

ЗАДАЧА ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

Туровцев В. В., Орлов Ю. Д., Каплунов И. А.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

Тверской государственный медицинский университет, Тверь, Россия

E-mail: turtsma@tversu.ru

Цель работы:

Ввести количественные меры для оценки структурных, энергетических, спектроскопических и термодинамических параметров нежестких многоатомных соединений

Задачи:

1. Получить решение одномерного торсионного уравнения Шрёдингера с произвольным периодическим потенциалом
2. Найти аналитическое выражения для плотности вероятности состояний
3. Ввести количественную меру локализации/делокализации состояний в потенциальных ямах

Классическое и квантовое описание молекулярного движения

Приближение разделения движений



Молекулярное движение $\Rightarrow$ **поступательное** + **вращательное** + **колебательное**
(+ электронное в квантовой механике)

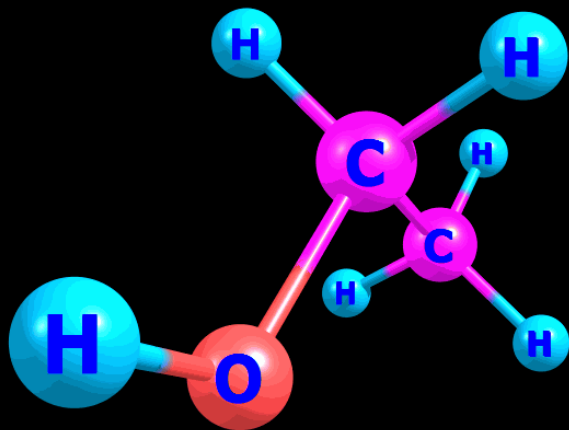
Классическая молекулярная механика
(*шарики на пружинках*)

Молекула — жесткая структура,
определяемая
энергией
стерической
модель
(*шаро-стержневая*)

Поступательное, вращательное и
колебательное движения учитываются
в рамках разных моделей (отдельно
движения большой амплитуды)

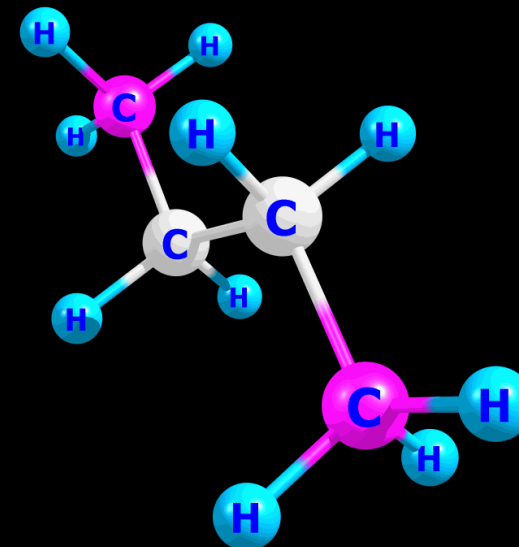
Движения большой амплитуды

Внутреннее вращение – движение, приводящее к изменению конформации молекулы



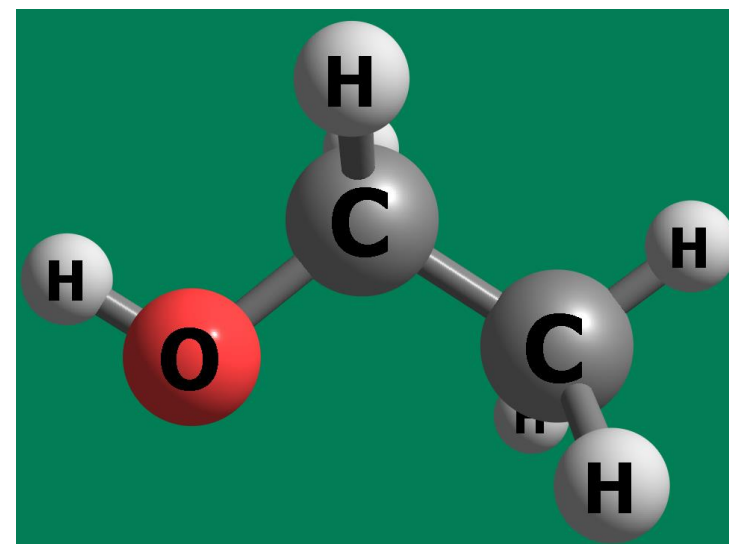
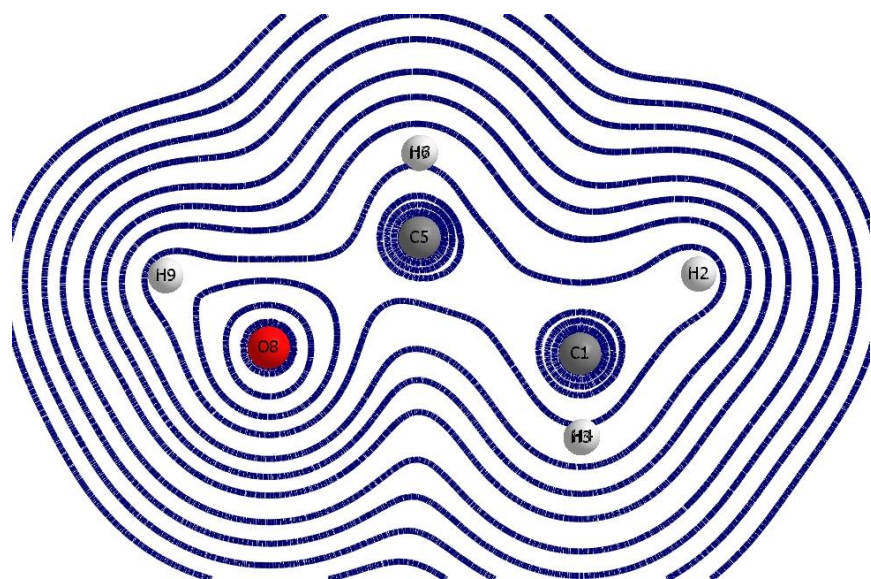
Этанол

n-Бутан



Квантовое описание молекулярного движения

- Молекула – совокупность ядер и электронов. (И больше ничего!)
- Приближение Борна-Оппенгеймера – ядра точечные частицы, находящиеся в минимумах Поверхности Потенциальной Энергии (ППЭ) (ядра, погруженные в электронную плотность)



- **Адиабатическое приближение** – ядра «размазаны» по потенциальным ямам на ППЭ (появляется ядерное движение)
- Движения ядер описывается **амплитудой вероятности** и **функцией распределения плотности вероятности**

Торсионное уравнение Шрёдингера

$$\left[-\frac{\partial}{\partial \varphi} F(\varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi} + V(\varphi) \right] \psi(\varphi) = E \psi(\varphi)$$

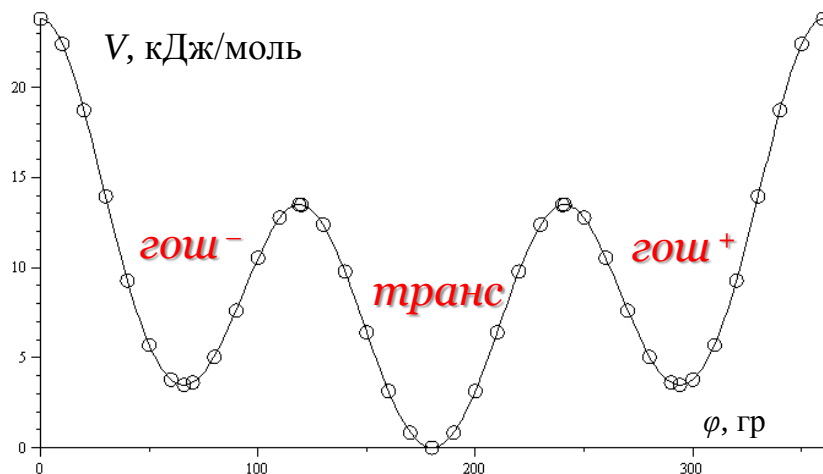
амплитуда вероятности в
базисе плоских волн

$$\psi(\varphi) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} C_k e^{ik\varphi}$$

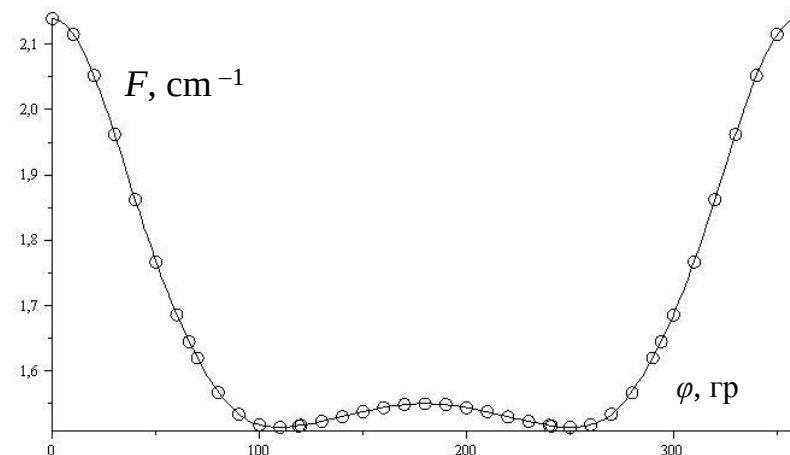
асимметричное решение
(наиболее общий вид)

$$F(\varphi) = F_0 + \sum_{m=1}^{\infty} F'_m \cos(m\varphi) + \sum_{m=1}^{\infty} F''_m \sin(m\varphi)$$

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} V'_m \cos(m\varphi) + \sum_{m=1}^{\infty} V''_m \sin(m\varphi)$$



потенциальная функция *n*-бутана
(адиабатический потенциал)



структурная функция *n*-бутана

Туровцев В.В., Туровцев Р.В., Орлов М.Ю, [ТорсЭнМол](#) // Свидетельство № 2011613791, от 16.05.2011

Туровцев В. В. , Белоцерковский А. В., Орлов Ю. Д. // Оптика и спектроскопия, 2014, т. 117, № 5, с. 731

Получили решение – что это значит? (задача 1)

$$V(\varphi) = V_0 + \sum_{m=1}^{\infty} V'_m \cos(m\varphi) + \sum_{m=1}^{\infty} V''_m \sin(m\varphi)$$

$$F(\varphi) = F_0 + \sum_{m=1}^{\infty} F'_m \cos(m\varphi) + \sum_{m=1}^{\infty} F''_m \sin(m\varphi)$$

комплекснозначный элемент матрицы гамильтониана в аналитическом виде

$$H_{k,k'} = \begin{cases} k^2 & , \text{ при } k = k' \\ (q_m + kk' f_m) \delta_{|k-k'|,m} + i(q''_m + kk' f''_m) (\delta_{k'-k,m} - \delta_{k-k',m}) & , \text{ при } |k-k'| = m \end{cases}$$

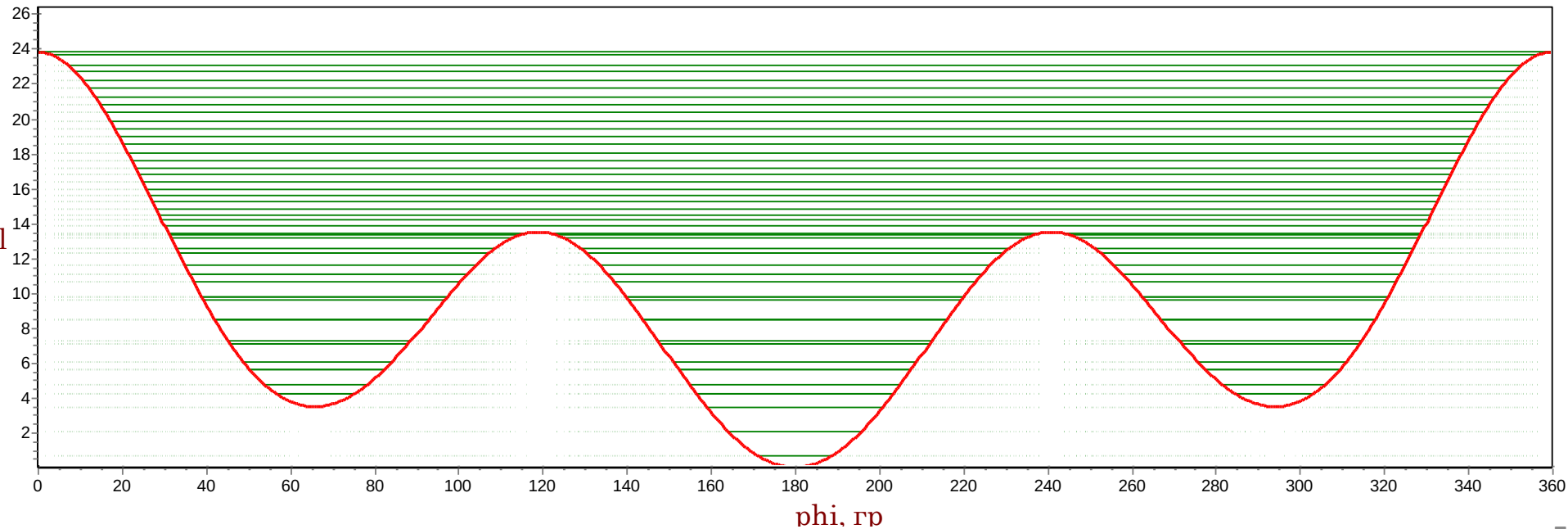
Решение – амплитуда вероятности и энергии колебательных состояний *n*-бутана



$E_{\text{бутан}}^{(n)}$

$V, \text{ kJ/mol}$

Уровни энергии вплоть до состояния 52

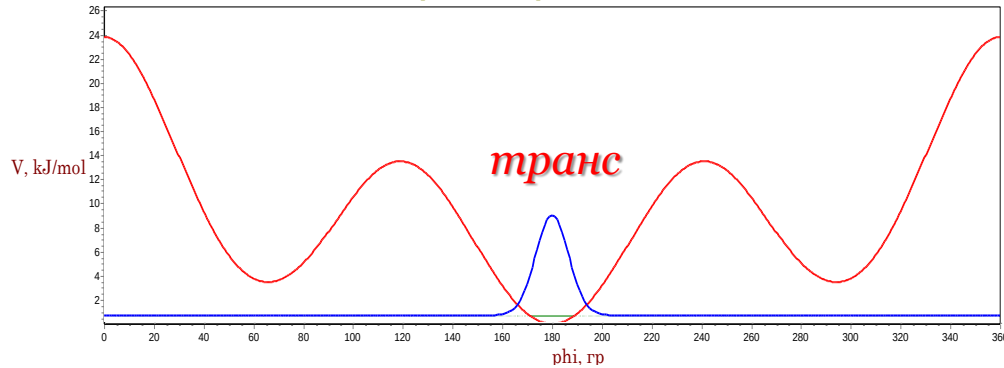


$$\psi^{(n)}(\varphi) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} C_k^{(n)} e^{ik\varphi}$$

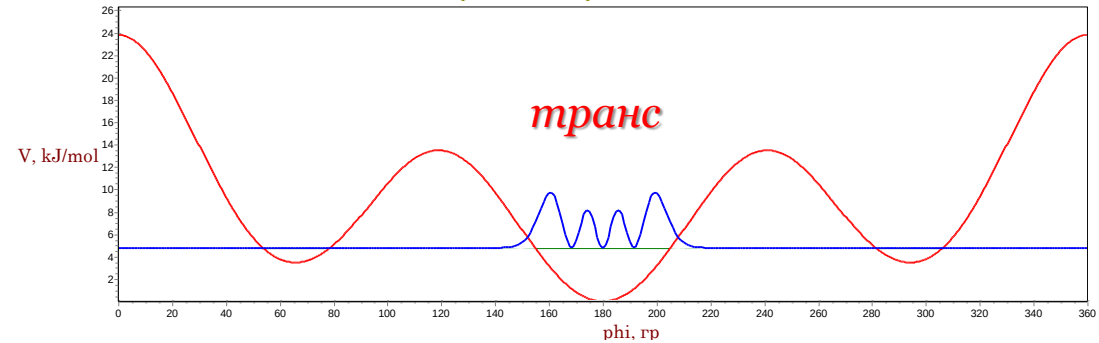
Амплитуда вероятности ψ -> плотность вероятности ρ (задача 2)

$$\psi^{(n)}(\varphi) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} C_k^{(n)} e^{ik\varphi} \Rightarrow \psi^{(n)}(\varphi) = \sum_m (a_m + ib_m) e^{im\varphi} \Rightarrow \rho^{(n)}(\varphi) = \frac{\sum_l \sum_m [(a_l a_m + b_l b_m) \cos((m-l)\varphi) - (a_l b_m - b_l a_m) \sin((m-l)\varphi)]}{2\pi \sum_m (a_m^2 + b_m^2)}$$

Плотность вероятности и энергия для состояния 0

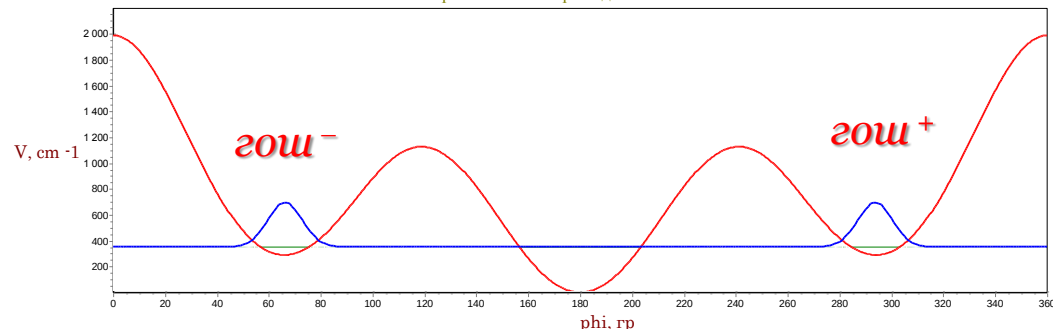


Плотность вероятности и энергия для состояния 5

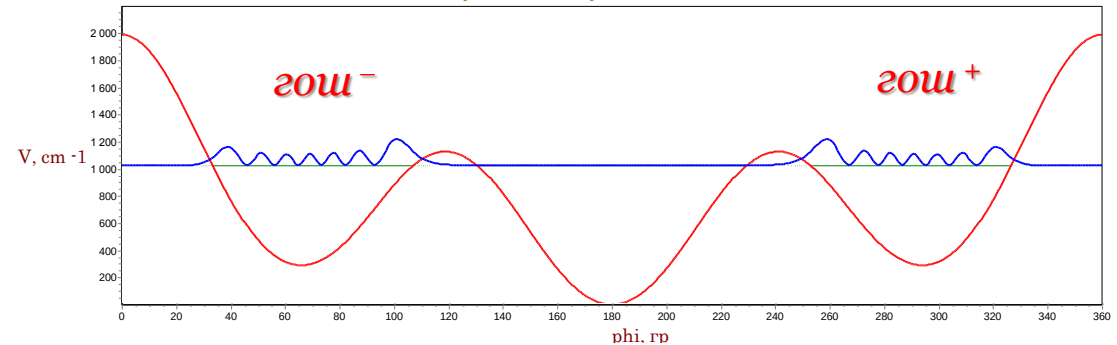


плотности вероятности и
энергии состояний н-бутана

Плотность вероятности и энергия для состояния 3



Плотность вероятности и энергия для состояния 22



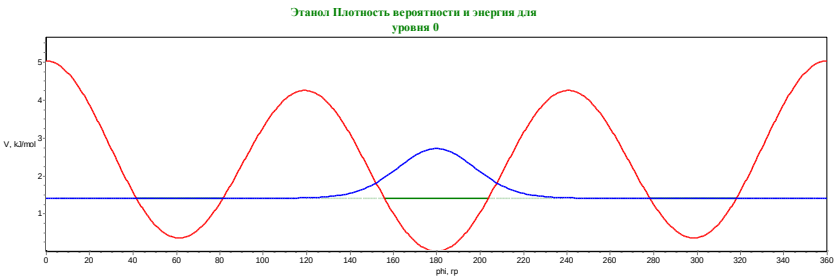
Вероятность нахождения состояния в потенциальной яме **p**



мера локализации состояния (задача 3)

Таблица 1. Веса состояний **n**-бутана

Основное состояние этанола

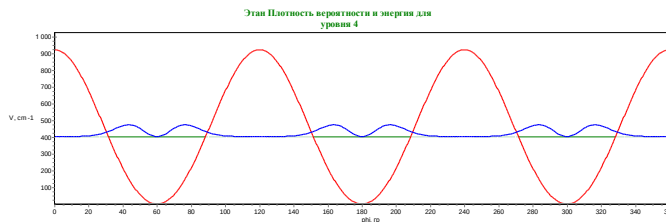
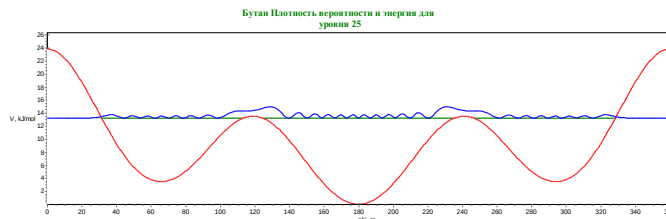
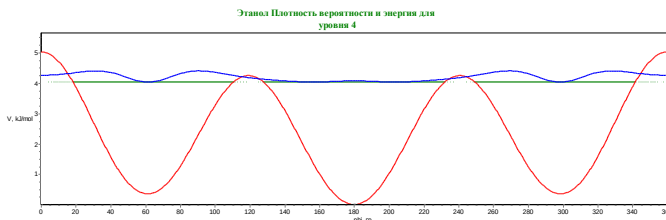


Вес состояния в потенциальной яме с границами от φ_i до φ_j

$$p^{(n)} = \int_{\varphi_{i,\max}}^{\varphi_{j,\max}} \rho^{(n)}(\varphi) d\varphi$$
$$p^{(n)}(\varphi) = \left[\frac{\sum_l \sum_m (a_l c_m + b_l d_m) (\sin[(m-l)\varphi_{j,\max}] - \sin[(m-l)\varphi_{i,\max}])}{2\pi(m-l) \sum_m (a_m^2 + b_m^2)} + \frac{\sum_l \sum_m (a_l d_m - b_l c_m) (\cos[(m-l)\varphi_{j,\max}] - \cos[(m-l)\varphi_{i,\max}])}{2\pi(m-l) \sum_m (a_m^2 + b_m^2)} \right] (1 - \delta_{l,m}) + \sum_l \sum_m \frac{\varphi_{j,\max} - \varphi_{i,\max}}{2\pi} \delta_{l,m}$$

<i>n</i>	<i>E_n</i> , см ⁻¹	Вес, гош ⁻	Вес, транс	Вес, гош ⁺	<i>n</i>	<i>E_n</i> , см ⁻¹	Вес, гош ⁻	Вес, транс	Вес, гош ⁺
0	59,1	0	1	0	16	820,6	0,5	0	0,5
1	176,1	0	1	0	17	820,6	0,5	0	0,5
2	290	0	1	0	18	892,5	0	1	0
3	351,9	0,5	0	0,5	19	927,4	0,5	0	0,5
4	351,9	0,5	0	0,5	20	927,4	0,5	0	0,5
5	400,6	0	1	0	21	974,9	0,001	0,999	0,001
6	473,4	0,5	0	0,5	22	1026,8	0,495	0,01	0,495
7	473,4	0,5	0	0,5	23	1026,9	0,498	0,004	0,498
8	507,5	0	1	0	24	1049,2	0,009	0,981	0,009
9	592,6	0,5	0	0,5	25	1104,7	0,225	0,551	0,225
10	592,6	0,5	0	0,5	26	1113,7	0,458	0,083	0,458
11	610,6	0	1	0	27	1123,9	0,288	0,425	0,288
12	708,6	0,5	0	0,5	28	1162,9	0,19	0,619	0,19
13	708,6	0,5	0	0,5	29	1188,1	0,348	0,305	0,348
14	709,5	0	1	0	30	1211,1	0,333	0,333	0,333
15	803,7	0	1	0					

Вероятность нахождения состояния в потенциальной яме

 p_i - мера локализации состоянияТаблица 2. Веса состояний *n*-бутанаЭнергетические состояния в *n*-бутане и этанолеВращение CH₃-C₃H₇Вращение C₂H₅-C₂H₅Вращение C₂H₅-OH

$$E_{\text{сред, яма } i} = \sum_n p_i p^{(n)} E^{(n)}$$

$$E_{\text{сред}} = \frac{1}{\sigma} \sum_n p^{(n)} E^{(n)}$$

$$\frac{1}{\sigma} = p_i$$

$$E_{\text{сред}} = \frac{\sum_n E^{(n)} e^{-\frac{E^{(n)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E^{(n)}}{kT}}} = \sum_n p^{(n)} E^{(n)}$$

<i>n</i>	<i>E_n</i> , cm ⁻¹	Вес, гош ⁻	Вес, транс	Вес, гош ⁺	<i>n</i>	<i>E_n</i> , cm ⁻¹	Вес, гош ⁻	Вес, транс	Вес, гош ⁺
0	59,1	0	1	0	16	820,6	0,5	0	0,5
1	176,1	0	1	0	17	820,6	0,5	0	0,5
2	290	0	1	0	18	892,5	0	1	0
3	351,9	0,5	0	0,5	19	927,4	0,5	0	0,5
4	351,9	0,5	0	0,5	20	927,4	0,5	0	0,5
5	400,6	0	1	0	21	974,9	0,001	0,999	0,001
6	473,4	0,5	0	0,5	22	1026,8	0,495	0,01	0,495
7	473,4	0,5	0	0,5	23	1026,9	0,498	0,004	0,498
8	507,5	0	1	0	24	1049,2	0,009	0,981	0,009
9	592,6	0,5	0	0,5	25	1104,7	0,225	0,551	0,225
10	592,6	0,5	0	0,5	26	1113,7	0,458	0,083	0,458
11	610,6	0	1	0	27	1123,9	0,288	0,425	0,288
12	708,6	0,5	0	0,5	28	1162,9	0,19	0,619	0,19
13	708,6	0,5	0	0,5	29	1188,1	0,348	0,305	0,348
14	709,5	0	1	0	30	1211,1	0,333	0,333	0,333
15	803,7	0	1	0					

Расчет вклада внутреннего вращения в термодинамические свойства веществ

Таблица 3. Вклад внутреннего вращения в термодинамические свойства конформеров этанола

T, K	H, kJ/mol			S, J/(mol*K)			G, kJ/mol		
	без веса	транс с учетом	гош с учетом	без веса	транс с учетом	гош с учетом	без веса	транс с учетом	гош с учетом
298.15	1,8	1,3	1,3	16,2	8,2	7,9	-3,0	-1,1	-1,1
300	1,8	1,3	1,3	16,2	8,2	8,0	-3,1	-1,2	-1,1
400	2,4	1,8	1,8	18,0	9,7	9,5	-4,8	-2,1	-2,0
500	3,0	2,3	2,3	19,2	10,9	10,6	-6,7	-3,1	-3,0
600	3,5	2,8	2,8	20,2	11,7	11,5	-8,6	-4,2	-4,1
700	4,0	3,3	3,3	20,9	12,5	12,2	-10,7	-5,4	-5,3
800	4,4	3,7	3,7	21,6	13,1	12,8	-12,8	-6,7	-6,5
900	4,9	4,2	4,2	22,1	13,6	13,3	-15,0	-8,0	-7,8
1000	5,4	4,6	4,6	22,6	14,0	13,8	-17,2	-9,4	-9,2
1100	5,8	5,1	5,0	23,1	14,5	14,2	-19,5	-10,9	-10,6
1200	6,3	5,5	5,5	23,4	14,8	14,6	-21,8	-12,3	-12,1
1300	6,7	5,9	5,9	23,8	15,2	15,0	-24,2	-13,8	-13,5
1400	7,2	6,4	6,3	24,1	15,5	15,3	-26,6	-15,4	-15,0
1500	7,6	6,8	6,8	24,4	15,8	15,6	-29,0	-16,9	-16,6

Таблица 4. Веса состояний этанола

n	En, cm ⁻¹	Вес, гош ⁻	Вес, транс	Вес, гош ⁺
0	116,8	0,007	0,985	0,007
1	148,3	0,493	0,014	0,493
2	150,8	0,497	0,006	0,497
3	307,7	0,114	0,771	0,114
4	337,7	0,459	0,081	0,459
5	388,7	0,392	0,216	0,392

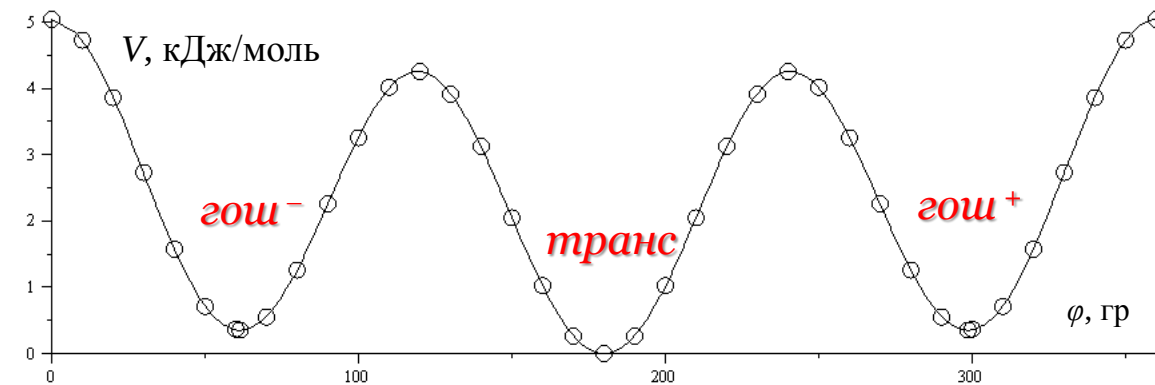
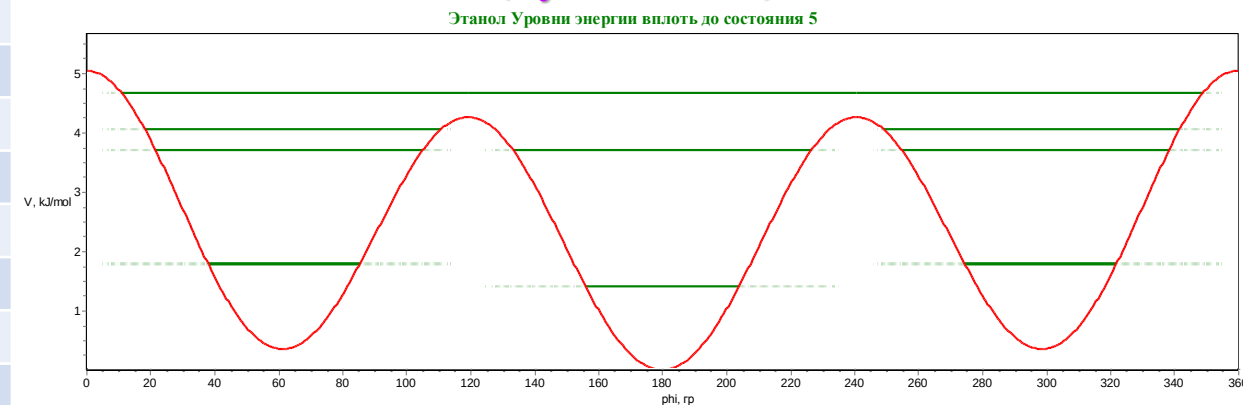


Рисунок. Энергетические состояния в этаноле (с учетом веса)



Расчет вклада внутреннего вращения в термодинамические свойства веществ

Таблица 5. Вклад внутреннего вращения в термодинамические свойства *n*-бутана

Т, К	<i>H</i> , kJ/mol			<i>S</i> , J/(mol*K)			<i>G</i> , kJ/mol		
	без веса	транс с учетом	гош с учетом	без веса	транс с учетом	гош с учетом	без веса	транс с учетом	гош с учетом
298.15	2,1	2,0	2,0	20,0	14,1	13,5	-3,8	-2,2	-2,1
300	2,1	2,0	2,0	20,0	14,1	13,6	-3,9	-2,2	-2,1
400	3,2	3,0	2,9	23,1	16,8	16,1	-6,1	-3,8	-3,6
500	4,2	3,9	3,7	25,5	18,9	18,0	-8,5	-5,5	-5,3
600	5,2	4,8	4,5	27,3	20,5	19,5	-11,1	-7,5	-7,2
700	6,1	5,6	5,3	28,6	21,7	20,7	-13,9	-9,6	-9,2
800	7,0	6,3	6,0	29,8	22,7	21,6	-16,9	-11,8	-11,3
900	7,7	7,0	6,7	30,7	23,5	22,5	-19,9	-14,2	-13,5
1000	8,5	7,6	7,3	31,5	24,2	23,1	-23,0	-16,5	-15,8
1100	9,2	8,2	8,0	32,1	24,7	23,7	-26,2	-19,0	-18,2
1200	9,8	8,8	8,6	32,7	25,3	24,3	-29,4	-21,5	-20,6
1300	10,5	9,4	9,1	33,2	25,7	24,7	-32,7	-24,0	-23,0
1400	11,1	9,9	9,7	33,7	26,1	25,2	-36,0	-26,6	-25,5
1500	11,7	10,5	10,3	34,1	26,5	25,5	-39,4	-29,3	-28,0

Рисунок. Энергетические состояния в *n*-бутане (без учета веса)

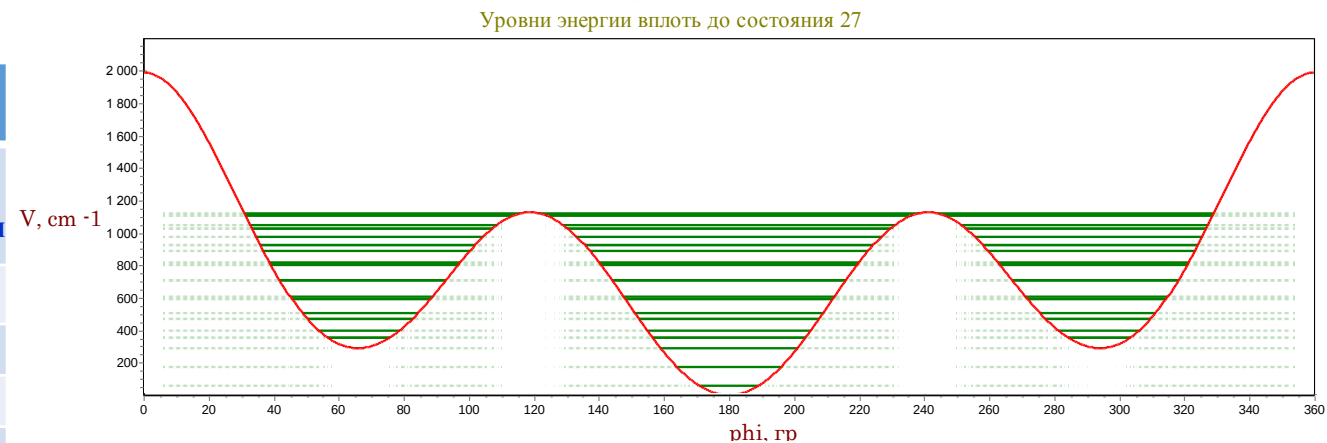


Рисунок. Энергетические состояния в *n*-бутане (с учетом веса)



ВЫВОДЫ:

1. *Найдено решение торсионного уравнения Шрёдингера с произвольным периодическим потенциалом в комплексной арифметике*
2. *Получены выражения для плотности вероятности состояния молекулы с внутренним вращением и вероятности нахождения системы в потенциальной яме*
3. *Предложена мера локализации состояний в потенциальных ямах*
4. *Дано обобщение вращательного числа симметрии на случай асимметричного вращения*

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

ЗАДАВАЙТЕ ВОПРОСЫ!