

УДК 543.539.1:541

МЕТОД ОЦЕНКИ ВЕРОЯТНОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗОМЕР-ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ НАЛИЧИИ БОЛЬШОГО ЧИСЛА КВАЗИВЫРОЖДЕННЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ПОДСИСТЕМ

© 2008 Л.А. Грибов*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 24 апреля 2007 г.*

Показано, каким образом можно распространить развиваемую автором теорию структурных превращений молекул как результата резонансного смешивания электронно-колебательных волновых функций соответствующих состояний подсистем на случай произвольного числа резонирующих и квазирезонирующих уровней энергии.

Ключевые слова: структурные превращения, безызлучательные переходы, квазирезонирующие уровни энергии.

В монографии [1], являющейся обобщением большого числа ранее опубликованных журнальных статей, обоснован подход описания молекулярных процессов, в частности, таких важных как процессы структурной изомеризации сложных систем, базирующийся на представлении о безызлучательных (безэнергетических) переходах между состояниями взаимопревращающихся подсистем (исходный и конечный структурные изомеры) при наличии очень близких по значениям электронно-колебательных уровней энергии взаимодействующих пар. Как хорошо известно, (см., например, [2]) в этом случае и при квантовом, и при классическом рассмотрении возникает колебательный процесс, имеющий близкую аналогию с классической передачей энергии от одного маятника к другому, если эти маятники связаны друг с другом и собственные частоты их колебаний одинаковы. При возбуждении первого маятника его колебания через определенное время полностью передаются второму, и затем процесс развивается в обратном направлении. При квантовом подходе процесс описывается волновой функцией, квадрат модуля которой

$$|\Psi(t)|^2 = |\varphi_1|^2 \cos^2 \omega t + |\varphi_2|^2 \sin^2 \omega t.$$

Здесь φ_1 и φ_2 — собственные функции стационарных состояний подсистем.

Важно, что такой эффект полной передачи энергии колебаний первого маятника ко второму или переход от состояния φ_1 к состоянию φ_2 не зависит от величины коэффициента их связи. Значение этого коэффициента и частота ω в квантовом представлении определяет время передачи, что и позволяет ввести понятие вероятности перехода.

В [1] показано, что общую квантовую задачу, в которой учитываются и взаимодействия подсистем, можно сформулировать, воспользовавшись линейной комбинацией базисных электронно-колебательных функций изомеров и построив соответствующую энергетическую матрицу с постоянными матричными элементами. Метод расчета недиагональных матричных элементов, определяющих связь между состояниями подсистем, также указан. При этом можно использовать разные приближения и разные виды функций подсистем и снять ограничения выбора форм потенциальных поверхностей.

* E-mail: gribov@geokhi.ru

В данной статье показано, как можно распространить такой подход на случай, когда резонируют несколько уровней энергии. Исходим из того, что ход процесса взаимопревращения подсистем без ограничений на число резонирующих и квазирезонирующих уровней энергий описывается уравнением Шредингера, имеющим в матричной форме вид:

$$i\hbar_c^0 = Hc.$$

Здесь c — матрица-столбец всех коэффициентов в ЛК электронно-колебательных функций изомеров. Энергетическая матрица H формируется полностью аналогично задаче об уровнях энергии электронов в молекуле на основе ЛКАО. В данном случае диагональные элементы матрицы H считаем равными значениям соответствующих электронно-колебательных уровней энергии отдельных изомерных форм ($h_{nn} = E_n$), а недиагональные h_{nm} принимаем равными

$$h_{kn} = \frac{1}{2}(E_n + E_k)S_{nk},$$

где S_{nk} — интегралы перекрытия собственных функций комбинирующих подструктур (изомерных форм). Используется формула Малликена, но очевидно, что при постановке обсуждаемой проблемы эта формула является даже более приемлемой, чем при использовании ЛКАО, так как функции изомеров достаточно близки к точным решениям объединяющей два изомера квантовой задачи, в то время как АО таковыми не являются.

Надо еще учитывать, что изомерные состояния устойчивы, и поэтому, хотя спонтанные изомер-изомерные переходы наблюдаются, но вероятности их малы. Поэтому недиагональные матричные элементы можно также считать малыми и занулять их. Исключения составляют случаи, когда имеются очень близкие по энергиям уровни взаимодействующих подсистем. Тогда даже малые недиагональные элементы могут привести к полному смешиванию функций подсистем и резонансным безызлучательным взаимопревращениям. Видно, что в этом случае формула Малликена является почти точной.

Без ограничения общности можно упростить задачу, если в матрице H выделить блок, отвечающий резонирующим или квазирезонирующим уровням комбинирующих подсистем для области близкой к области пересечения "ям" подструктур. Будем, поэтому, далее говорить не о резонансе уровней, а зон, имея в виду, однако, что они содержат конечное число дискретных подуровней.

В результате получим уравнение с симметричной матрицей. Его решение легко найти, если воспользоваться соотношением $c = Lc'$, где L — ортогональная матрица, диагонализующая матрицу H . Тогда, если $\tilde{L}HL = \Lambda$, то

$$c' = \left[\delta \exp\left(-i\frac{\lambda_k}{\hbar}t\right) \right] \cdot c'_0.$$

Квадратной скобкой выделена диагональная матрица с элементами $\exp\left(-i\frac{\lambda_k}{\hbar}t\right)$. Значения элементов столбца $c'_0 = \tilde{L}c$ при $t = 0$ легко найти, если заданы коэффициенты $c_{0i(t=0)} = \sqrt{n_i}$, где n_i — начальные заселенности уровней энергии в совокупности, составленной из принятых во внимание уровней энергии комбинирующих изомеров. Считаем, поэтому, что элементы c'_0 известны.

Функция $\Psi(t)$ в исходном базисе функций изомеров φ_i имеет вид:

$$\Psi(t) = \tilde{\varphi}c = \tilde{\varphi}Lc' = \tilde{\varphi}L \left[\delta \exp\left(-i\frac{\lambda_k}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L}c_0.$$

Введем $\lambda_{\text{ср}} = \sum_k \frac{\lambda_k}{K}$ тогда $\lambda_k = \lambda_{\text{ср}} + \Delta\lambda_k$ и

$$\Psi(t) = \exp\left(-i\frac{\lambda_{\text{ср}}}{\hbar}t\right) \tilde{\varphi}L \left[\delta \exp\left(-i\frac{\Delta\lambda_k}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L}c_0.$$

Считая, что при $t = 0$ были заселены уровни энергии только первого изомера, получим столбец $\tilde{L}c_0 = \alpha$ с элементами $\alpha_k = \sum_n l_{nk} c_{0n}$. Суммироваться будут только элементы столбцов матрицы

\tilde{L} , отвечающих первому изомеру. Произведение $\tilde{\varphi}L = \tilde{\chi}$ есть строка с элементами $\chi_k = \sum_n l_{nk} \varphi_n$. Не трудно видеть, что функции χ_k ортогональны.

Получим

$$\Psi(t) = \exp\left(-i\frac{\lambda_{cp}}{\hbar}t\right)\tilde{\chi}\left[\delta\exp\left(-i\frac{\Delta\lambda_k}{\hbar}\right)\right]\alpha.$$

Функции χ_k содержат весь набор функций φ_n как первого, так и второго изомеров. Поэтому, группируя путем перестановок строки матрицы L , можно написать, что

$$\tilde{\chi} = \tilde{\varphi}^{(1)}L^{(1)} + \tilde{\varphi}^{(2)}L^{(2)}.$$

Здесь $\tilde{\varphi}^{(1)}$ и $\tilde{\varphi}^{(2)}$ матрицы-строки введенных в задачу функций первого и второго изомеров, $L^{(1)}$ и $L^{(2)}$ — прямоугольные блок-матрицы, составленные из соответствующих строк матрицы L . Тогда сомножитель

$$\begin{aligned} \Psi'(t) &= \tilde{\chi}\left[\delta\exp\left(-i\frac{\Delta\lambda_k}{\hbar}t\right)\right]\alpha = \\ &= \left(\tilde{\varphi}^{(1)}L^{(1)} + \tilde{\varphi}^{(2)}L^{(2)}\right)\left[\alpha\exp\left(-i\frac{\Delta\lambda_k}{\hbar}t\right)\right] = \\ &= \left(\tilde{\varphi}^{(1)}L^{(1)} + \tilde{\varphi}^{(2)}L^{(2)}\right)\left[\alpha\cos\left(\frac{\Delta\lambda_k}{\hbar}t\right) \mp \alpha i\sin\left(\frac{\Delta\lambda_k}{\hbar}t\right)\right]. \end{aligned}$$

Здесь квадратными скобками обозначается матрица-столбец. Положительные и отрицательные знаки в матрице-столбце в квадратных скобках учитывают, что величины $\Delta\lambda_k$ могут быть как положительными, так и отрицательными и что

$$\exp(-i\beta t) = \cos\beta t - i\sin\beta t, \text{ а } \exp(i\beta t) = \cos\beta t + i\sin\beta t,$$

причем $\beta > 0$ всегда. Поскольку в нашем случае величины $\lambda_k \geq \lambda_{cp}$, то должны встречаться отрицательные значения $\Delta\lambda_k$. Это надо учитывать при использовании формул Эйлера. В дальнейшем, поэтому, считаем, что $\Delta\lambda_k > 0$.

Сгруппируем элементы в матрице [...] так, чтобы группа содержала элементы либо с плюсами перед синусами, либо минусы. Соответствующим образом переставим и столбцы в матрице L и, следовательно, в блок-матрицах $L^{(1)}$ и $L^{(2)}$.

Выберем произвольную пару элементов в столбце [...] такую, чтобы один элемент содержал плюс перед \sin , а второй — минус. Тогда для такой пары с индексами p и q получим выражение:

$$\left[\left(\varphi^{(1)}l_p^{(1)} + \tilde{\varphi}^{(2)}l_p^{(2)}\right); \left(\varphi^{(1)}l_q^{(1)} + \tilde{\varphi}^{(2)}l_q^{(2)}\right)\right] \cdot \frac{\left[\alpha_p \cos\left(\frac{\Delta\lambda_p}{\hbar}t\right) - \alpha_p i \sin\left(\frac{\Delta\lambda_p}{\hbar}t\right)\right]}{\left[\alpha_q \cos\left(\frac{\Delta\lambda_q}{\hbar}t\right) + \alpha_q i \sin\left(\frac{\Delta\lambda_q}{\hbar}t\right)\right]}.$$

Введем обозначения $\Psi_p^{(1)} = \alpha_p \tilde{\varphi}^{(1)}l_p^{(1)}$, $\Psi_p^{(2)} = \alpha_p \tilde{\varphi}^{(2)}l_p^{(2)}$ (аналогично для индекса q). Функция $\Psi_p^{(1)}$ есть линейная комбинация собственных функций первого изомера, а функция $\Psi_p^{(2)}$ — второго. Можно, поэтому, считать, что они характеризуют обобщенные состояния изомеров.

Тогда найдем:

$$\Psi'_{pq} = (\Psi_p^{(1)} + \Psi_p^{(2)}) \cos\left(\frac{\Delta\lambda_p t}{\hbar}\right) + (\Psi_q^{(1)} + \Psi_q^{(2)}) \cos\left(\frac{\Delta\lambda_q t}{\hbar}\right) - \\ - i(\Psi_p^{(1)} + \Psi_p^{(2)}) \sin\left(\frac{\Delta\lambda_q t}{\hbar}\right) + i(\Psi_q^{(1)} + \Psi_q^{(2)}) \sin\left(\frac{\Delta\lambda_p t}{\hbar}\right).$$

Видно, что возникновение функции, отвечающей резонансному переходу между состояниями первого и второго изомеров, становится возможным, если, во-первых, $\Delta\lambda_p \approx \Delta\lambda_q$, а во-вторых, если $\Psi_p^{(1)} \approx \Psi_q^{(1)}$, а $\Psi_q^{(2)} \approx -\Psi_p^{(2)}$.

Другими словами, для перехода между подсистемами необходимо, чтобы среди уровней энергии объединенной системы можно было выделить такие, которые приблизительно образуют симметричные относительно некоторого среднего пары и чтобы соответствующие обобщенные собственные функции для такой пары имели вид симметричных и антисимметричных по отношению к переходам между изомерами. Может оказаться, что таким условиям отвечает не одна, а несколько пар уровней объединенной системы. Тогда естественно считать, что наиболее выгодным каналом изомеризации будет тот, для которого величина $\Delta\lambda$ наибольшая. Может оказаться, что существует несколько близких по свойствам каналов, что увеличит общую вероятность реакции.

На основании всего сказанного можно заключить, что резонансные структурные превращения возможны при наличии не только одной пары совпадающих по значениям уровней энергии подсистем, но и тогда, когда имеются группы, даже разные по числу, близких уровней энергии подсистем. При этом условия резонанса довольно жесткие, и поэтому канал реакции может быть очень узким и при обсуждаемой ситуации.

Очень важно, что для поиска резонансных условий достаточно лишь сформировать энергетическую матрицу объединенной системы, продиагностировать ее и задать начальные заселенности уровней энергии исходного изомера.

В заключение заметим, что, как показано в [1], результат может быть распространен на реакции синтеза и разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (№ НШ-5203.2006.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: Спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006.
2. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 8, Квантовая механика (1). – М.: Мир, 1966.