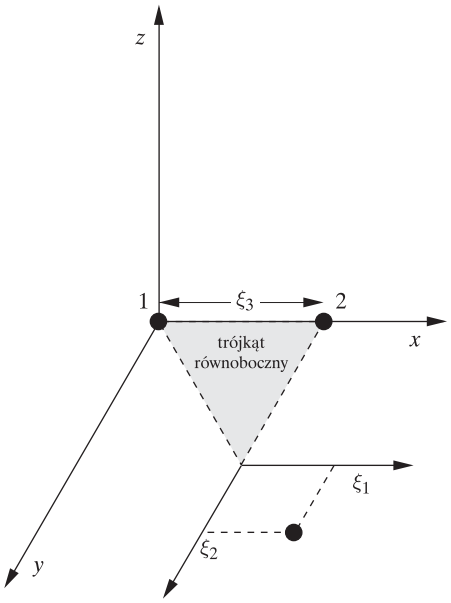
ROZDZIAŁ 14. SUPLEMENT 1

PRZYKŁAD PRZECIĘCIA STOŻKOWEGO: UKŁAD DH_2

Dogodny układ współrzędnych dla przecięcia stożkowego (PS)

Zainteresujmy się stanem podstawowym i pierwszym stanem wzbudzonym układu dwóch protonów, jednego jądra deuteru i trzech elektronów. Jedynym powodem, dla którego wprowadziłem tu deuter jest to, że reakcja $D+H_2 \rightarrow DH+H$ wygląda sensowniej niż $H+H_2 \rightarrow H_2+H$. Należy jednak dodać, że to ostatnie równanie też może odpowiadać realnej reakcji chemicznej i ma sens w kinetyce, podczas gdy w termodynamice (buchalterii chemicznej) oczywiście go nie ma[1]. Stany wyżej wzbudzone takiego układu mogłyby wyglądać bardzo ciekawie, ale my ograniczymy się do tego, że każdy atom dysponuje jednym orbitalem atomowym i to typu $1s$. Robimy tak dlatego, że chcemy uchwycić esencję dwóch najniższych energetycznie stanów. Stopni swobody mamy $n = 3N - 6 = 3$ i wprowadzamy układ 3 współrzędnych: atom a jest zawsze w początku układu współrzędnych, atom b ma współrzędne $(x_2, 0, 0)$, atom c ma współrzędne $(x_3, y_3, 0)$. Teraz zmieniamy układ współrzędnych na $\xi_1 = x_3 - \frac{x_2}{2}$, $\xi_2 = y_3 - \frac{\sqrt{3}}{2}x_2$, $\xi_3 = x_2$. Zmiana (rys. 1) sprowadza się do tego, że ξ_3 jest zawsze równe odległości ab, czyli $x_2 > 0$, a współrzędne x, y atomu c odczytujemy od specjalnego punktu na płaszczyźnie xy, a mianowicie *od wierzchołka trójkąta równobocznego* o boku x_2 $(= \xi_3)$.

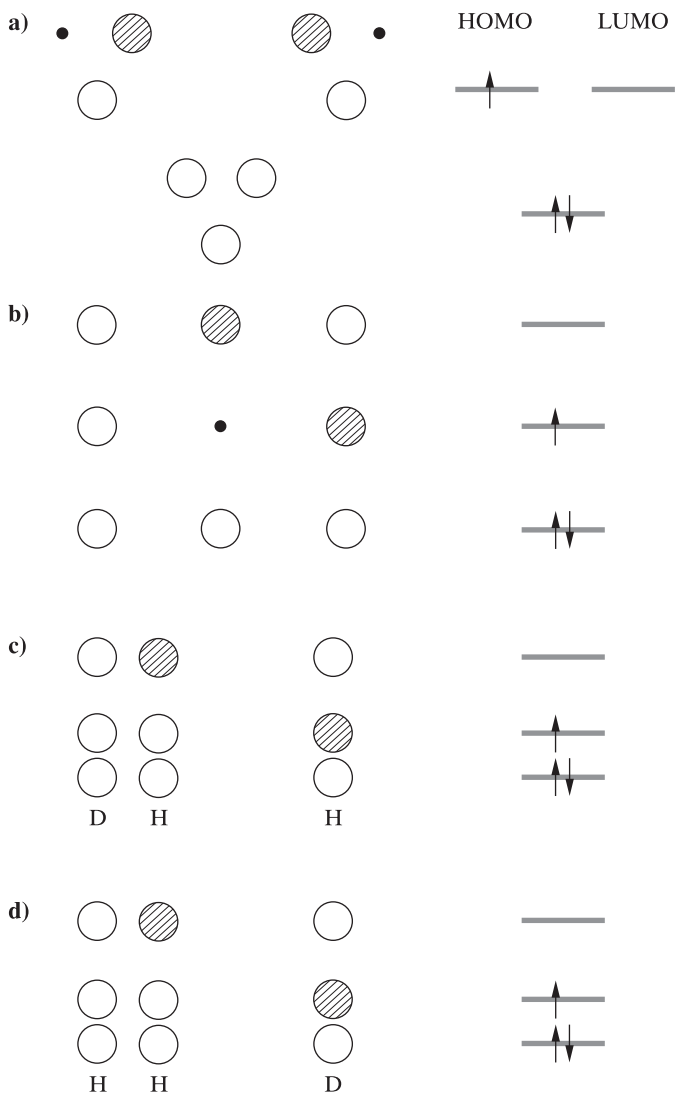


Rys. 1. Nowy układ współrzędnych ξ_1, ξ_2, ξ_3 dla układu trzech atomów wodoru. Układ ten jest dogodny do rozpatrzenia przecięcia stożkowego, bo współrzędne $\xi_1 = \xi_2 = 0$ oznaczają przecięcie stożkowe *niezależnie* od współrzędnej ξ_3. *Dwie hiperpowierzchnie przecinają się wzdłuż prostej* ξ_3. Jakiekolwiek wychylenie współrzędnych ξ_1, ξ_2 od wartości 0 powoduje *rozszczepienie* E_+ i E_-, liniowo zależne od ξ_1 i ξ_2 dla małych wartości tych współrzędnych (stożek)

[1] Hiperpowierzchnie energii potencjalnej dla ruchu jąder w obu przypadkach byłyby identyczne. Różnica byłaby tylko w stanach rotacyjno-oscylacyjnych z powodu różnych mas atomów wodoru i deuteru.

Przybliżona topografia hiperpowierzchni

Nowe współrzędne opisują wszystkie możliwe pozycje atomów a, b i c względem siebie. Jakie będą energie E_+ i E_-? Na to pytanie odpowiedzi mogą dostarczyć konkretne obliczenia, polegające na rozwiązaniu równania Schrödingera na siatce punktów w przestrzeni ξ_1, ξ_2, ξ_3 i na podaniu dla każdego takiego punktu energii najniższego stanu (E_+) i pierwszego stanu wzbudzonego (E_-). Można jednak „czystym rozumem" przewidzieć jakościowo, co można uzyskać z obliczeń dla niektórych z tych punktów. Przede wszystkim łatwiej się zorientujemy po wykonaniu przekrojów E_+ i E_- dla konkretnych wartości x_2. Możemy na przykład zacząć od $x_2 = 1,5$ j.at., to jest odległości zbliżonej do odległości równowagi dla molekuły wodoru w stanie podstawowym. Na rysunku 2 zostały zaznaczone takie punkty, w których możemy jakoś ocenić wartości energii.



Rys. 2. Orbitale molekularne (po lewej) i obsadzenie elektronami poziomów orbitalnych (po prawej) dla układu DH_2: a) trójkąt równoboczny; b) konfiguracja liniowa, atomy równoodległe; c) produkty; d) substraty

a) $\xi_1 = \xi_2 = 0$, $\xi_3 = \frac{3}{2}$
Konfiguracja trójkąta równobocznego (rys. 2a) o boku równym $\frac{3}{2}$ j.at. Schemat poziomów orbitalnych jest nad wyraz ciekawy[2]. Jest degeneracja poziomu HOMO i LUMO, w wyniku czego $E_+ = E_-$. Próba zmiany ξ_1 lub/i ξ_2 powoduje natychmiast rozszczepienie HOMO i LUMO, co prowadzi do zróżnicowania E_+ i E_-: energia E_+ się obniża, a energia E_- podwyższa. Natomiast ξ_3 możemy zmieniać bezkarnie: jeśli $\xi_1 = 0$ i $\xi_2 = 0$, to zawsze $E_+ = E_-$! Jest to więc przecięcie stożkowe hiperpowierzchni E_+ i E_-. Tak jak to było mówione (p. 6.10.1 w podręczniku), PS następuje w przestrzeni $3N-8 = n-2 = 1$-wymiarowej i tym wymiarem jest współrzędna ξ_3! Dla różnych wartości ξ_3 rozchylenie stożka jest inne: dla dużych ξ_3 stożki są bardzo rozwarte, dla małych ξ_3 — bardzo wąskie.

b) $\xi_1 = 0$, $\xi_2 = -\frac{3\sqrt{3}}{4}$, $\xi_3 = \frac{3}{2}$
Konfiguracja liniowa (rys. 2b). Atom c znajduje się dokładnie w środku odcinka ab. Ponieważ odległości ac i cb (rzędu 0,7 j.at.) są bardzo małe, odpowiada tej konfiguracji bardzo wysoka energia E_+ i jeszcze wyższa E_-.

c) $\xi_1 = 100$, $\xi_2 = -\frac{3\sqrt{3}}{4}$, $\xi_3 = \frac{3}{2}$
Atom c współliniowy i bardzo daleko od molekuły DH (rys. 2c). Ten punkt odpowiada produktom reakcji.

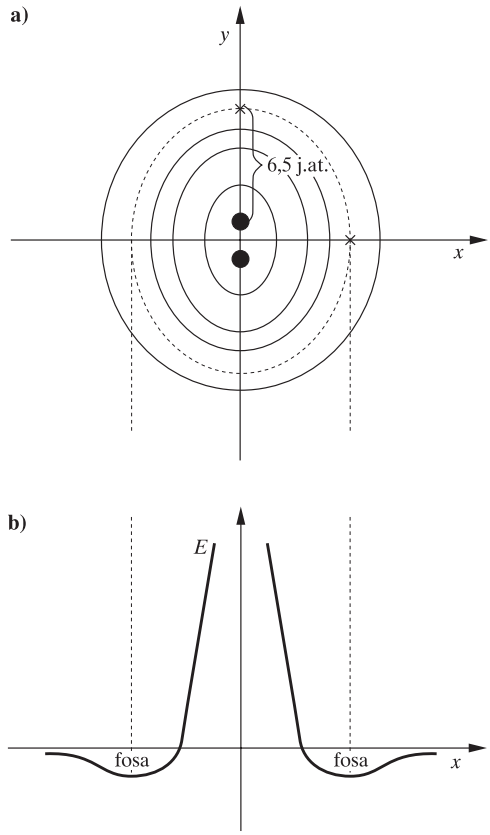
d) Sytuacja (kolinearna) substratów reakcji (rys. 2d): deuter daleko od H_2 odpowiada dużej wartości x_2, np. $x_2 = 100$, $y_3 = 0$ oraz $x_3 = x_2 + \frac{3}{2}$. Dostajemy z tego: $\xi_1 = 101{,}5$, $\xi_2 = -50\sqrt{3}$, $\xi_3 = 100$. Ten punkt odpowiada substratom reakcji.

Dla E_+ w sytuacji: molekuła H_2 i w dużej odległości od niej ustawiony atom deuteru (hiperpowierzchnie są jednakowe dla DH_2 i H_3), dookoła H_2 powinniśmy uzyskać płytką fosę energii (rys. 3) o różnej głębokości i o dnie mniej więcej w kształcie elipsoidy bliskiej kuli[3].

Skąd to wiadomo? Jasne, że przy dużej odległości H_2 i D przyciągają się głównie siłami dyspersyjnymi. Gdy więc atom deuteru zbliża się z daleka do molekuły, energia się obniża niezależnie od kierunku zbliżania. Przy mniejszych odległościach energia musi się podwyższać z powodu zakazu Pauliego swobodnego przebywania trzech elektronów w tej samej części przestrzeni (tak można opisać rezultat antysymetryzacji funkcji falowej). Mamy więc fosę. Skąd wiem, że jest zbliżona do kuli? Oddziaływanie dyspersyjne jest oddziaływaniem słabym, ten atom deuteru nie ma szans zbliżyć się bardzo. Patrzy na molekułę wodoru o długości równowagowej 1,449 j.at. z daleka, powiedzmy 6 j.at. Ten, kto widział powierzchnię van der Waalsa molekuły H_2, wie, że jest ona podobna do kuli! I dlatego fosa jest niemal kulista. Najniższa energia E_+ naszego układu leży gdzieś w tej fosie. Oprócz fosy tylko jeszcze substraty i produkty mają niską energię, energia trzech atomów w innych konfiguracjach może być tylko wyższa. Aby przedostać się od substratów do produktów, musimy przejść jakoś przez ten obszar energii wysokich. Wybieramy „najmniejsze zło”, czyli poszukujemy przełęczy. Ta przełęcz leży gdzieś między PS a *kolinearnym punktem siodłowym*.

[2] Wynika to z grupy symetrii trójkąta równobocznego. W sytuacji molekuły o kształcie wielokąta foremnego i oferowania przez każdy atom jednego orbitalu atomowego poziomy energetyczne otrzymuje się także z następującej reguły. Ustaw molekułę symetrycznie na sztorc na jednym z atomów. Wtedy atomy wskazują (w pewnej skali energii) poziomy i ich degenerację.

[3] Fosa pokazałaby się w całej krasie, gdyby zrobić przekrój energii jako funkcji położenia deuteru w przestrzeni i następnie wykreślić energię jako funkcję położenia deuteru w tym przekroju.



Rys. 3. Fosa energetyczna dla atomu deuteru zbliżającego się do H_2: a) obraz poziomic; b) przekrój

Dokładna topografia hiperpowierzchni

Przydałyby się jakieś liczby, aby mieć wyobrażenie, o jakie energie i jakie geometrie tu chodzi. Odpowiedzi na wszystkie pytania o energię E_+ można znaleźć w publikacji A. I. Boothroyda i in.[4], w której podano najdokładniejsze aktualnie wyniki dla hiperpowierzchni stanu podstawowego, otrzymane najbardziej wyrafinowanymi technikami obliczeniowymi. Podam kilka wyników dotyczących wspomnianej fosy. Otóż fosa jest najgłębsza w konfiguracji kolinearnej (energia ok. $-0{,}06$ kcal/mol dla odległości 6,5 j.at. od środka H_2), a płytsza dla konfiguracji w kształcie litery T ($-0{,}04$ kcal/mol dla odległości 6,5 j.at. od środka). Podane energie obliczane są względem energii układu: izolowany atom wodoru + izolowana molekuła H_2, która to energia względem trzech izolowanych atomów wodoru (to będziemy dalej przyjmować za zero energii) wynosi ok.-109 kcal/mol. Widać, że minimum van der Waalsa odpowiada, zgodnie z oczekiwaniem (patrz wyżej), bardzo małej energii wiązania ($-0{,}06$ w porównaniu z -109 kcal/mol).

Przecięcie stożkowe znalezione przez wymienionych autorów to rodzina trójkątów równobocznych, zgodnie z naszym wcześniejszym wyprowadzeniem. Nie tylko rozchylenie, ale i energia odpowiadająca PS zależy od wartości ξ_3. Istotnie, dla PS z bardzo dużym bokiem trójkąta (równobocznego) energia E_+ to prawie suma energii 3 atomów wodoru, dla mniejszych trójkątów równobocznych występuje lekkie przyciąganie dyspersyjne, energia się więc obniża, dla całkiem małych trójkątów mamy już silne odpychanie.

[4] A. I. Boothroyd, W. J. Keogh, P. G. Martin, M. R. Peterson, *J. Chem. Phys.*, **14** (1996) 7139.

Jest więc takie przecięcie stożkowe, które odpowiada energii *najniższej*.

Cytowani autorzy znaleźli to PS: trójkąt równoboczny ma wtedy bok 1,9711 j.at., a energia samego czubka PS jest równa ok. -47 kcal/mol (względem energii trzech izolowanych atomów wodoru), czyli wysoka w porównaniu z energią substratów (równą energii produktów) wynoszącą -109 kcal/mol. Autorzy znaleźli prawie dokładnie stożkowy spadek energii w pobliżu PS, tak jak wynikło z naszej analizy.

Przy ograniczeniu się tylko do konfiguracji liniowych najniższą energię obserwuje się we wspomnianym minimum van der Waalsa. Dalsze zbliżanie się atomu wodoru podwyższa energię E_+. W pewnym momencie odległości każdego z atomów do atomu centralnego się zrównują. Energia takiego symetrycznego układu jest wysoka, ale można zapytać, przy jakiej odległości będzie ona najniższa[5]. Stanie się to w *kolinearnym punkcie siodłowym*, w którym ta odległość wynosi 1,7570 j.at. a energia $-0{,}1591760$ j.at., czyli ok. -100 kcal/mol (względem energii trzech izolowanych atomów wodoru). Zwróćmy uwagę, że jest to ok. 9 kcal/mol wyżej niż energia substratów (lub produktów) i dużo niżej niż szczyt PS.

Reakcje termochemiczne i fotochemiczne

Aby dojść od substratów do produktów reakcji po dolnej hiperpowierzchni (czyli termochemicznie), musimy być w pobliżu PS. Nie dostaniemy się dokładnie do PS, czyli do punktu $\xi_1 = 0$, $\xi_2 = 0$, bo to jest maksimum E_+. Innymi słowy, poruszając się po hiperpowierzchni E_+, przechodzimy w pobliżu E_-, ale jej nie dotykamy, co jest *podobne* do nieprzecinania się takich hiperpowierzchni. Mimo więc, że hiperpowierzchnie się przecinają, na drodze reakcji (odbywającej się na dolnej hiperpowierzchni) się nie przecinają, a bariera reakcji wynika z przechodzenia *obok* PS.

Jeśli reakcja przebiega fotochemicznie, to zostaje wykorzystany przy tym *sam punkt* PS, który można traktować wtedy jak drzwi do innego świata: ze świata pierwszego stanu wzbudzonego do świata stanu podstawowego. Okazuje się, że jeśli obliczenia PS prowadzimy dla innych molekuł, to napotykamy sytuację bardzo podobną do opisanej dla H_3: konfiguracja PS odpowiada często ustawieniu trzech atomów w trójkącie zbliżonym do równobocznego. Taką sytuację można (w obliczeniach teoretycznych) sprowokować przez umieszczenie wybranych uprzednio trzech atomów w bliskiej od siebie odległości przy użyciu brutalnej siły, tzn. przez przemieszczenie ich wbrew wszelkim wiązaniom z innymi atomami. Wtedy, oczywiście, jedziemy ostro w górę z E_+, ale gdzieś tam wysoko jest stan wzbudzony E_- naszego układu, dla którego taki zabieg jest korzystny energetycznie, bo np. tworzy molekułę trójatomową z tych trzech atomów. Stan E_- zjeżdża więc w dół. Oba stany się spotykają i mamy PS! Takich PS możemy mieć wiele. . . .

[5] Jeśli nasz liniowy układ oznaczyć przez D H H′, to chodzi o równe odległości DH i HH′.