

УДК 53.096

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ МИНЕРАЛОВ

Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск,
e-mail: tamara.shishelova@gmail.com, egor-lip@mail.ru*

В работе с позиций квантовой механики проработан вопрос дегидроксиляции в минералах. Предлагаемой моделью является процесс перемещения протонов (неоднородный или гетерогенный процесс). Процесс потери гидроксильной группы рассмотрен – как процесс делокализации протона в системе «два атома кислорода и протон между ними». Такое перемещение протона обусловлено его переходом в возбуждённое состояние из-за нагрева системы. Данный механизм дегидроксиляции представляется более правдоподобным. Вероятность обнаружения микрочастицы вблизи второго атома кислорода мала. Однако наличие промежуточного потенциального барьера изменяет данную вероятность. При нагреве в минерале из-за увеличения энергии протона растёт прозрачность среднего барьера. Учтено и наличие туннельного эффекта – вероятность перехода частицы непосредственно сквозь барьер. Увеличение вероятности нахождения протона вблизи второго потенциального источника соответствует процессу дегидроксиляции рассматриваемой системы. Найдены уравнения, определяющие спектр энергии системы. При сближении двух источников новых энергетических функций и энергетический спектр взаимно нарушаются. Определено нахождение новых энергетических уровней и возмущённых волновых функций, характеризующих взаимодействие рассматриваемых объектов. Проведя соответствующие расчёты, получены уравнения, позволяющие определить степень локализации протона вблизи соответствующих атомов кислорода, и тем самым установить положение новых энергетических уровней и степень их локализации. Последующий анализ зависимости интенсивности полос поглощения в рассматриваемых системах, с учётом полученных формул, приводит к выводу о том, что интенсивность полос ОН уменьшается с ростом температуры. В рамках модели, в которой протон гидроксильной группы находится в «двойной потенциальной яме», удовлетворительно объясняется уменьшение интенсивности полос поглощения гидроксидов при повышении температуры.

Ключевые слова: квантовая механика, дегидроксиляция, волновая функция, энергетические уровни, потенциальная яма, ИК-спектры, интенсивность полос поглощения

QUANTUM MECHANICAL CALCULATION OF MINERALS DEHYDROXYLATION

Shishelova T.I., Lipovchenko E.L.

Irkutsk State Technical University, Irkutsk, e-mail: tamara.shishelova@gmail.com, egor-lip@mail.ru

The work from the standpoint of quantum mechanics to study the issue dehydroxylation in minerals. The proposed model is a process of moving protons (non-homogeneous or heterogeneous process). The process of loss of the hydroxyl group is considered as the process of proton delocalization in the system – two atoms of oxygen and a proton between them. This movement is caused by its proton transfer in the excited state due to the heating system. This mechanism dehydroxylation seems more plausible. The probability of detecting micro-particles near the second atom of oxygen is low. However, the presence of intermediate potential barrier changes this probability. When heated in a mineral due to the increase in proton energy increases the transparency of the barrier medium. Taken into account the presence of the tunnel effect – the probability of transition of a particle directly through the barrier. The increase in the probability of finding the proton near the second potential source corresponds to the dehydroxylation process of the system. The energy spectrum equations of the analyzed system are determined. When moving towards two sources of the wave functions and energy spectrum mutually violated. New energy levels and perturbed wave function describing the interaction of these objects are determined. After appropriate calculations, the equations for the degree of localization of the proton near the corresponding oxygen atoms, and thus the new position of the energy levels and the degree of their localization were determined. Subsequent analysis of the intensity of the absorption bands in the systems, taking into account the formulas obtained, leads to the conclusion that the intensity of the bands decreases with increasing temperature. The model in which the proton of the hydroxyl group is in the «double potential well», satisfactorily explains decreasing of the intensity of the absorption frequency bands of the hydroxyls groups at higher temperatures.

Keywords: quantum mechanics, dehydroxylation, wave function, energy levels, potential well, IR spectra, intensity of the absorption bands

Несмотря на многочисленные работы по дегидроксиляции минералов, детального понимания и теоретического анализа процесса дегидроксиляции до сих пор нет [2, 3, 5–13].

Ранее нами в статье [14] с позиций квантовой механики рассмотрен механизм дегидроксиляции минералов. Процесс дегидроксиляции представлен как процесс локализации протона в системе «два ато-

ма кислорода и протон между ними». Такое перемещение протона обусловлено его переходом в возбуждённое состояние. При нагреве в минерале происходит увеличение энергии протона, в связи с этим растёт прозрачность среднего барьера.

Недостаточно изучен вопрос об изменении интенсивности полосы валентных колебаний ОН. Таким образом, существует

необходимость поиска ряда количественных характеристик в системе **ОН...О**.

Была выбрана модель из двух источников с параболической зависимостью потенциальной энергии U . Две потенциальные зависимости (U_1 и U_2), характеризуют воздействие двух рассматриваемых атомов на протон, при этом учтено смещение минимумов потенциальных энергий данных источников на величину $\Delta U = U_{2 \min} - U_{1 \min}$. Определена координата промежуточного барьера, разделяющего потенциальные ямы, его высота.

Локализация протона, связанного с одним из атомов кислорода, определяется его волновой функцией. Поведение микрочастицы соизмерно волновому уравнению Шрёдингера, полностью определяющего её движение.

Вероятность локализации частицы в пространстве определяется её волновой функцией, а квадрат её модуля даёт значение плотности вероятности нахождения частицы в данной области.

Вероятность обнаружения микрочастицы вблизи второго атома кислорода мала. Однако, наличие второго потенциального барьера, меняет данную вероятность. Также понятно, что при увеличении энергии протона (т.е. при его переходе в возбуждённое состояние) растёт прозрачность среднего барьера вследствие туннельного эффекта. Изменение вероятности нахождения протона вблизи второго потенциального источника соответствует процессу дегидроксиляции рассматриваемой системы.

Общая потенциальная энергия системы двух близко расположенных осцилляторов $U(x)$ имеет промежуточный барьер ΔU с координатой

$$x^* = \frac{\Delta U}{2\kappa\ell}. \quad (1)$$

Выражение (1) соответствует пересечению потенциальных функций гармонических осцилляторов $U_1(x)$ и $U_2(x)$, имеющих вид:

$$U_1(x) = \frac{1}{2}\kappa(x + \ell)^2 = \frac{1}{2}\kappa x_1^2, \quad (2)$$

$$U_2(x) = \frac{1}{2}\kappa(x - \ell)^2 = \frac{1}{2}\kappa x_2^2. \quad (3)$$

Высота промежуточного барьера, разделяющего потенциальные ямы, определяется выражением:

$$U(x = x^*) = \frac{1}{2}\kappa(x^* + \ell)^2 = \frac{1}{2}\kappa\left(\frac{\Delta U}{2\kappa\ell} + \ell\right)^2 \quad (4)$$

или

$$U^* = \frac{1}{2}\kappa\left(\frac{\Delta U}{2\kappa\ell} + \ell\right)^2. \quad (5)$$

Локализация протона, связанная с одним из атомов кислорода, определяется его волновой функцией $\psi(x)$.

Для первого изолированного атома с потенциальной энергией $U_1(x)$ запишем:

$$\hat{H}_1 \psi_1^0 = E_1^0 \psi_1^0. \quad (6)$$

Здесь волновая функция ψ является решением стационарного уравнения Шрёдингера, для второго атома

$$\hat{H}_2 \psi_2^0 = E_2^0 \psi_2^0. \quad (7)$$

Функции ψ_1^0 и ψ_2^0 – волновые функции, которые соответствуют двум близко расположенным изолированным потенциальным источникам с невозмущёнными энергетическими уровнями.

Отказавшись от описания движения частицы с помощью траекторий, получаемых из законов динамики, и определив вместо этого волновую функцию, необходимо ввести в рассмотрение уравнение, эквивалентное законам Ньютона и дающее рецепт для нахождения ψ в частных физических задачах. Таким уравнением является уравнение Шрёдингера [6, 7]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\vec{r},t) + U(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) \quad (8)$$

или

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right) + U(x,y,z)\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi. \quad (9)$$

В квантовой механике вводят оператор Гамильтона – $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(|\vec{r}|)$ квантово-механический оператор, соответствующий функции Гамильтона в классической механике:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(|\vec{r}|) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + U(x,y,z). \quad (10)$$

В представлении Шрёдингера эволюция системы описывается зависимостью

от времени вектора состояния $|\psi\rangle$ системы [1, 4]:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (11)$$

Если классическая функция Гамильтона не зависит явно от времени, то она является интегралом движения и значение её совпадает с энергией системы. Соответственно гамильтониан системы в этом случае является оператором энергии. Уравнение (11) при этом имеет частные решения в виде стационарных состояний $|\Psi(\vec{r}, t)\rangle = |\Psi(\vec{r})_E\rangle e^{-iE t/\hbar}$ или $|\Psi\rangle = |\Psi_E\rangle e^{-iE t/\hbar}$. Вектор состояния $|\Psi_E\rangle$ не зависит от времени и является собственным вектором гамильтониана \hat{H} , соответствующим значению энергии E:

$$\hat{H} |\Psi_E\rangle = E |\Psi_E\rangle. \quad (12)$$

Данное уравнение определяет спектр энергии системы.

Для нашей задачи гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z)$$

или

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + U(x). \quad (13)$$

С учётом (2) и (3) перепишем (13) в виде:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + U_1(x) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} \kappa(x + \ell)^2. \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_2 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + U_2(x) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) + \frac{1}{2} \kappa(x - \ell)^2. \end{aligned} \quad (15)$$

Функция $|\Psi_E\rangle$ определяет квантовое состояние и должна быть однозначна, конечна и непрерывна. В системе, занимающей реальный объём, решение имеется не для любых значений энергии. Допустимые значения энергии E_i являются дискретными величинами, при этом набор этих значений (собственные значения оператора Гамильтона) образует энергетический спектр.

При сближении двух источников их волновые функции и энергетический спектр взаимно нарушаются. Важной задачей при этом является нахождение новых энергетических уровней и возмущённых волновых функций, характеризующих взаимодействие рассматриваемых объектов. Результирующая волновая функция ψ исследуемой системы в соответствии с законами квантовой механики может быть найдена как линейная комбинация невозмущённых волновых функций Ψ_1^0 и Ψ_2^0 изолированных друг от друга источников:

$$\Phi = c_1 \Psi_1^0 + c_2 \Psi_2^0. \quad (16)$$

Уравнение (12) примет вид:

$$\hat{H} |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle. \quad (17)$$

Энергетический спектр такой системы определяется соответственно стандартным выражением:

$$E^0 = \frac{\int \Phi^{0*} \hat{H} \Phi^0 dx}{\int \Phi^{0*} \Phi^0 dx} = \frac{c_1^2 \int \Psi_1^{0*} \hat{H} \Psi_1^0 dx + c_2^2 \int \Psi_2^{0*} \hat{H} \Psi_2^0 dx + 2c_1 c_2 \int \Psi_1^{0*} \hat{H} \Psi_2^0 dx}{c_1^2 \int (\Psi_1^0)^2 dx + c_2^2 \int (\Psi_2^0)^2 dx + 2c_1 c_2 \int \Psi_1^{0*} \Psi_2^0 dx}. \quad (18)$$

После ввода упрощающих обозначений

$$\begin{cases} \beta^0 = \int \Psi_1^{0*} \hat{H} \Psi_2^0 dx \\ \gamma^0 = \int \Psi_1^{0*} \Psi_2^0 dx \end{cases} \quad (19)$$

получим:

$$E^0 = \frac{c_1^2 H_1^0 + c_2^2 H_2^0 + 2c_1 c_2 \beta^0}{c_1^2 + c_2^2 + 2c_1 c_2 \gamma^0}. \quad (20)$$

Используя метод вторичного квантования [1], основанный на том, что состояния микрочастиц характеризуют набором чисел – числами заполнения, определим искомые величины. При этом вместо волновых функций частиц в координатном представлении вводятся волновые функции в представлении чисел заполнения различных состояний одной частицы. Удобство метода вторичного квантования в том, что он позволяет единообразно описывать системы с различным числом частиц, как с конечным фиксированным (в задачах физики конденсированных сред), так и с переменным.

Переходы между различными состояниями (например, из состояния k в состояние q одной частицы при этом описываются как уменьшение числа заполнения, соответствующего одной волновой функции на единицу ($N_k \Rightarrow N_k - 1$), и увеличение числа заполнения другого состояния на единицу ($N_q \Rightarrow N_q + 1$). Вероятности этих процессов зависят не только от элементарной вероятности перехода, но и от чисел заполнения участвующих в процессе состояний.

С учётом (6) и (7) и (14) и (15) решим уравнение второго порядка (20), определив соответствующие коэффициенты $c_{1\pm}$ и $c_{2\pm}$:

$$c_{1\pm} = \frac{\beta^o - E_{\pm}^o \cdot \gamma^o}{\sqrt{(\beta^o - E_{\pm}^o \cdot \gamma^o)^2 + (H_1^o - E_{\pm}^o)^2 + 2(H_1^o - E_{\pm}^o)(\beta^o - E_{\pm}^o \cdot \gamma^o)}} \quad (21)$$

и

$$c_{2\pm} = -c_{1\pm} \cdot \frac{(H_1^o - E_{\pm}^o)}{(\beta^o - E_{\pm}^o \cdot \gamma^o)}. \quad (22)$$

Также можно рассчитать новые значения энергии волновой функции и для возбуждённых уровней. В основном и первом возбуждённом состояниях выражения волновых функций протона и значений его энергий имеют вид для $n = 0$ и $n = 1$ соответственно:

$$\psi^0 = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\alpha x^2/2}, \quad E^0 = \frac{1}{2} h\nu \quad (23)$$

и

$$\psi^1 = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \sqrt{2\alpha} e^{-\alpha x^2/2}, \quad E^1 = \frac{3}{2} h\nu, \quad (24)$$

где $\alpha = \frac{4\pi^2 \mu \nu}{h}$ и ν – частота, μ – приведённая масса осциллятора.

Из (2), (3) и (23) получим в рассматриваемом случае:

$$\psi_1^o = \psi^o(x + \ell) = \psi^o(x_1) = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} x_1^2} \quad (25)$$

и

$$\psi_2^o = \psi^o(x - \ell) = \psi^o(x_2) = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} x_2^2}. \quad (26)$$

Для волновых функций, соответствующих возбуждённым состояниям, запишем с учётом выражения (24):

$$\psi_1^1 = \psi^1(x_1) = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \sqrt{2\alpha} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} x_1^2} \quad (25)$$

и

$$\psi_2^1 = \psi^1(x - \ell) = \psi^1(x_2) = \sqrt[4]{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \sqrt{2\alpha} \cdot e^{-\frac{\alpha}{2} x_2^2}. \quad (26)$$

Также определяются и другие параметры задачи: γ^o , β^o , H_1^o , H_2^o и соответственно γ^1 , β^1 и H_1^1 , H_2^1 .

Введём параметр η , определяемый следующим равенством:

$$\eta = \sqrt{\alpha} \ell = 2\pi \ell \sqrt{\frac{\mu\nu}{h}}. \quad (27)$$

Здесь $\alpha = \frac{\kappa}{h\nu}$, так как частота осциллятора и его приведённая масса μ связаны соотношением:

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}. \quad (28)$$

В результате расчётов получим уравнения, связывающие частоту ν изолированного источника с безразмерным параметром η , задаваемым выражениями (28) и (29) и характеризующим ширину потенциального барьера.

Из (1)–(3) получим:

$$\sqrt{\frac{2U^*}{h\nu}} = \frac{\Delta U}{2h\nu} + \eta \quad (29)$$

или

$$\sqrt{\frac{2(U^* - \Delta U)}{h\nu}} = \frac{\Delta U}{2h\nu} - \eta. \quad (30)$$

Уравнения (21) и (22) позволяют определить степень локализации протона вблизи соответствующих атомов кислорода, вычисляя $(c_{1\pm}/c_{2\pm})^2$ – отношение квадратов коэффициентов общей волновой функции системы.

Задавая различные значения ΔU и η , можно найти положение энергетических уровней и степень их локализации.

Последующий анализ зависимости интенсивности полос поглощения в рассматриваемых системах, с учётом полученных формул, приводит к выводу о том, что интенсивность полос **ОН** уменьшается

с ростом температуры. В рамках модели, в которой протон гидроксильной группы находится в «двойной потенциальной яме», удовлетворительно объясняется уменьшение интенсивности полос поглощения гидроксиллов при повышении температуры.

Таким образом, предложенная модель позволяет выявить основные черты механизма дегидроксиляции в минералах.

Список литературы

1. Балашов В.В., Долинов В.К. Курс квантовой механики. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. – 336 с.
2. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Б.В. Полуэмпирические расчётные методы квантовой химии. – Самара: Универс-групп, 2005. – 32 с.
3. Мецик М.С. Физика расщепления слюд. – Иркутск: В-С. кн. изд-во, 1967. – 208 с.
4. Мотт Н., Снеддон И. Волновая механика и её применения. – М.: Изд-во КОМКНИГА Теоретическая физика, 2007. – 432 с.
5. Новосадов В.К. Методы решения уравнений квантовой химии. – М.: Наука, 1985. – 183 с.
6. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001. – 519 с.
7. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика и химия. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 384 с.
8. Фларри Р. Квантовая химия. Введение. – М.: Мир, 1985. – 472 с.
9. Физико-химические основы производства слюдокомпозиатов / Т.И. Шишелова, Н.Г. Тюрин, Е.А. Чайкина, С.Б. Леонов. – Екатеринбург: Изд-во «Ладъ», 1993. – 212 с.
10. Шишелова Т.И. Вода в минералах: монография. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2011. – 112 с.
11. Шишелова Т.И. Слюдосодержащие композиционные материалы. Дисс. д.т.н. – Ленинград, 1990. – 350 с.
12. Шишелова Т.И., Мецик М.С., Соколов К.Я. Изменение ИК-спектров слюд при нагревании // Журнал прикладной спектроскопии. – 1974. – Т. 20, Вып. 6. – С. 1042–1044.
13. Шишелова Т.И., Мецик М.С., Соколов К.Я. Исследование дегидратации слюд и слюдопластовых материалов методом ИК-спектроскопии: тр. ИПИ. – Иркутск: Изд-во ИПИ, 1972. – Вып. 7. – С. 15–17.
14. Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Механизм дегидроксиляции минералов с позиций квантовой механики // Журнал «Фундаментальные исследования». – 2015. – № 6. Ч. 2. – С. 311–315.
15. Vedder W., Wilkins R.W.T. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. American Mineralogist. – 1969. – № 54. – P. 482–509.