

УДК 6:539.2-022.532

**ВОЛНОВЫЕ ДВИЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ:  
РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

© 2010 Л.А. Грибов, В.А. Дементьев\*

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 10 февраля 2009 г.*

Приводятся примеры компьютерных экспериментов по распространению волновых движений в молекулярных наноструктурах. Обсуждаются некоторые закономерности диссипации и передачи энергии внутри молекулярных структур.

**Ключевые слова:** механохимия, волновые процессы, молекулярные наноструктуры.

**ВВЕДЕНИЕ**

Хорошо известно, что целый ряд структурных превращений в твердых телах, в полимерах (полимеризация и деструкция), молекулярных кристаллах и др. инициируются периферийными механическими воздействиями. Соответствующие явления составляют предмет изучения целой области науки — механохимии (см., например, [ 1, 2 ]).

Особенное значение подобные процессы могут иметь для молекулярных нанообъектов, где стимулирование структурных превращений может служить для записи информации, накопления энергии и др. (см., например, [ 3 ]). На основании физического принципа близкодействия можно сразу заключить, что периферийные механические воздействия могут привести к локальным приповерхностным изменениям. В этом случае энергия внешнего воздействия почти целиком расходуется уже в отдельном участке тонкого пограничного слоя. Если учесть, что механические воздействия не обладают, как правило, энергией, достаточной для электронного перехода в наносистеме, а лишь энергией, отвечающей колебательным переходам, то следует вывод, что отмеченная локализация возмущения и приповерхностное структурное превращение возможно только в области существования условий для возбуждения так называемых характеристических колебаний. Теория таких колебаний и методы поиска подходящих структурных элементов молекулярных объектов созданы давно (см. [ 4 ]), поэтому в настоящей статье мы не будем останавливаться на этом вопросе.

Нас будут интересовать проблемы, связанные как раз с диссипацией энергии локального возбуждения по всему объему молекулярного нанообъекта или, что и представляется наиболее важным, направленной передачей энергии внутрь объекта, причем таким образом, чтобы она передалась снова в локальный центр в количестве, достаточном для структурной перестройки. Ясно, что такая передача энергии от источника возможна только в результате колебаний атомов нанообъекта. Очень важно, что при распределенном возбуждении сразу многих участков поверхности нанообъекта в силу особенностей его внутренней структуры может произойти фокусировка энергии первичных волн в определенную область молекулярного пространства. В результате такого суммарного воздействия вполне может произойти структурная перестройка внутри нанообъекта.

---

\* E-mail: d\_vasily@mail.ru

Все эти соображения, являющиеся следствием самых общих физических принципов, вполне согласуются с результатами многочисленных экспериментов. К сожалению, на такой основе нельзя вести целенаправленный поиск подходящих молекулярных нанобъектов. Ситуация осложняется практически полным отсутствием эмпирических обобщений. Отсюда следует естественный вывод о том, что эффективное продвижение в области механохимии и фотоники наноструктур возможно только на базе широкого использования компьютерных экспериментов и таких моделей объектов, в которых подробно представлена молекулярная структура. Это, в свою очередь, требует создания соответствующей теории и расчетных методов, пригодных для количественного анализа конкретных ситуаций практически без ограничения на число атомов. При этом, естественно, сохранить преемственность с общей теорией колебаний молекул, т.е. тот же способ введения координат, определения численных значений параметров упругостей (силовые постоянные) и др. Только в этом случае можно при решении задач механохимии опираться на результаты ИК спектроскопии, квантовой химии и т.д.

Такой подход, который вполне можно рассматривать как базовый в общей теории механохимии нанобъектов, описан в [5]. В настоящей статье приводятся результаты серии компьютерных экспериментов для ряда конкретных молекулярных структур.

### ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В [5] была предложена следующая формула для описания волновых процессов в любых молекулярных объектах:

$$q = L_q[\delta \sin vt][\delta v]^{-1} L'_p \dot{q}(t=0) + L_q[\delta \cos vt] L'_p q(t=0). \quad (1)$$

Здесь  $q$  — матрица-столбец всех естественных координат (включая зависимые);  $L_q$  — прямоугольная матрица в соотношении  $q = L_q Q$ , где  $Q$  — столбец нормальных координат;  $[\delta \sin vt]$  — диагональная матрица с элементами  $\sin v_k t$ ;  $[\delta \cos vt]$  — аналогичная матрица с элементами  $\cos v_k t$ ;  $v_k$  — частоты нормальных колебаний молекулы;  $[\delta v]^{-1}$  — диагональная матрица с элементами  $v_k^{-1}$ ;  $L'_p$  — прямоугольная матрица, транспонированная к матрице  $L_p$  в соотношении  $p = L_p P$ , где  $p$  — столбец импульсов, сопряженных естественным координатам  $q$  и  $P$  — столбец импульсов, сопряженных нормальным координатам;  $q(t=0)$  и  $\dot{q}(t=0)$  — столбцы начальных значений естественных координат и скорости их изменений. Элементы столбца  $\dot{q}(t=0)$  могут быть легко найдены и через значения скоростей смещений атомов в декартовых координатах с помощью соотношения  $\dot{q}(t=0) = B \dot{r}(t=0)$ . Здесь  $B$  — матрица связи координат.

Видно, что естественные координаты будут меняться по сложному закону как линейные комбинации  $\sin v_k t$  и  $\cos v_k t$ . Охарактеризовать состояния любых координат можно по парциальным распределениям энергии по степеням свободы  $E_n(t) = \frac{1}{2} u_{nn} q_n^2(t)$ . Здесь  $u_{nn}$  — диагональная силовая постоянная для  $n$ -й естественной координаты.

Специальные расчеты для одних и тех же моделей обычным методом Ньютона—Лейбница показали полную идентичность результатов.

Для наглядности приведем результаты расчетов пока достаточно простых моделей.

Заметим, что согласно теореме Пуанкаре, если вывести систему из положения равновесия с помощью деформации молекулярной структуры по сравнению с равновесной или сообщить любому из атомов некоторую начальную скорость, то в объекте при отсутствии связи с внешней средой возникнут незатухающие колебания. При этом через определенные промежутки времени система будет возвращаться к исходному возбужденному состоянию (теорема Пуанкаре). Эта теорема сразу следует из (1), если учесть, что, как легко заключить,  $[\delta \sin vt] = \sin([\delta v]t)$  и  $[\delta \cos vt] = \cos([\delta v]t)$ . Здесь  $([\delta v]t)$  — диагональные матрицы с элементами  $(t\delta v_k)$ . Символами  $\sin([\delta v]t)$  и  $\cos([\delta v]t)$  обозначены функции от матриц. Этот вывод легко получится, если каждый элемент матриц  $[\delta \sin vt]$  и  $[\delta \cos vt]$  разложить в ряд по степеням  $t$  и сравнить получающиеся выражения с определениями  $\sin$  и  $\cos$  от матрицы  $(At)$ .

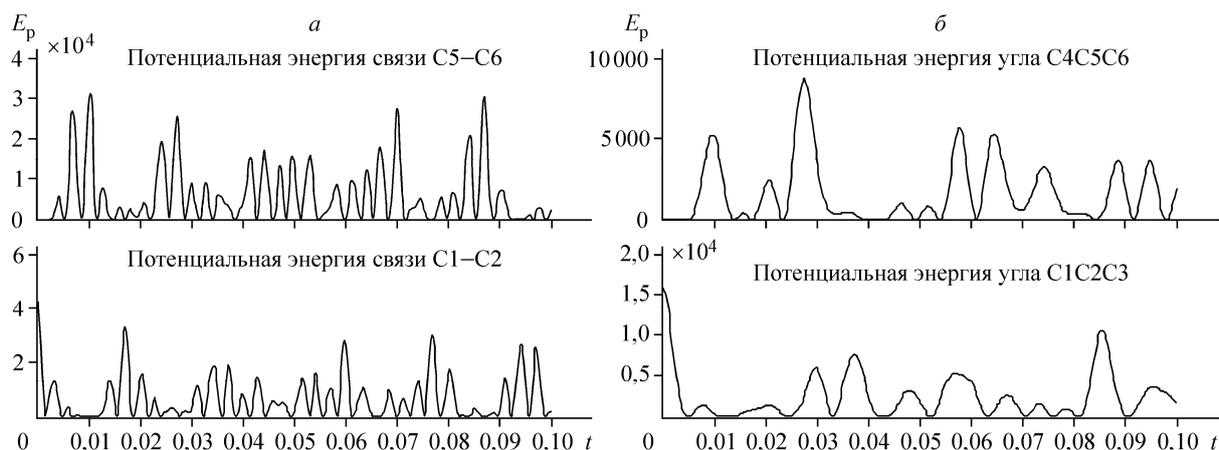


Рис. 1. Модель диметилдиацетилена. Возбуждена связь  $C_1—C_2$ , с задержкой возбуждается связь  $C_5—C_6$  — *а*. Возбужден угол  $C_1C_2C_3$ , с задержкой возбуждается угол  $C_4C_5C_6$  — *б*. Небольшая доля энергии распределяется по другим степеням свободы

Действительно,

$$[\delta \cos \delta t] = I - \frac{1}{2!}[\delta v]^2 t^2 + \frac{1}{4!}[\delta v]^4 t^4 - \dots,$$

$$a \cos At = I - \frac{1}{2!}A^2 t^2 + \frac{1}{4!}A^4 t^4 - \dots$$

Здесь  $A$  — квадратная матрица общего вида. Аналогично для  $[\delta \sin vt]$ .

Для сложной системы это время может оказаться довольно большим. Поэтому на рисунках показаны только начальные стадии, демонстрирующие миграцию энергии в молекулярном пространстве.

Упругости всех связей, валентных углов и др. выбираем по данным о силовых постоянных молекул.

В качестве первого примера рассмотрим процесс миграции энергии в модели диметилдиацетилена. Нумеруем все атомы углерода от левого крайнего в порядке 1, 2, 3, ..., 6. Деформируем модель, растягивая связь  $C_1—C_2$  на 0,1 Å, и следим за энергией правой концевой связи  $C_5—C_6$ . Результат приведен на рис. 1, *а*. Видно, что возбуждается с запаздыванием и удаленная связь с амплитудой энергии  $E_p(t)$ , меньшей исходной в 1,4 раза. Если изменить угол  $C_1C_2C_3$ , то возникнет "изгибное" волновое возмущение угла  $C_4C_5C_6$  (см. рис. 1, *б*).

Следующий пример относится к модели полиена с 17 атомами углерода, в которой для упрощения выровнены длины и силовые постоянные всех  $C—C$  связей. Снова растягиваем связь

$C_1—C_2$  на 0,1 Å и следим за возмущением концевой связи  $C_{16}—C_{17}$ . Волновое возмущение распространяется, конечно, медленнее (рис. 2), но все равно имеет заметную величину (убывает в 10 раз). Предположим теперь, что средний атом цепи имеет существенно другую массу (масса атома германия вместо массы атома углерода). В этом

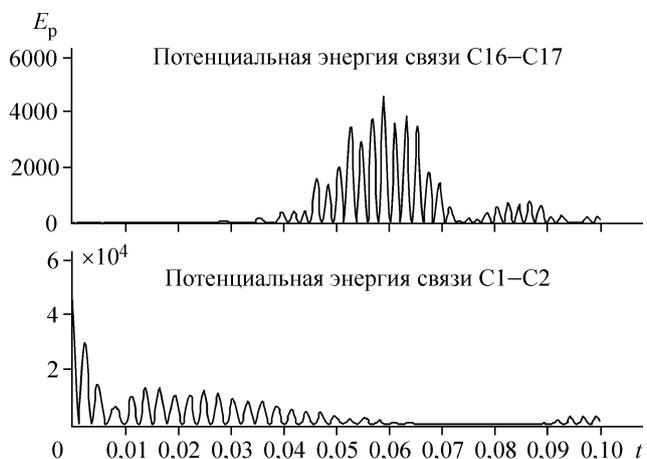


Рис. 2. Модель полиена с 17 атомами  $C$  в цепи. Атомы углерода нумеруются слева направо. Возбуждена связь  $C_1—C_2$ , с задержкой возбуждается связь  $C_{16}—C_{17}$ , но амплитуда энергии меньше в 10 раз

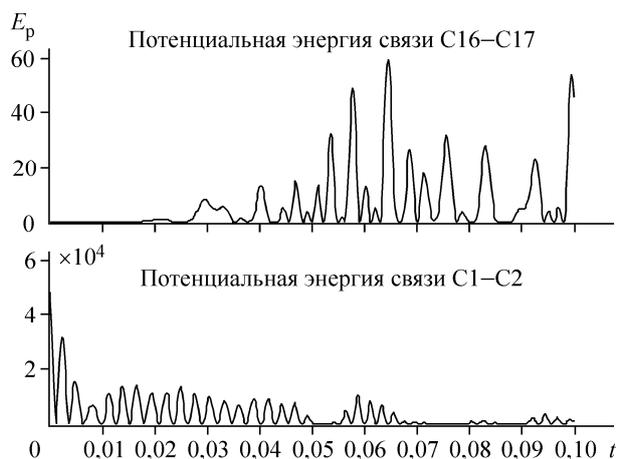


Рис. 3. Центральный атом полиена заменен на германий. Возбуждена связь C1—C2, с задержкой возбуждается связь C16—C17. Амплитуда энергии меньше в 700 раз

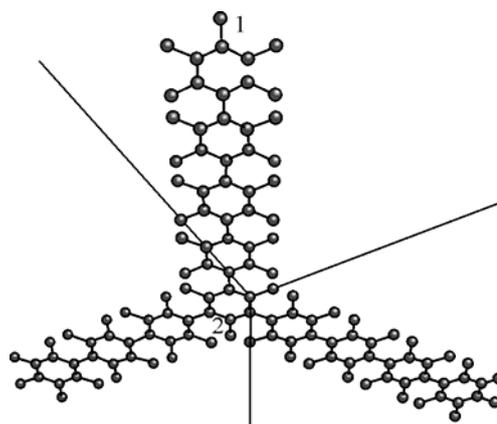


Рис. 4. Все атомы скелета дендромера одинаковы (C) и расположены в одной плоскости. Цифрами указаны связи, для которых выполнен расчет (см. рис. 5)

случае картина передачи возбуждения на правую концевую связь принципиально меняется в результате многократных отражений импульса волны от тяжелого атома, колебания приходят сюда с амплитудой энергии  $E_p(t)$ , меньшей исходной в 700 раз (рис. 3).

Рассмотрим теперь модель структуры с разветвлением типа дендромера (рис. 4). При растяжении концевой связи 1 волновое возмущение достигает связи 2, но практически не распространяется по разветвлениям (рис. 5).

Следующим примером является случай распространения возбуждения в участке алмаза (алмазная нанонить) (рис. 6). В этом случае при возбуждении любой "поверхностной" связи C—C колебательная энергия распространяется по всем степеням свободы и выделенного канала не наблюдается.

Пока мы рассматривали примеры распространения возмущений при растяжении лишь одной из связей: локальный источник распространения волн. Вернемся к модели полиеновой цепи и будем считать, что одновременно на  $0,1 \text{ \AA}$  растянуты концевые связи C1—C2 и C16—C17.

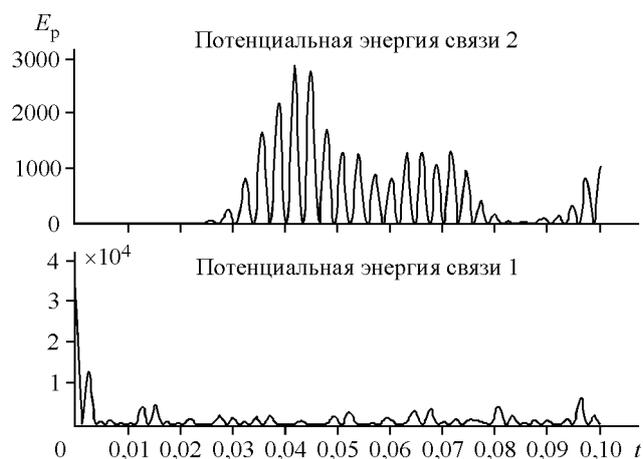


Рис. 5. Модель дендромера. Возбуждена связь 1, с задержкой возбуждается связь 2. Амплитуда энергии меньше в 12 раз

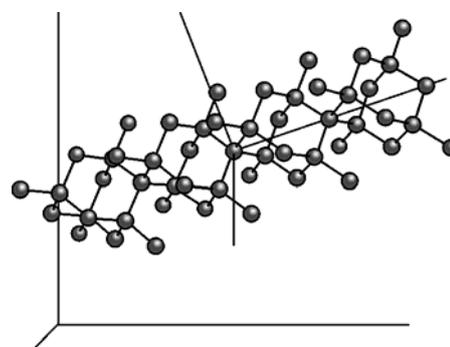


Рис. 6. Участок алмазной нанонити. При возбуждении любой "поверхностной" связи C—C колебательная энергия распространяется по всем степеням свободы, и выделенного канала

Рис. 7. Модель полиена с 17 атомами С в цепи. Одновременно возбуждены две концевые связи C1—C2 и C16—C17, с задержкой возбуждается связь C8—C9. Амплитуда энергии меньше суммарной энергии возбуждения пары связей в 9 раз

Сравним поведение  $E_p(t)$  связи C1—C2 и связи C8—C9 в центре цепи. Видно (рис. 7), что временные зависимости  $E_p(t)$  для этих связей существенно изменяются по сравнению с возмущением только одной связи.

Следующий пример касается молекулы 6-замещенного бензола, где заместителями являются метилзамещенные бензола (рис. 8, а). Растягиваем на 0,1 Å 6 периферийных связей С—С и следим за энергией шести связей центрального бензольного кольца (см. рис. 8, б). Расчет показывает, что 0,3 полной энергии возбуждения достигает центрального кольца. При этом важно заметить два обстоятельства. Во-первых, начальная энергия приходилась на сравнительно мягкие связи С—С, а затем возбуждается жесткое кольцо. То есть, качество части энергии в определенные моменты повышается. Во-вторых, центральное кольцо чаще оказывается в более возбужденном состоянии, чем иные структурные элементы молекулы. Это может создать благоприятные условия для механохимических превращений в таком веществе.

Последний пример снова относится к модели полиена. Расчеты показали, что при ударе по центральному атому С, если вектор сдвига атома лежит в плоскости скелета и перпендикулярен оси цепи, колебательная энергия распространяется почти целиком вдоль цепи. В направлении самого удара, т.е. на связь С—Н, энергия почти не передается. Это означает, что соседние полиеновые цепи, связанные с данной цепью слабыми связями через атомы водорода, не будут чувствовать удара. Происходит трансформация направления распространения механического воздействия на полимерную цепь.

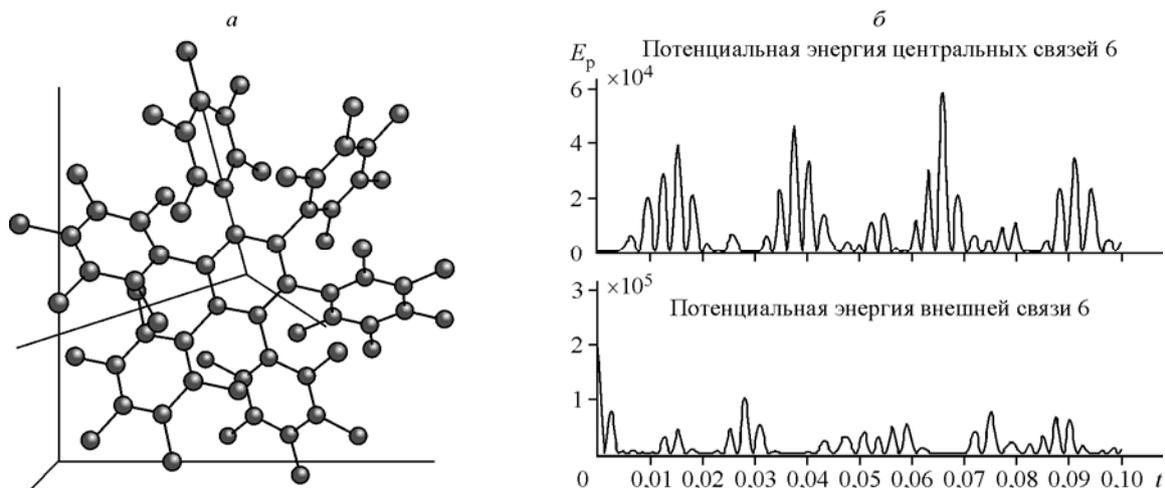
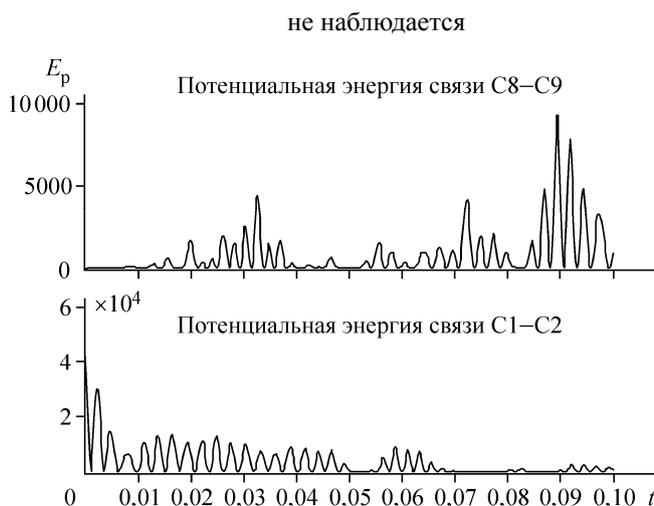


Рис. 8. Модель 6-замещенного бензола. Заместителями являются метилзамещенные бензола. Атомы водорода не показаны — а. Энергия 6 внешних С—С связей и 6 связей центрального бензольного кольца — б



### ВЫВОДЫ

1. Можно сформировать и рассчитать на основе знания силовых и геометрических параметров, заимствованных из данных о структурах и колебаниях средних по величине молекул, миграцию энергии внешнего воздействия на молекулярный нанообъект без ограничений на размерность задачи, его строение и характер возмущения.

2. Энергия внешнего локального воздействия при однородности структуры диссипирует по всему объему объекта. При неоднородности могут существовать преимущественные каналы передачи энергии, причем на довольно большие по молекулярным меркам расстояния. Эффективность передачи зависит от структуры молекулярной системы и форм колебаний.

3. Возможна фокусировка энергий от многих участков внешнего возмущения в одну область молекулярного пространства. В результате такой фокусировки может произойти концентрация энергии в малой области пространства и структурная перестройка атомов (химическая реакция).

4. Энергия импульса внешнего воздействия при подходящей молекулярной структуре может распространяться в направлениях, перпендикулярных направлению вектора действующего импульса. В результате энергия удара не проникает внутрь объекта.

Все эти выводы четко указывают на перспективность использования компьютерных экспериментов для поиска пригодных для разного рода применений молекулярных нанообъектов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Авакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. 2 изд. – Новосибирск: Наука, 1986.
2. *Шиц Е.Ю., Федорова А.Ф., Сафронов А.Ф. и др.* // Докл. АН. – 2007. – **412**, № 3. – С. 353 – 356.
3. *Бендерский В.А., Дубовицкий В.А., Гак Л.Н.* // Химия высоких энергий. – 2008. – **42**, № 4. Приложение "Нанопотоника". – С. 9 – 11.
4. *Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И.* Колебания молекул. 2 изд. – М.: Наука, Физматлит, 1972.
5. *Грибов Л.А., Прокофьева Н.И.* // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 4. – С. 764 – 768.