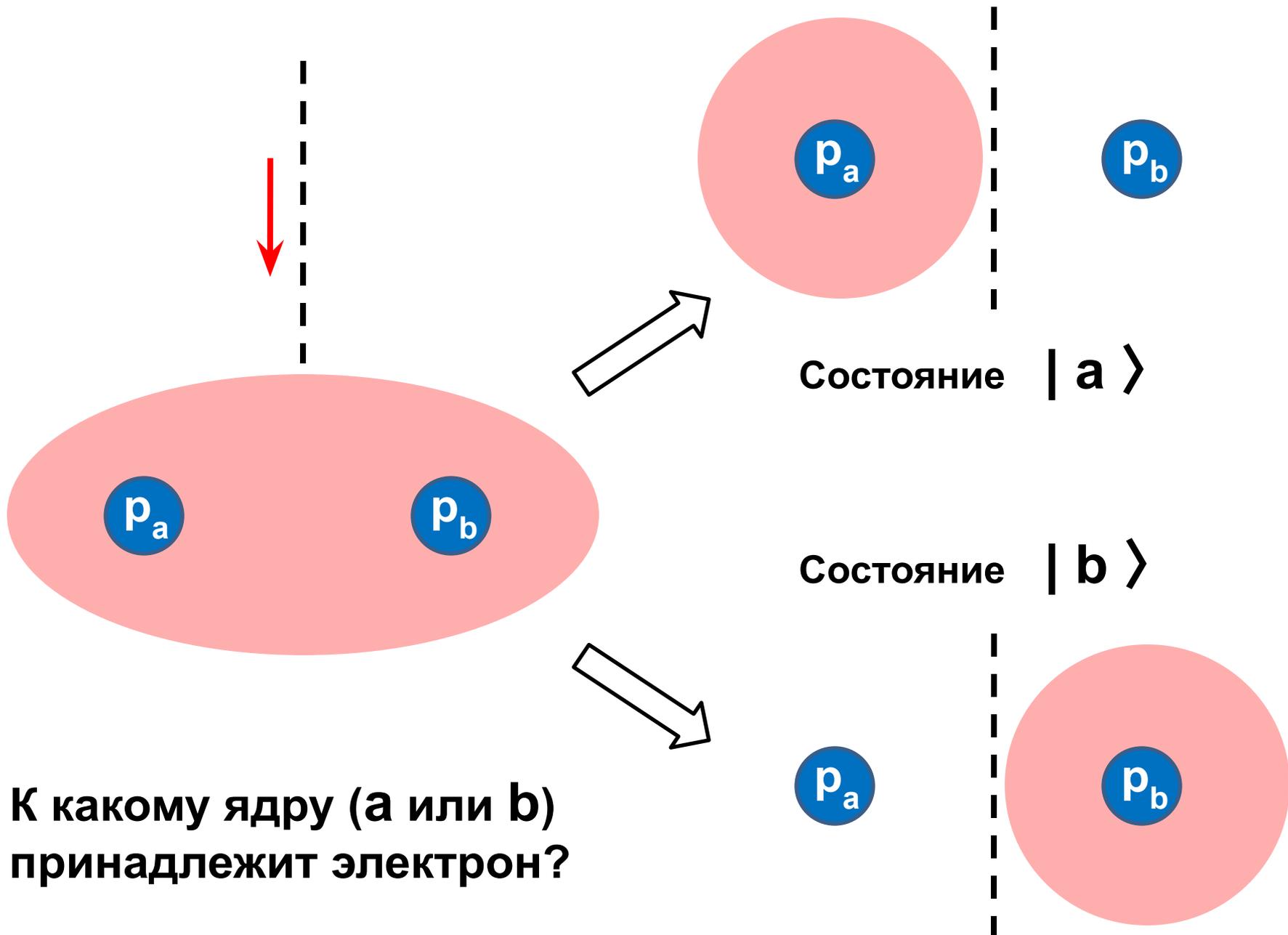
$$\begin{aligned} |\phi\rangle^t &= C_1 |h_1\rangle + C_2 |h_2\rangle + \dots = \\ &= C_1 |h_1\rangle^{\circ} \cdot \exp(i\omega_1 t) + C_2 |h_2\rangle^{\circ} \cdot \exp(i\omega_2 t) + \dots \end{aligned}$$

Молекулярный ион водорода

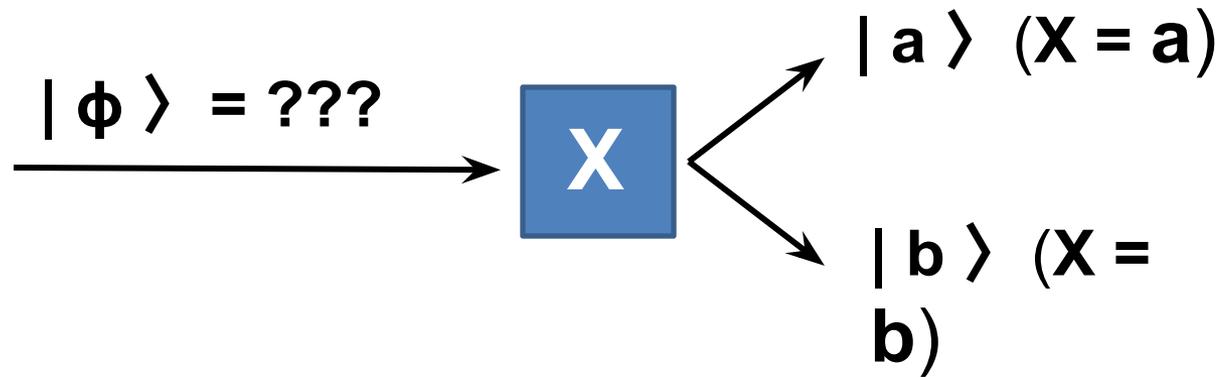


(два неподвижных протона + движущийся электрон)





К какому ядру (a или b)
принадлежит электрон?



$$|\phi\rangle = C_a |a\rangle + C_b |b\rangle$$

Атомный базис

$|C_a|^2 = P_a$ — вероятность обнаружения электрона в окрестности ядра a

$|C_b|^2 = P_b$ — вероятность обнаружения электрона в окрестности ядра b

$$|C_a|^2 + |C_b|^2 = 1$$

Произвольный вектор состояния, представленный в атомном базисе

$$|\Phi\rangle^t = C_a^t |a\rangle + C_b^t |b\rangle = \begin{bmatrix} C_a \\ C_b \end{bmatrix}$$

Уравнение Шредингера

$$-i\hbar \frac{d\Phi}{dt} = \mathbf{H} \Phi$$

Координатное представление

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \begin{bmatrix} C_a \\ C_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_a \\ C_b \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} C_a \\ C_b \end{bmatrix} = D_1 \underbrace{\begin{bmatrix} h_{1a} \\ h_{1b} \end{bmatrix}}_{\text{Собственные векторы оператора } \mathbf{H}} e^{i\omega_1 t} + D_2 \underbrace{\begin{bmatrix} h_{2a} \\ h_{2b} \end{bmatrix}}_{\text{Собственные векторы оператора } \mathbf{H}} e^{i\omega_2 t}$$

Собственные векторы оператора \mathbf{H}

$$\begin{bmatrix} h_{1a} \\ h_{1b} \end{bmatrix} = ???$$

$$\begin{bmatrix} h_{2a} \\ h_{2b} \end{bmatrix} = ???$$

Уравнение на собственные значения для оператора **H**

$$\mathbf{H} \boldsymbol{\varphi} = E \boldsymbol{\varphi}$$

$$\begin{bmatrix} H_{aa} & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix}$$

$$H_{aa} = \langle \mathbf{a} | \mathbf{a} \rangle = H$$

$$H_{bb} = \langle \mathbf{b} | \mathbf{b} \rangle = H$$

$$H_{ab} = \langle \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle = -A$$

$$H_{ba} = \langle \mathbf{b} | \mathbf{a} \rangle = -A$$

$$\begin{bmatrix} H & -A \\ -A & H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} H & -A \\ -A & H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix}$$

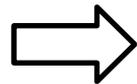
Условие
разрешимости

$$\begin{vmatrix} (H - E) & -A \\ -A & (H - E) \end{vmatrix} = 0$$

Характеристическое
уравнение

$$(H - E)(H - E) - A^2 = 0$$

$$(H - E) = \pm A$$



$$\left. \begin{aligned} E_1 &= H + A \\ E_2 &= H - A \end{aligned} \right\}$$

Собственные
значения
оператора ***H***

$$\begin{bmatrix} H & -A \\ -A & H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix}$$

$$E_1 = H + A \quad \begin{bmatrix} H & -A \\ -A & H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = (H + A) \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix}$$

$$\begin{cases} H \cdot h_a - A \cdot h_b = H \cdot h_a + A \cdot h_a \\ -A \cdot h_a + H \cdot h_b = H \cdot h_b + A \cdot h_b \end{cases}$$

$$\begin{cases} -A \cdot h_b = A \cdot h_a \\ -A \cdot h_a = A \cdot h_b \end{cases}$$

**1-й собственный вектор
оператора H**

$$-h_b = h_a$$

$$\begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} H & -A \\ -A & H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix}$$

$$E_2 = H - A \quad \begin{bmatrix} H & -A \\ -A & H \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = (H - A) \begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix}$$

$$\begin{cases} H \cdot h_a - A \cdot h_b = H \cdot h_a - A \cdot h_a \\ -A \cdot h_a + H \cdot h_b = H \cdot h_b - A \cdot h_b \end{cases}$$

$$\begin{cases} -A \cdot h_b = -A \cdot h_a \\ -A \cdot h_a = -A \cdot h_b \end{cases}$$

**2-й собственный вектор
оператора H**

$$h_b = h_a$$

$$\begin{bmatrix} h_a \\ h_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} C_a \\ C_b \end{bmatrix} = D_1 \begin{bmatrix} h_{1a} \\ h_{1b} \end{bmatrix} e^{i\omega_1 t} + D_2 \begin{bmatrix} h_{2a} \\ h_{2b} \end{bmatrix} e^{i\omega_2 t}$$

$$\begin{bmatrix} C_a \\ C_b \end{bmatrix} = D_1 \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} e^{i\omega_1 t} + D_2 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} e^{i\omega_2 t}$$

$$\omega_1 = E_1 / \square = (H + A) / \square$$

$$\omega_2 = E_2 / \square = (H - A) / \square$$

$$\begin{cases} C_a = D_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + D_2 \cdot e^{i\omega_2 t} \\ C_b = -D_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + D_2 \cdot e^{i\omega_2 t} \end{cases}$$

Коэффициенты D_1 и D_2 зависят от начальных условий

$$\text{При } t = 0 : \quad C_a = 1, \quad C_b = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} C_a = D_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + D_2 \cdot e^{i\omega_2 t} \\ C_b = -D_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + D_2 \cdot e^{i\omega_2 t} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} 1 = D_1 + D_2 \\ 0 = -D_1 + D_2 \end{cases}$$

$$D_1 = D_2 = 1/2$$

РЕШЕНИЕ

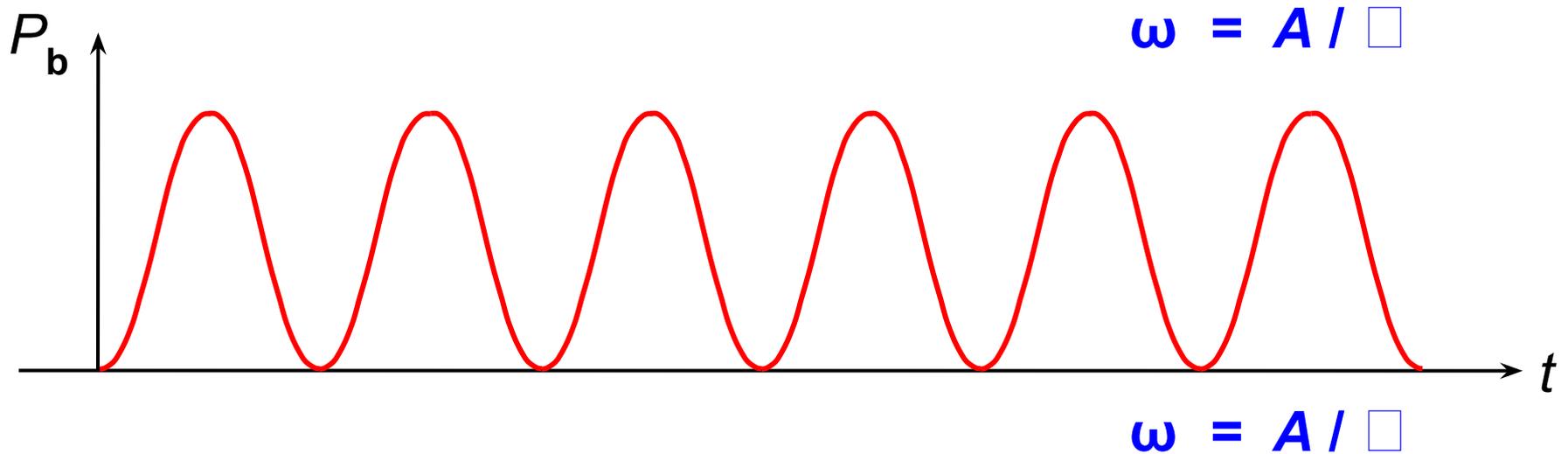
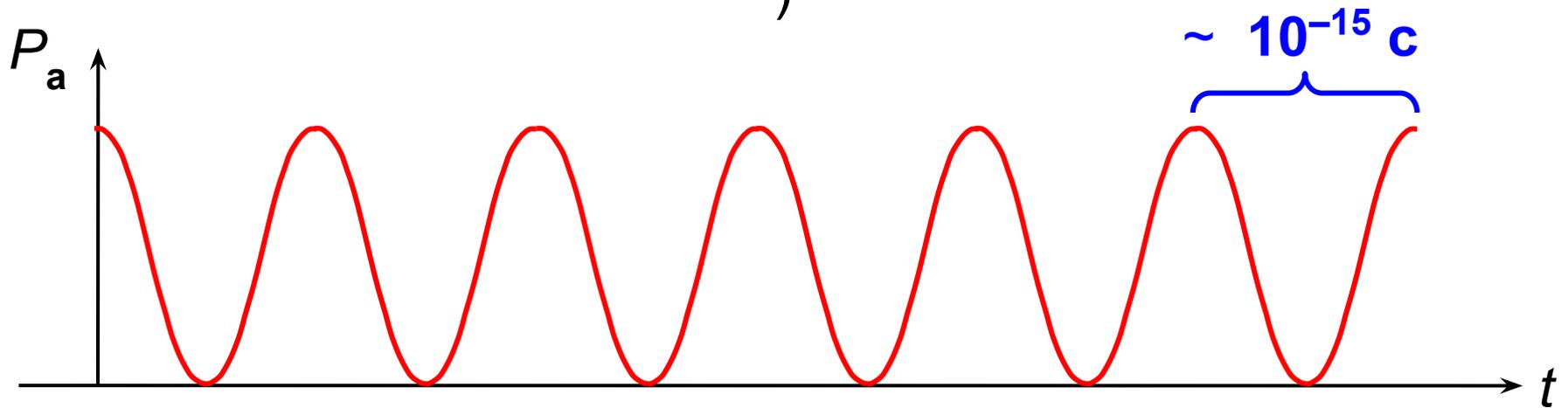
$$\begin{cases} C_a = (1/2) [e^{i\omega_1 t} + e^{i\omega_2 t}] \\ C_b = (1/2) [-e^{i\omega_1 t} + e^{i\omega_2 t}] \end{cases}$$

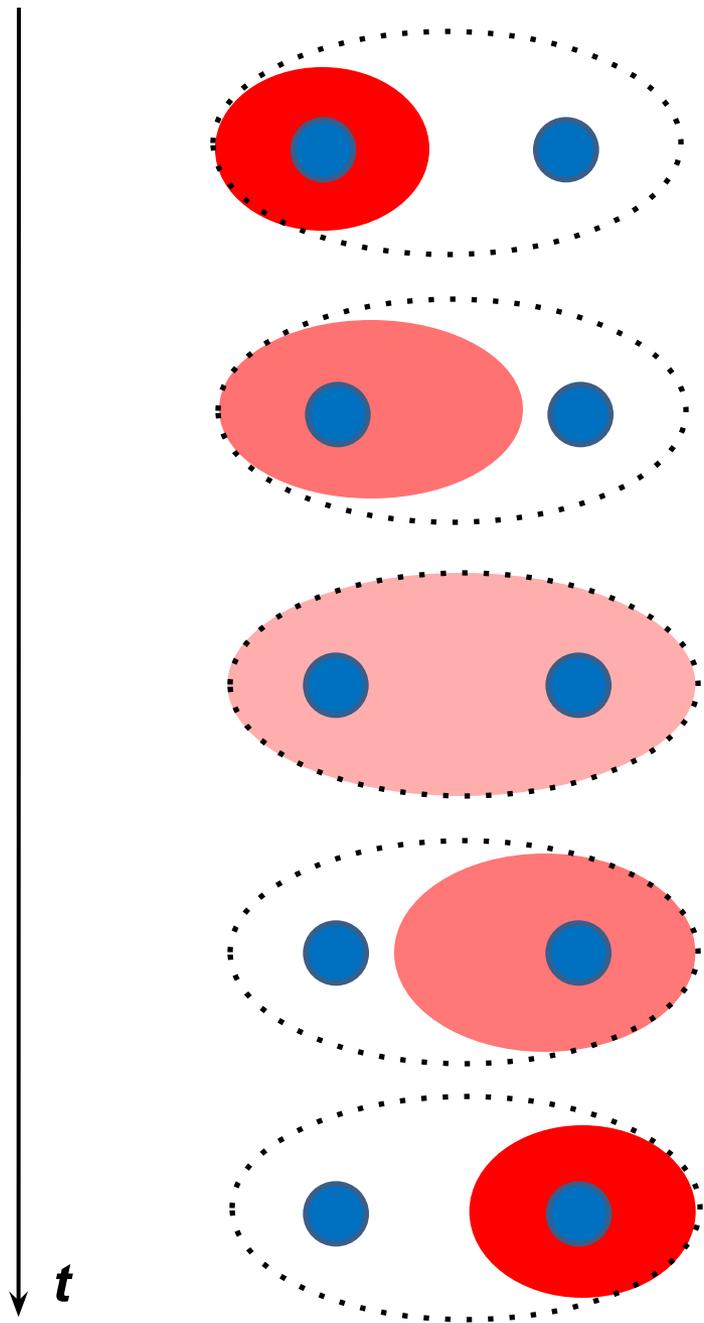
$$P_a = |C_a|^2$$

$$\begin{aligned} P_a &= (1/4) [e^{i\omega_1 t} + e^{i\omega_2 t}] \cdot [e^{-i\omega_1 t} + e^{-i\omega_2 t}] = \\ &= (1/4) [e^{i\omega_1 t} \cdot e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t} \cdot e^{-i\omega_2 t} \\ &+ \\ &\quad + e^{i\omega_2 t} \cdot e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_2 t} \cdot e^{-i\omega_2 t}] = \\ &= (1/4) [1 + e^{i\omega_1 t} \cdot e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t} \cdot e^{-i\omega_1 t} + 1] = \\ &= (1/4) [2 + e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} + e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t}] = \\ &= (1/4) \{ 2 + 2 \cos [(\omega_1 - \omega_2)t] \} = \\ &= (1/2) \{ 1 + \cos [(\omega_1 - \omega_2)t] \} = \cos^2 [(\omega_1 - \omega_2)t / 2] \end{aligned}$$

$$P_a = \cos^2 [(\omega_1 - \omega_2)t / 2] = \cos^2 (At / \square)$$

$$\omega_1 - \omega_2 = 2A / \square \quad P_b = \sin^2 (At / \square)$$





$$|a\rangle \quad (C_a = 1; C_b = 0)$$

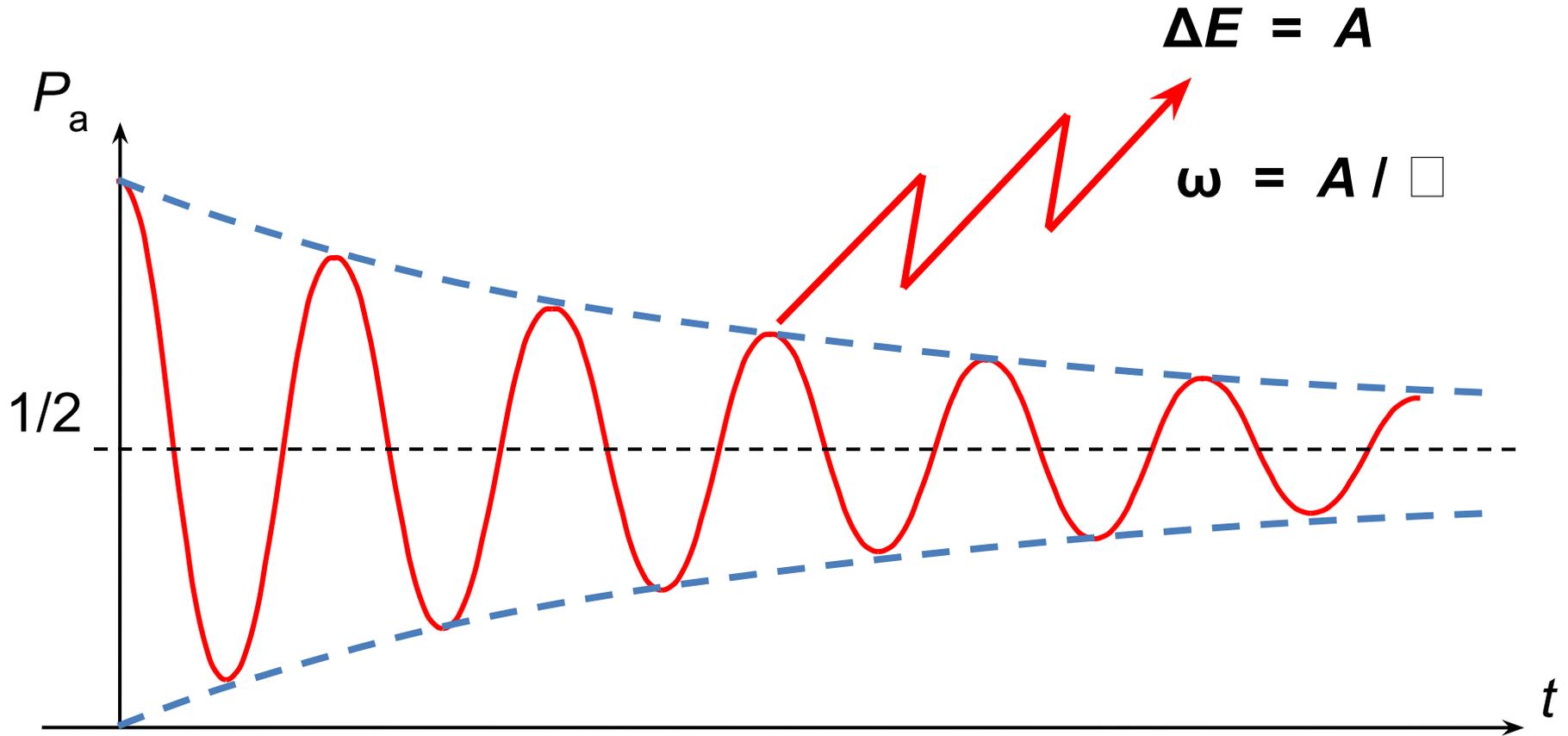
$$C_a|a\rangle + C_b|b\rangle \quad (C_a > C_b)$$

$$|a\rangle + |b\rangle \quad (C_a = C_b)$$

$$C_a|a\rangle + C_b|b\rangle \quad (C_a < C_b)$$

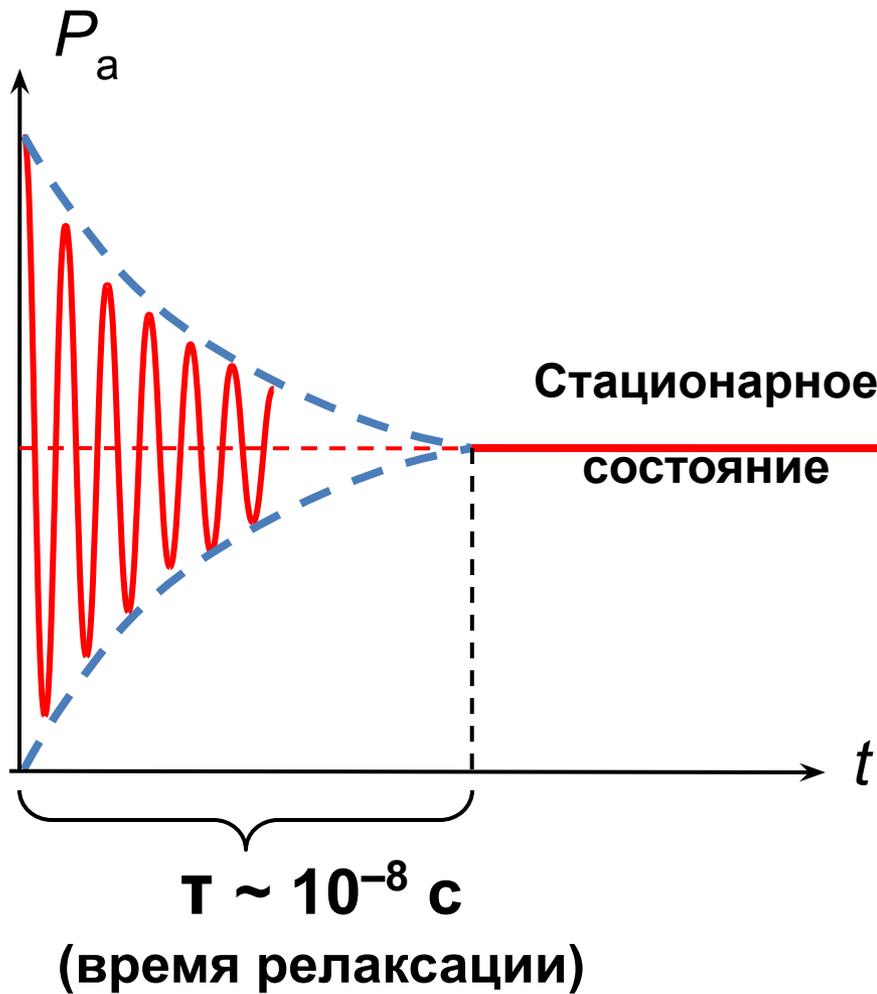
$$|b\rangle \quad (C_a = 0; C_b = 1)$$

Радиационное трение

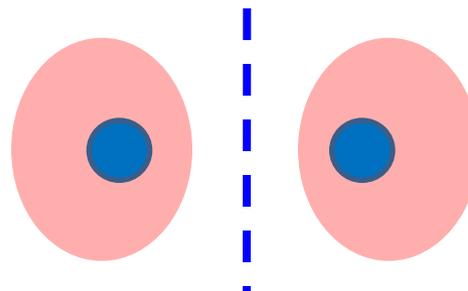


Из любого начального состояния система со временем переходит в стационарное состояние (за счет трения)

Стационарные состояния

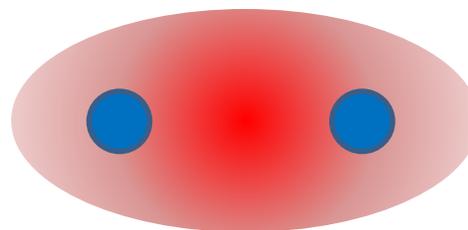


Узловая поверхность



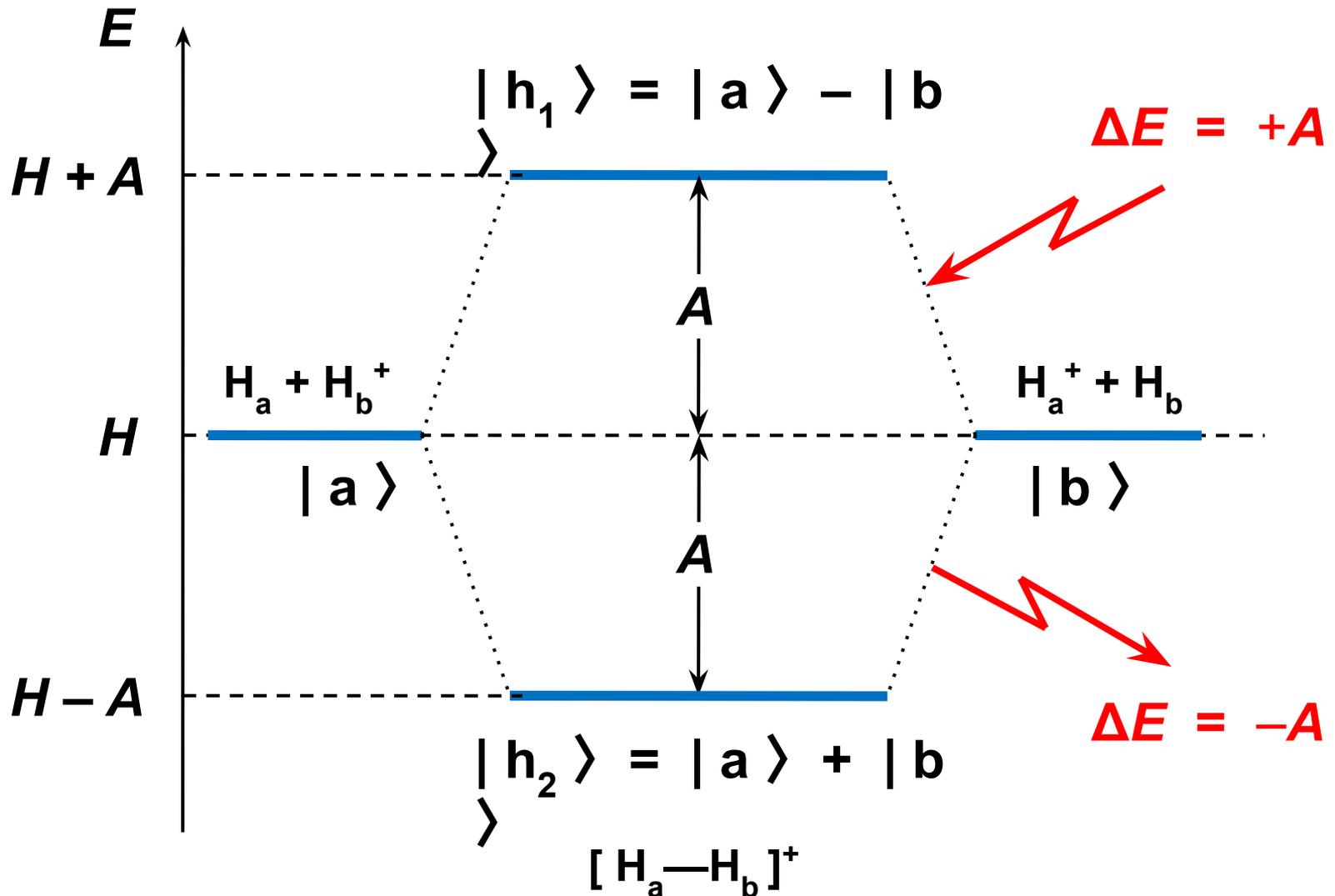
$$|h_1\rangle = |a\rangle - |b\rangle$$

$$|h_2\rangle = |a\rangle + |b\rangle$$

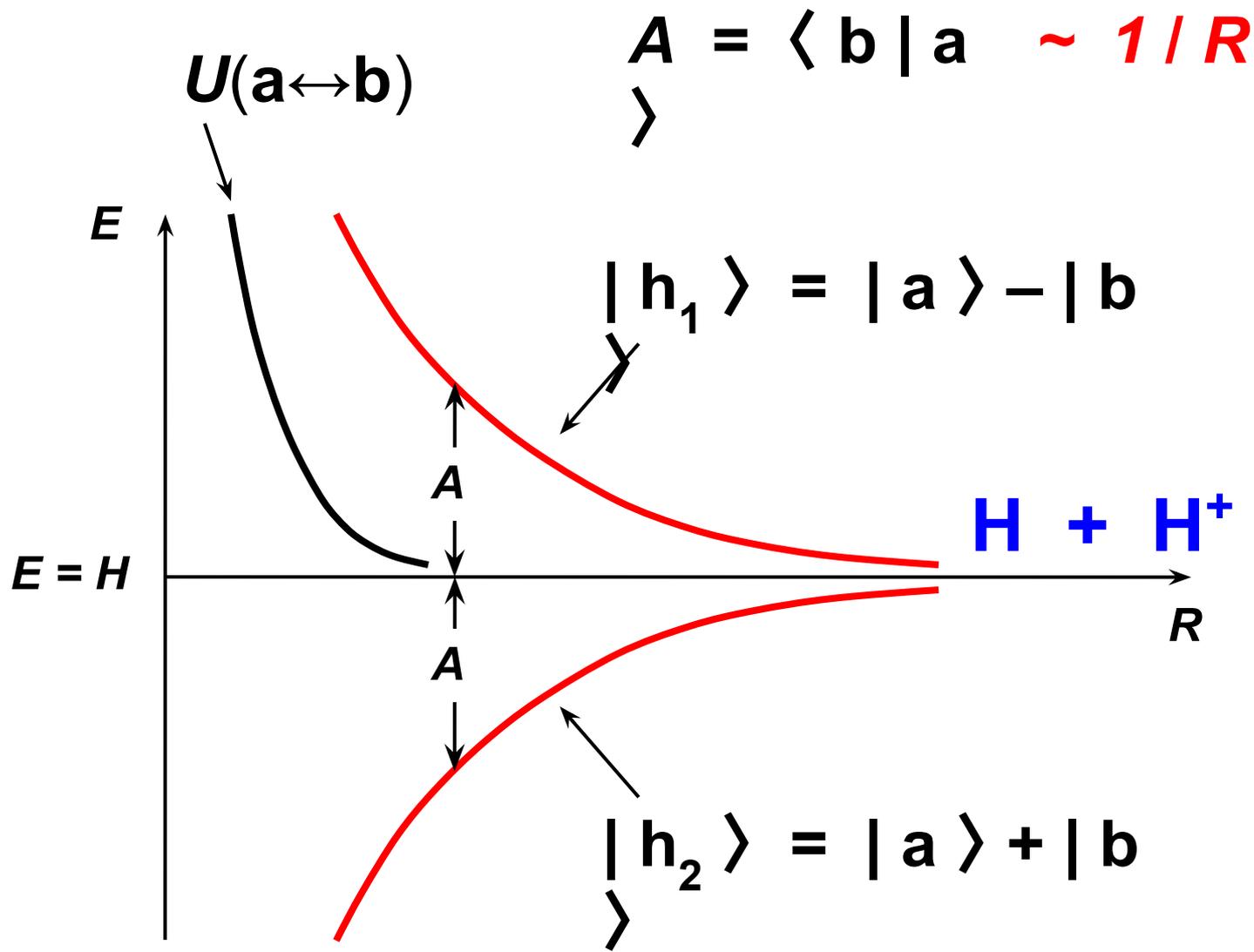


Нет узлов

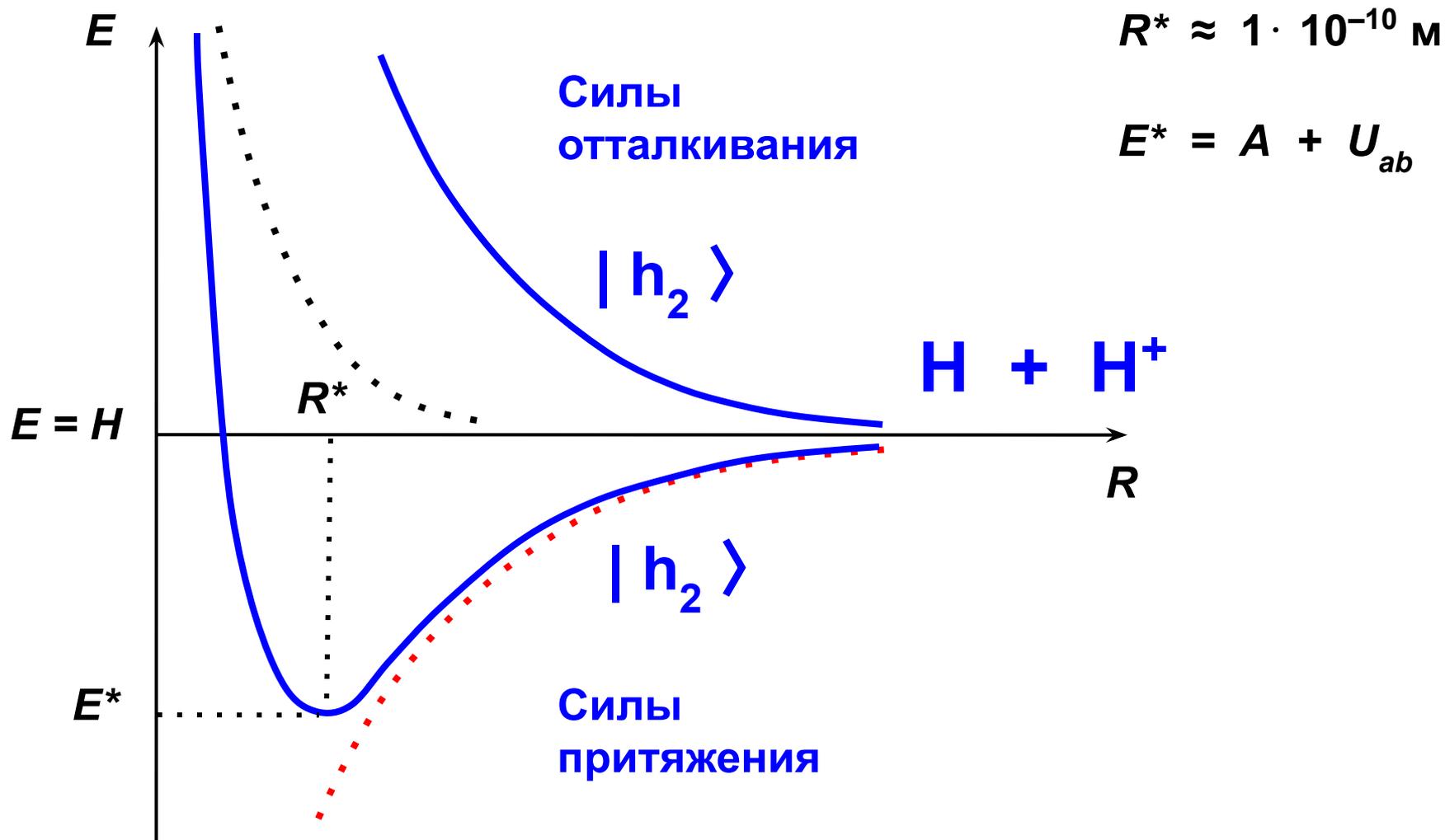
Корреляционная диаграмма



Влияние расстояния между ядрами



Влияние расстояния между ядрами



КМ-резонанс — механизм образования химических связей

При сближении атомов возникают колебания их электронных облаков, сопровождающиеся переходами электронов от одного ядра к другому

За счет радиационного трения, уносящего избыток энергии, колебания затухают и система приходит в стационарное состояние, в котором каждый электрон принадлежит сразу всем атомам молекулы

Для того, чтобы обратить процесс и разделить молекулу на отдельные атомы, излученную порцию энергии необходимо вернуть (за счет внешнего источника излучения)

Из-за влияния межъядерного расстояния (R) на потенциальную энергию взаимодействия ядер (U_{ab}) всякая химическая связь имеет:

- а) определенную ДЛИНУ (R^*)
 - б) определенную ПРОЧНОСТЬ (E^*)
-

Всякому **СВЯЗЫВАЮЩЕМУ** состоянию, где действуют силы притяжения (**конструктивная интерференция** атомных волновых функций)

$$|h\rangle = |a\rangle + |b\rangle$$

соответствует **РАЗРЫХЛЯЮЩЕЕ** состояние, где действуют силы отталкивания (**деструктивная интерференция** атомных волновых функций)

$$|h\rangle^* = |a\rangle - |b\rangle$$

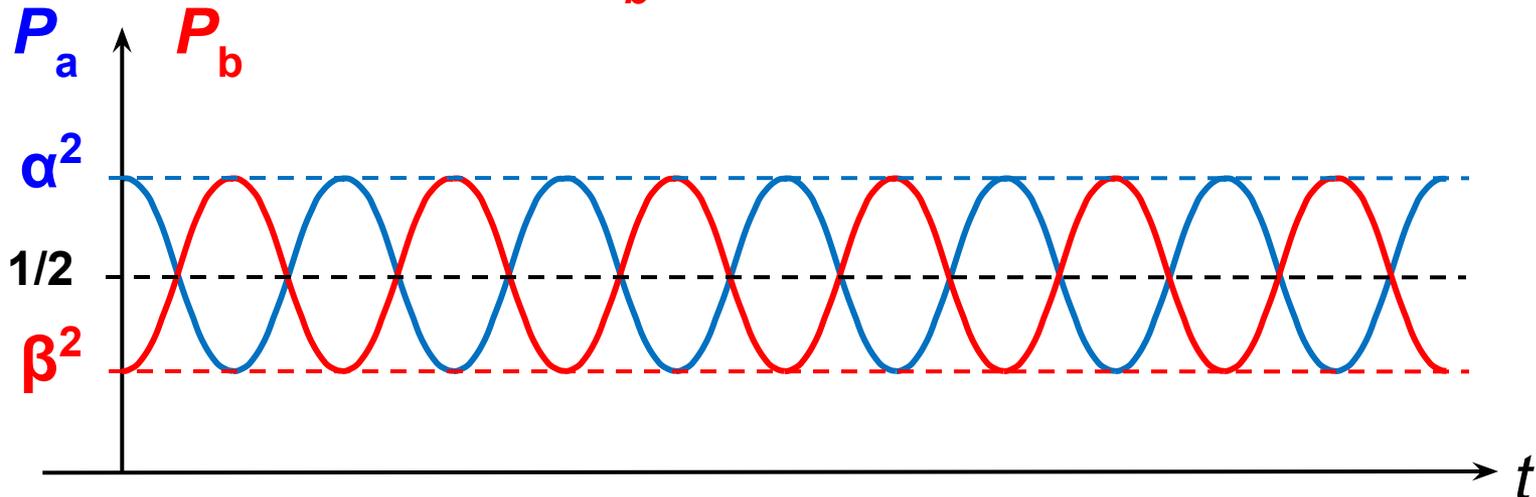
Общий случай

При $t = 0$

$$\begin{cases} C_a = \alpha = D_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + D_2 \cdot e^{i\omega_2 t} \\ C_b = \beta = -D_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + D_2 \cdot e^{i\omega_2 t} \end{cases}$$

$$P_a = \beta^2 + (\alpha^2 - \beta^2) \cos^2 [(A/\square)t]$$

$$P_b = \beta^2 + (\alpha^2 - \beta^2) \sin^2 [(A/\square)t]$$



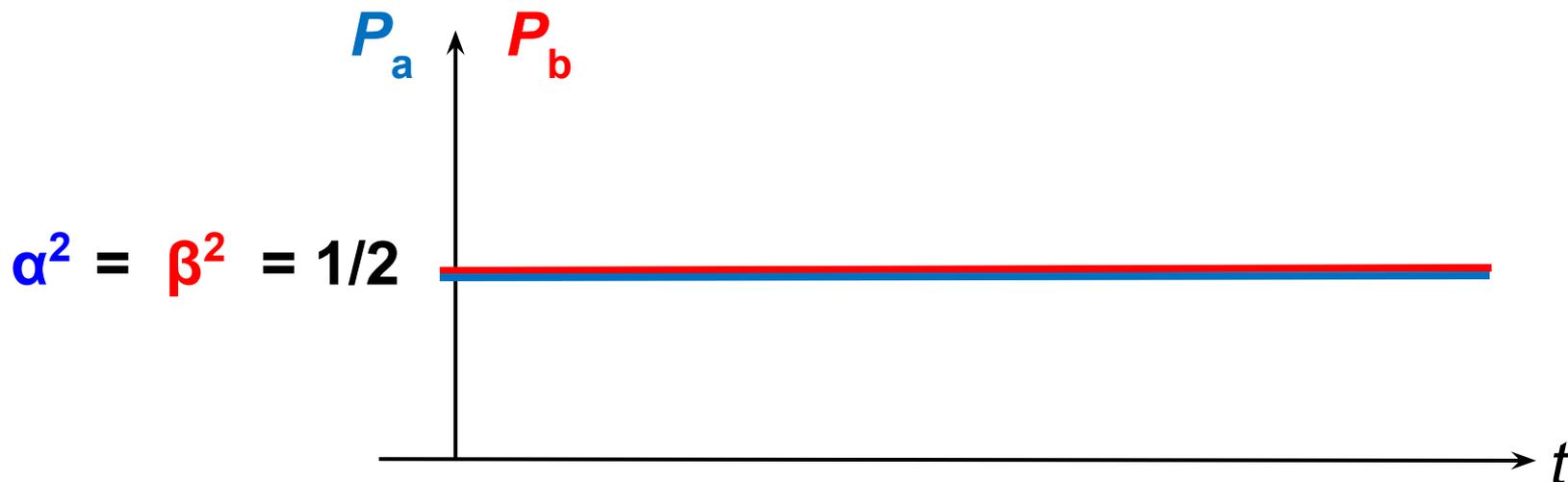
Начальное состояние — стационарное

При $t = 0$

$$\begin{cases} C_a = 1/\sqrt{2} = D_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + D_2 \cdot e^{i\omega_2 t} \\ C_b = 1/\sqrt{2} = -D_1 \cdot e^{i\omega_1 t} + D_2 \cdot e^{i\omega_2 t} \end{cases}$$

$$P_a = \beta^2 + (\alpha^2 - \beta^2) \cos^2 [(A/\hbar)t] = \beta^2 = 1/2$$

$$P_b = \beta^2 + (\alpha^2 - \beta^2) \sin^2 [(A/\hbar)t] = \beta^2 = 1/2$$



Несимметричные молекулы



$$H_{aa} \neq H_{bb}$$

$$|H_{ab}| = |H_{ba}| = -A$$

Собственные числа являются корнями характеристического уравнения:

$$(H_{aa} - E) \cdot (H_{bb} - E) - H_{ab} \cdot H_{ba} = 0$$

которое после преобразования приобретает вид:

$$E^2 - (H_{aa} + H_{bb}) \cdot E + (H_{aa} \cdot H_{bb} - H_{ab} \cdot H_{ba}) = 0$$

$$E_{1,2} = \frac{(H_{aa} + H_{bb}) \pm \sqrt{(H_{aa} + H_{bb})^2 - 4(H_{aa}H_{bb} - H_{ab}H_{ba})}}{2}$$

$$E_{1,2} = \frac{(H_{aa} + H_{bb}) \pm \sqrt{(H_{aa} - H_{bb})^2 + 4H_{ab}H_{ba}}}{2}$$

При малых x справедливо равенство

$$\sqrt{x^2 + \alpha} \approx x + \alpha/2x$$

В нашем случае: $x = (H_{aa} - H_{bb})$ и $\alpha = 4H_{ab}H_{ba} = 4A^2$

$$\begin{aligned}
 E_1 &\cong (1/2)[(H_{aa} + H_{bb}) + (H_{aa} - H_{bb}) + 4H_{ab}H_{ba}/2(H_{aa} - H_{bb})] = \\
 &= (1/2)[2H_{aa} + 2A^2/(H_{aa} - H_{bb})] = H_{aa} + A^2/(H_{aa} - H_{bb})
 \end{aligned}$$

$$E_2 \cong H_{bb} - A^2/(H_{aa} - H_{bb})$$

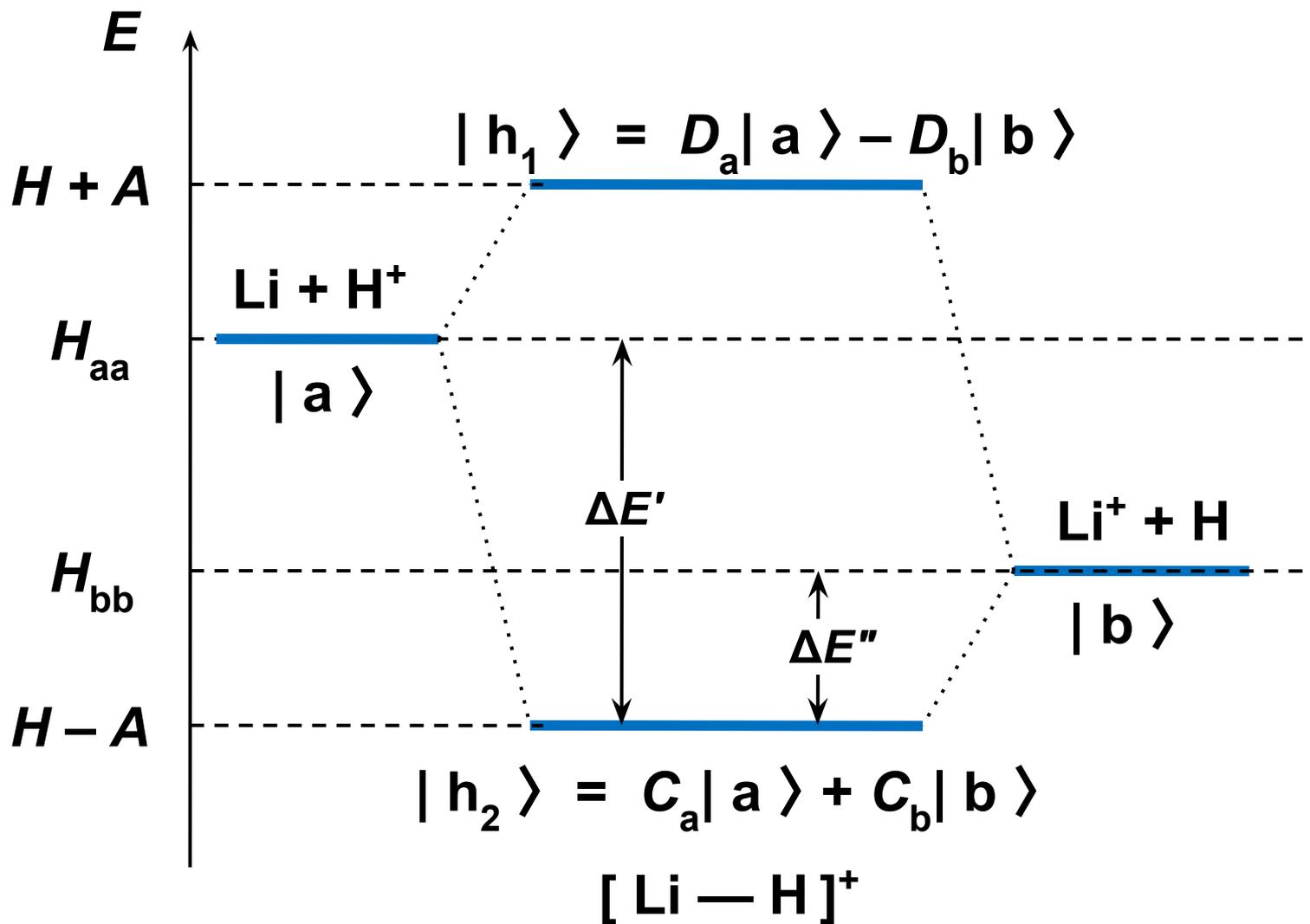
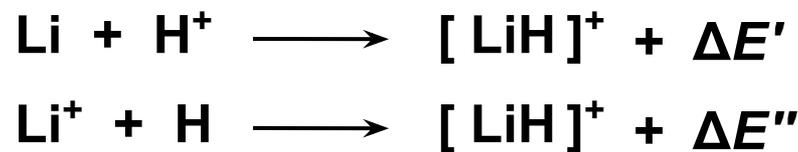
$$E_1 \approx H_{bb} + \frac{A^2}{H_{aa} - H_{bb}}$$

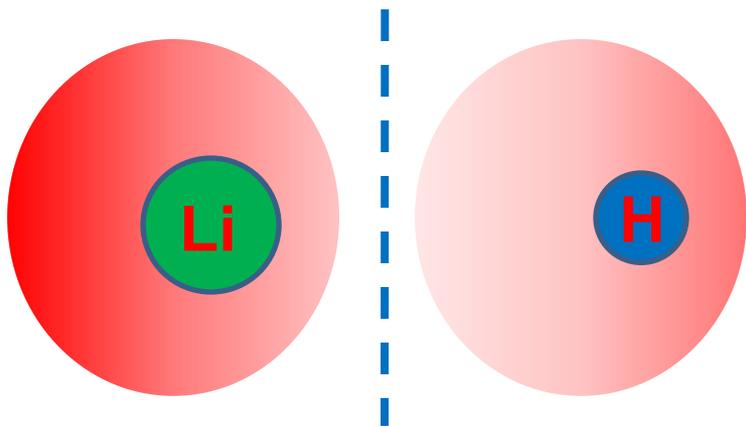
$$E_2 \approx H_{aa} - \frac{A^2}{H_{aa} - H_{bb}}$$

$$|h_1\rangle \sim \begin{pmatrix} H_{aa} - H_{bb} \\ A \end{pmatrix}$$

$$|h_2\rangle \sim \begin{pmatrix} -A \\ H_{aa} - H_{bb} \end{pmatrix}$$

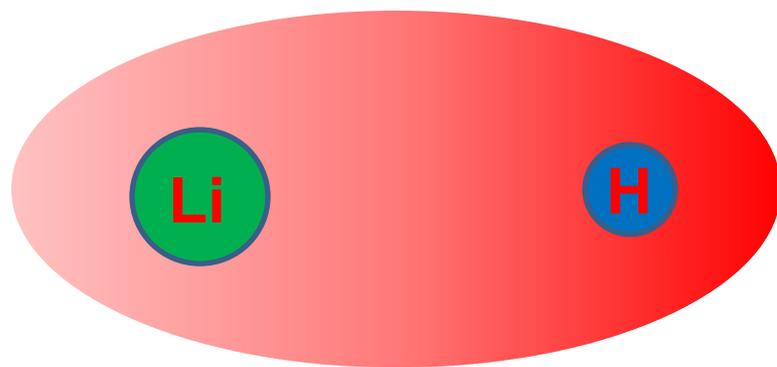
Энергетическая диаграмма





$$D_{\text{Li}} > D_{\text{H}}$$

$$|h_1\rangle = D_a|a\rangle - D_b|b\rangle$$



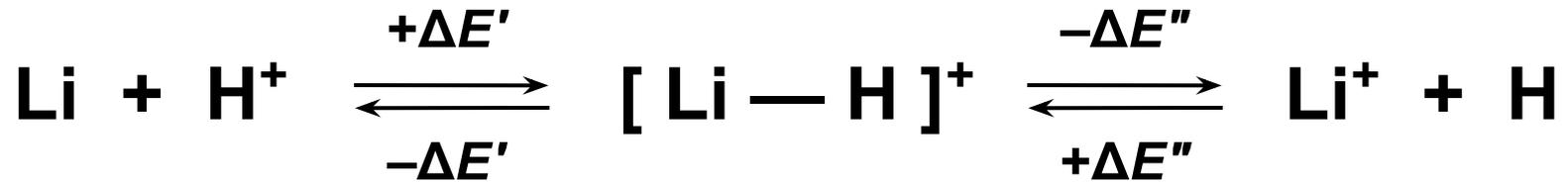
$$C_{\text{Li}} < C_{\text{H}}$$

$$|h_2\rangle = C_a|a\rangle + C_b|b\rangle$$



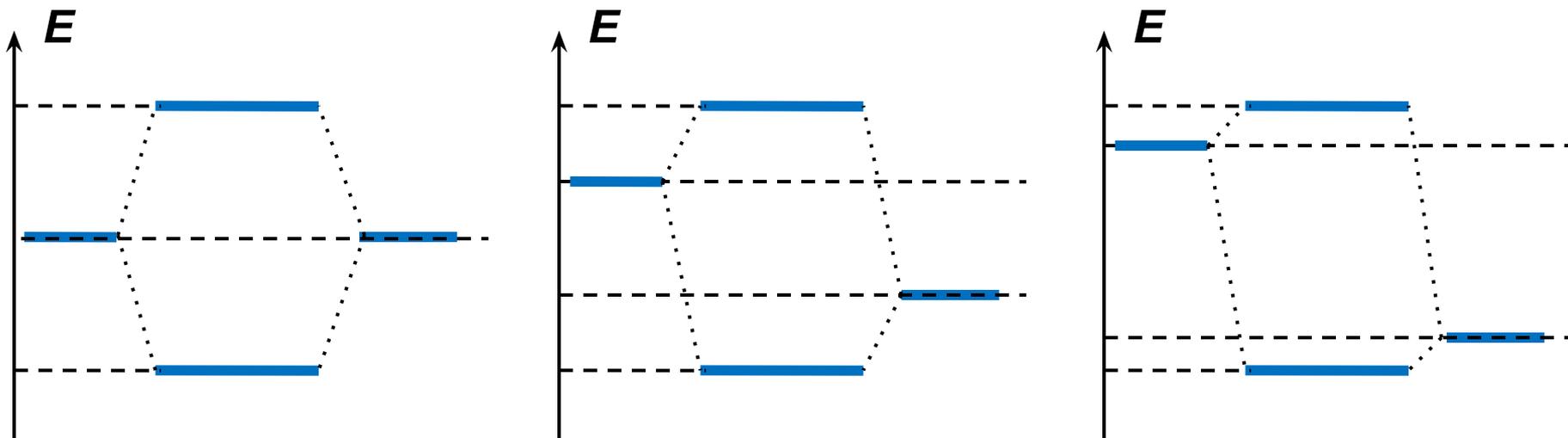
Большой
энергетический
эффект

Малый
энергетический
эффект



Легко протекающие процессы

Трудно протекающие процессы

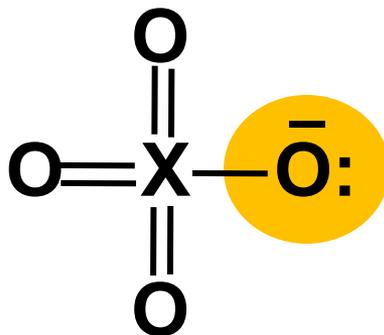
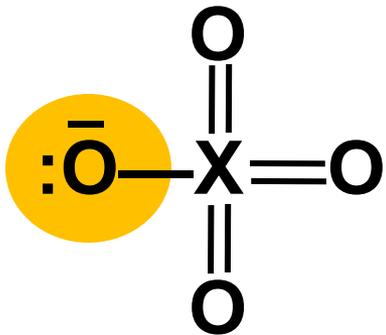
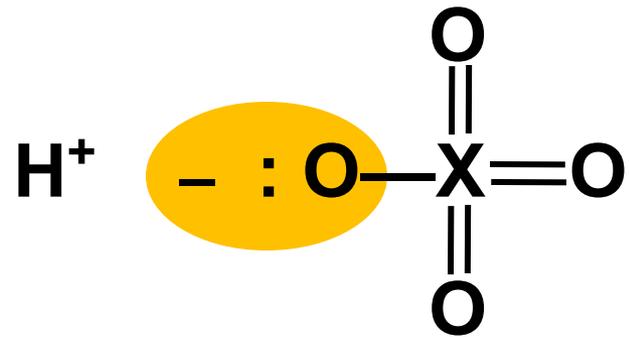
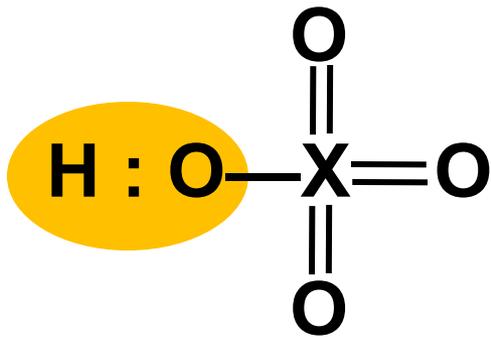


Прочность молекулы уменьшается

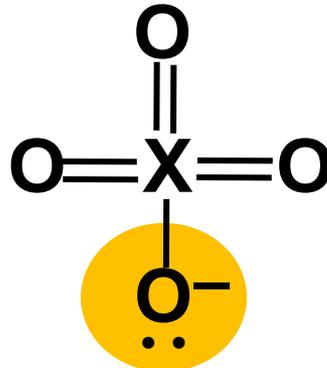
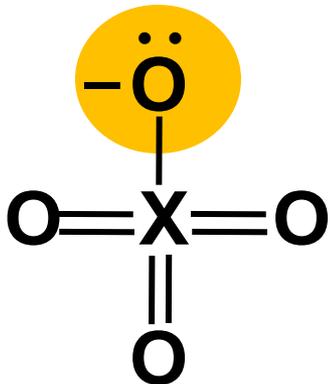


Самые прочные химические связи — гомоатомные

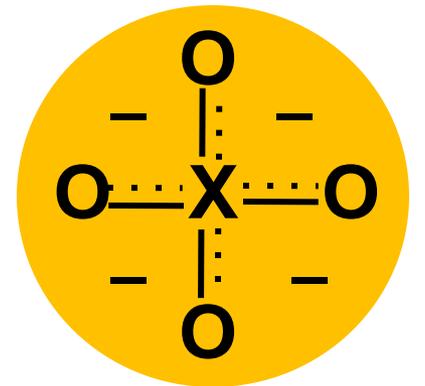
Атом X	K	Na	Li	H	Cl	Br	I
$\Delta E,$ кДж/моль	180	197	234	432	427	362	295



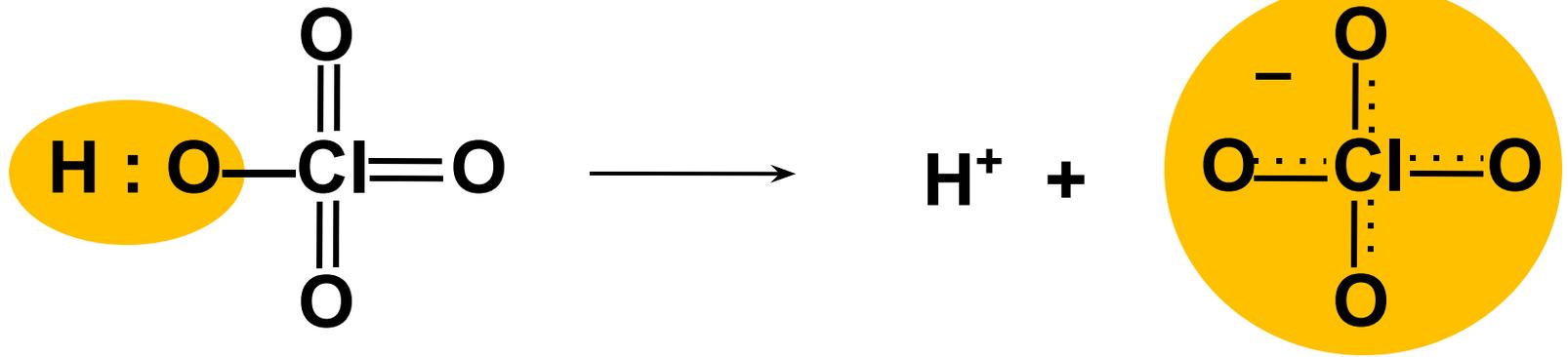
Резонансные
формы



Устойчивое
(стационарное)
состояние

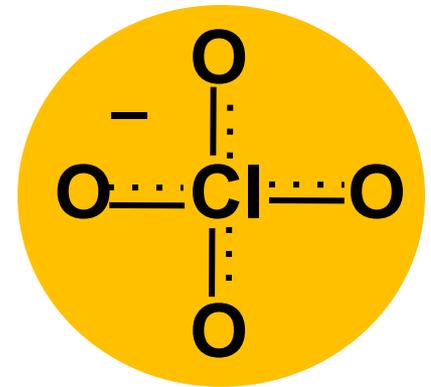
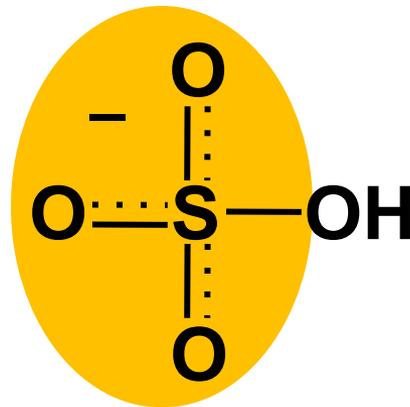
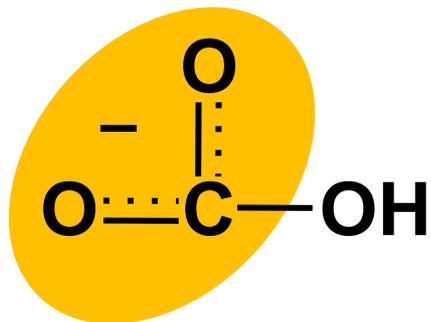


Мезомерная
форма
(резонансный
гибрид)

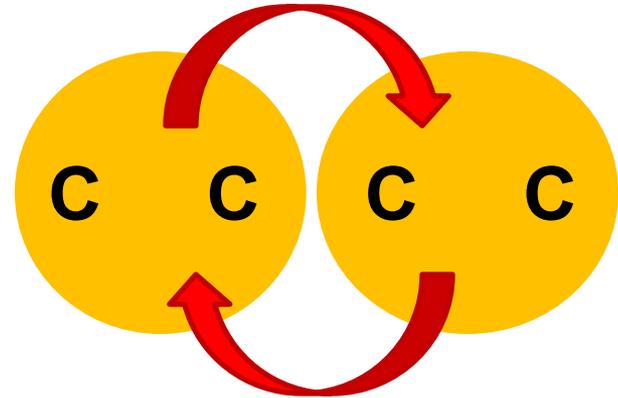
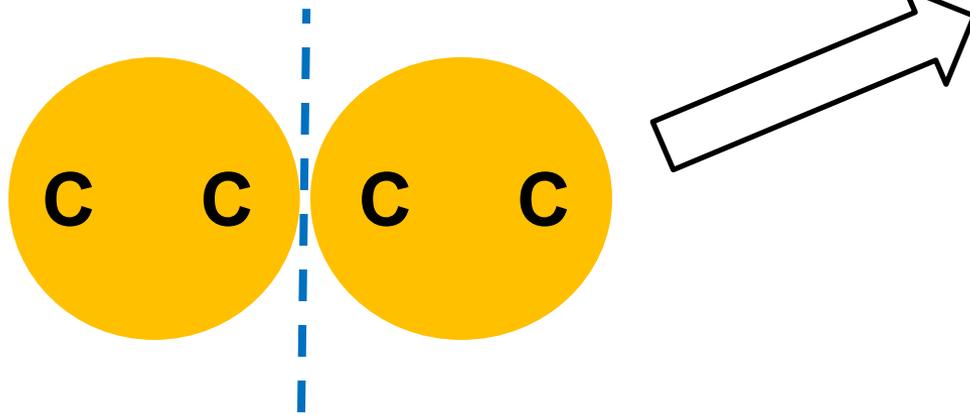


Диссоциация — энергетически выгодный процесс

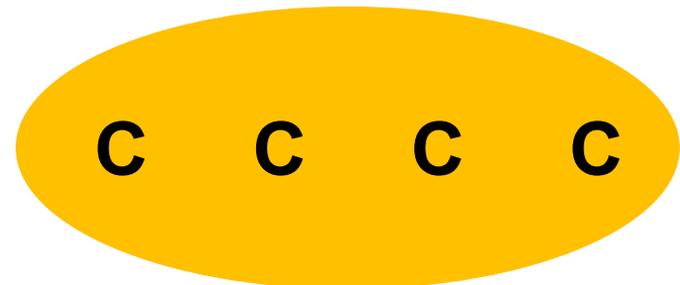
(энергия электронов понижается с увеличением объема доступного им пространства)



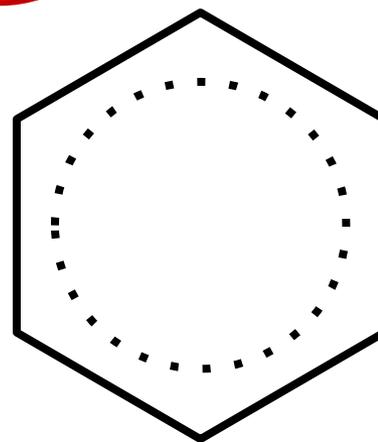
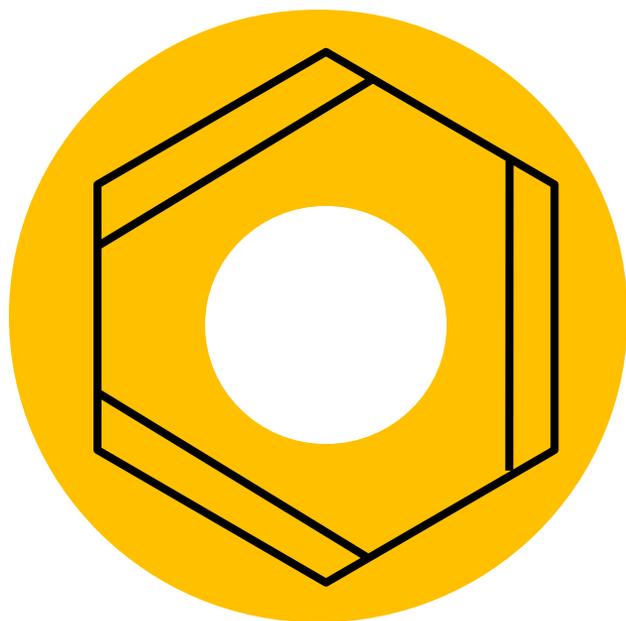
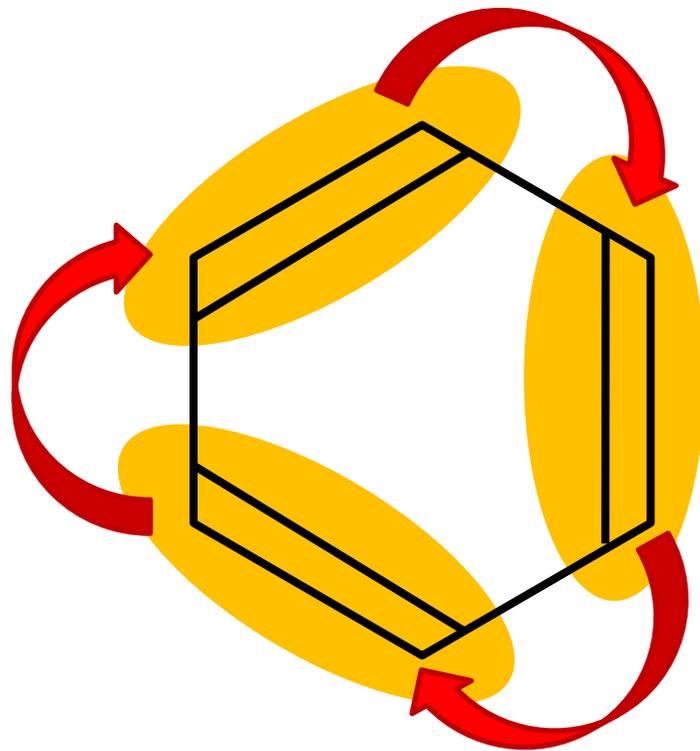
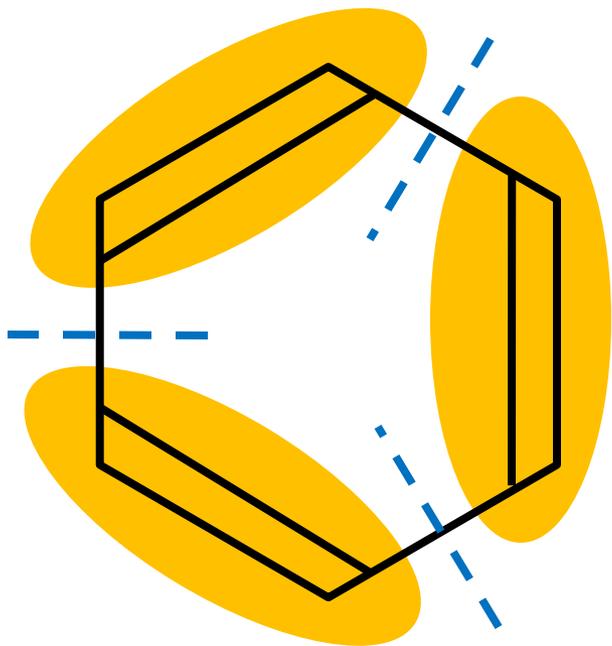
Эффекты сопряжения



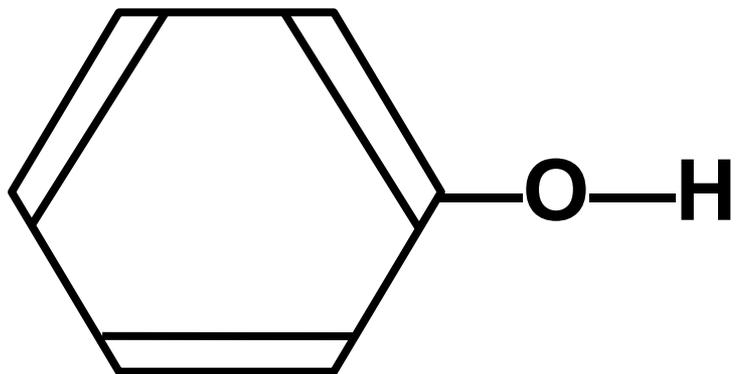
Неклассическая формула



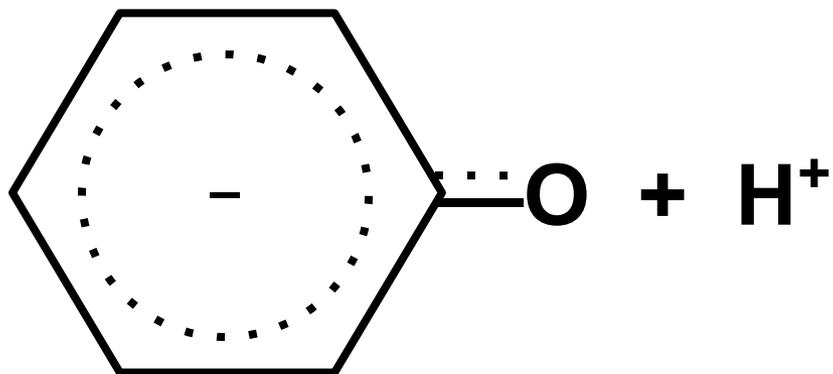
π-π-сопряжение



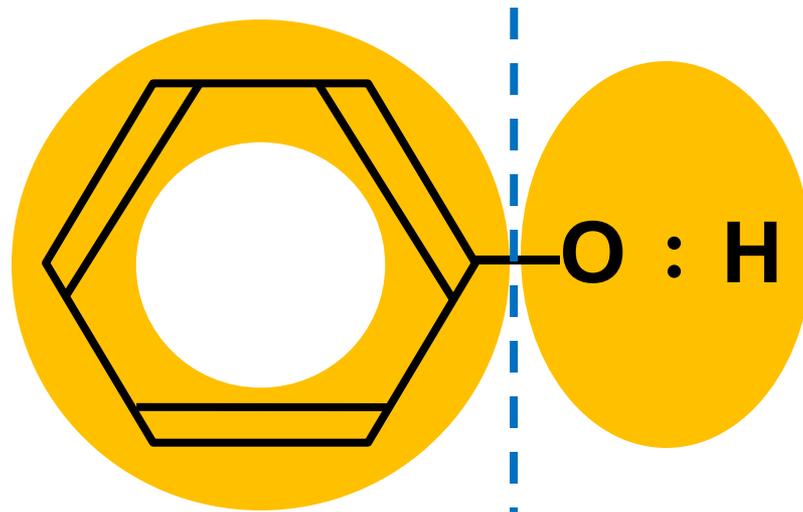
**Неклассическая
формула**



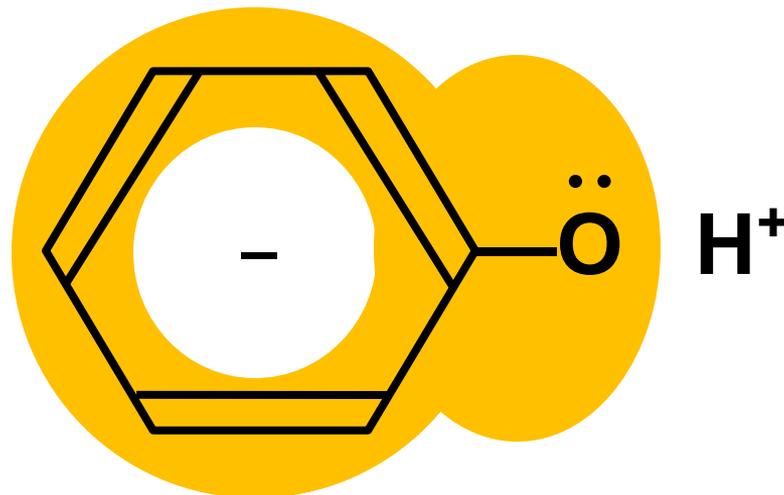
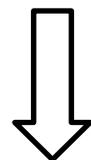
Диссоциация по
кислотному типу



Фенол — кислота



Резонанс



***n*-π-сопряжение**

Выводы

- 1. Молекула, предоставленная сама себе, самопроизвольно приходит в стационарное состояние.**
- 2. При изменении условий стационарное состояние становится нестационарным и начинает эволюционировать.**
- 3. Механизмом эволюции является КМ-резонанс — быстрые колебания электронного облака, сопровождающиеся излучением излишка энергии в окружающую среду.**