

УДК 543.539.1:541

**ОБЩИЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРИ НАЛИЧИИ СЛОЖНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ
КОМБИНИРУЮЩИМИ ПОДСИСТЕМАМИ**

© 2009 Л.А. Грибов*, В.И. Баранов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва**Статья поступила 24 апреля 2008 г.*

Рассмотрен процесс преобразования одной молекулярной подсистемы в другую (например, структурная изомер-изомерная перестройка) в условиях, когда имеется группа близких уровней первой подсистемы, в среднем по энергии совпадающих со средней энергией второй (квазивырождение). Показано, что и в этом случае, аналогично рассмотренному ранее резонансу двух уровней двух подсистем, можно построить осциллирующий волновой пакет, приводящий к резонансному переходу от одной подсистемы к другой. Указан метод расчета, который может быть применен для атомных совокупностей любой сложности с любым количеством квазирезонирующих уровней.

Ключевые слова: химические превращения, квазирезонанс, волновой пакет.

ВВЕДЕНИЕ

В монографии [1], являющейся обобщением серии предшествующих работ авторов, предложен подход к описанию процессов химических превращений молекул как переходов между резонирующими состояниями одной и той же совокупности атомов, локализованной в замкнутой области пространства. Простейшим видом таких переходов является структурная изомеризация, например, межизомерный переход метилацетилен—аллен, — число атомов не меняется, и весь процесс происходит в ограниченной области пространства, где находятся в связанном состоянии три атома углерода и четыре атома водорода. Общий гамильтониан для произвольной совокупности атомов легко записать, но если ограничиться такой записью, то задача оказывается неопределенной, поскольку для многоатомных систем может существовать громадное число (для 30—40 атомов до 10^6 и более) достаточно устойчивых структурно-изомерных форм. Это в электронно-ядерном гамильтониане общего вида не учитывается. Чтобы сделать исходную постановку задачи определенной, надо путем задания дополнительного условия выделить из всех возможных решений одно. Обычно это делается с помощью задания некоторого начального расположения ядер, близкого к их расположению в выбранной изомерной форме. Принципиально, что введение такого ограничения нельзя сделать, отправляясь от общих положений квантовой теории. Надо привлекать знания из другой области науки, например, экспериментальные данные о геометрии молекул, правила валентностей и т.д. Прямым следствием такого подхода является, фактически, отказ от решения общего уравнения Шредингера и переход к матричному формализму с использованием базиса электронно-колебательных функций, не являющихся точными и отвечающих тем или иным дополнительным приближениям. На этом существенном моменте, принципиально важном для самой постановки задачи, не всегда акцентируется внимание исследователей.

* E-mail: gribov@geokhi.ru

Проблема доопределения задачи усложняется, если рассматривается не одна структурная форма, а две и более, и учитывается возможность спонтанного перехода одной формы в другую. Здесь уже одной начальной точкой не обойдешься. Задача становится определенной, если с самого начала формировать энергетическую матрицу в неортогональном базисе электронно-колебательных функций комбинирующих молекулярных форм. В этом случае возникает вопрос: как задать значения элементов энергетической матрицы? Ответ на этот вопрос означает выбор той или иной математической модели изучаемого явления.

Все исследование процесса молекулярного превращения сведется к решению уравнения (в матричном виде)

$$i\hbar\dot{C} = HC, \quad (1)$$

где C — матрица-столбец коэффициентов в линейной комбинации базисных функций; H — энергетическая (гамильтонова) матрица. Напомним, что такой способ описания является не менее общим, чем использование операторного формализма Шредингера.

Именно такой подход и использован нами при изучении молекулярных процессов, при которых существенно меняется геометрическая форма молекулярной системы. Рассмотрим общий метод расчета молекулярных процессов при наличии сложных взаимодействий между комбинирующими подсистемами, а именно в условиях, когда имеется группа близких уровней первой подсистемы, совпадающих (по значению средней энергии) с группой близких уровней второй (квазивыврождение).

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ

В этой статье для четкости мы будем говорить об изомерных превращениях. Это не обязательное условие и оно не является ограничением возможных молекулярных превращений, так как можно перейти к описанию реакций разложения и синтеза, сохраняя стационарность состояний комбинирующих подструктур [1].

Вернемся к уравнению (1). Если H — диагональная матрица, то получится N одномерных уравнений (N — число базисных состояний), имеющих простое решение ($k = 1, \dots, N$):

$$i\hbar\dot{c}_k = h_{kk}c_k, \\ c_k = c_k^0 \exp\left(-i\frac{h_{kk}}{\hbar}t\right). \quad (2)$$

Какими бы ни были начальные значения c_k^0 , никаких смешиваний состояний или переходов от одного состояния к другому не будет.

Общее решение матричного уравнения (1) с недиагональной матрицей H тоже известно и имеет вид:

$$C = \left[\exp\left(-i\frac{H}{\hbar}t\right) \right] C^0, \quad (3)$$

где матричная экспоненциальная функция (матричная экспонента) определяется посредством ряда

$$\left[\exp\left(-i\frac{H}{\hbar}t\right) \right] = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left[\left(-i\frac{H}{\hbar}t\right)^m \right] = I - i\frac{t}{\hbar}H - \frac{t^2}{2\hbar^2}H^2 + \dots, \quad (4)$$

I — единичная матрица. Это решение имеет осциллирующий характер, хотя и не периодический в общем случае из-за наложения компонент с некратными частотами. Видно, что даже в том случае, когда начальные условия отвечают "несмешанному" k -му базисному состоянию ($c_k^0 = 1, c_n^0 = 0$ при $n \neq k$), получаем замешивание состояний во времени и волновой пакет для собственных функций:

$$\Psi(t) = \sum_{m=1}^N c_m(t) \varphi_m = \tilde{\varphi} C(t), \quad (5)$$

где φ_m — базисные функции. При этом пакет (5) является осциллирующей функцией, содержащей периодически изменяющиеся слагаемые.

В развиваемой нами теории молекулярных процессов по соображениям, подробно изложенным в монографии [1], диагональные элементы матрицы H принимаются равными значениям уровней энергии для стационарных электронно-колебательных состояний комбинирующих изомеров как изолированных структурных форм ($h_{mm} = E_n$), а недиагональные — $h_{nk} = E_n S_{nk}$, где S_{nk} — интегралы перекрытия функций φ_n и φ_k . Если индексы k и n относятся к одному изомеру, то $S_{nk} = 0$; для разных — $S_{nk} \neq 0$. При таком выборе элементов энергетической матрицы H она получается слабо несимметричной. Нами указан способ вычисления интегралов S_{nk} и показано, что они малы [1]. Это вполне согласуется с экспериментальными данными о том, что изомер-изомерные преобразования маловероятны по сравнению с внутризимерными переходами между уровнями. В противном случае состояния изомерных форм не проявлялись бы как наблюдаемые долгоживущие почти стационарные состояния, очень близкие к состояниям рассматриваемых по отдельности изомерных форм (молекул).

Взаимодействие состояний k и n разных изомеров при E_n , значительно отличающемся от E_k , и при S_{nk} малых также будет пренебрежимо мало. Положение, однако, существенно меняется, если $E_n \approx E_k$. В этом случае возможны резонансные явления и полное смешивание функций изомеров. Это и будет отвечать наиболее вероятным каналам прохождения химического превращения. Поэтому рационально выделить в матрице H блок, который отвечает близким значениям энергий уровней первого и второго изомеров, и именно его и рассматривать в дальнейшем. Тогда $h_{nk} \approx h_{kn}$ с хорошей точностью. Энергетическая матрица H мало изменится, если считать $h_{nk} = 1/2(E_n + E_k)S_{nk}$. Выделенный блок становится симметричным (при резонансе он симметричен изначально). Сохраним за такой матрицей (блоком) обозначение H .

Вернемся к уравнению (1) и совершим в нем преобразование $C = LC'$ с помощью ортогональной матрицы L , приводящей матрицу H к диагональному виду Λ : $\tilde{L}HL = \Lambda$. Тогда выражение (1) принимает вид

$$i\hbar \dot{C}' = \Lambda C' \quad (5)$$

и имеет решение $C' = \left[\exp\left(-i\frac{\Lambda}{\hbar}t\right) \right] C^{0'}$, по форме (набор N одномерных уравнений и решений) совпадающее со случаем диагональной матрицы H (2). Заметим, что поскольку матрица Λ диагональная, то матричная экспонента $\exp\left(-i\frac{\Lambda}{\hbar}t\right)$ также является диагональной матрицей с элементами на диагонали, равными $\exp\left(-i\frac{\lambda_k}{\hbar}t\right)$, где $\lambda_k \equiv \Lambda_{kk}$ — диагональные элементы матрицы

Λ . Очевидно, что $C^{0'} = \tilde{L}C^0$. Выражение для волнового пакета (5), т.е. волновой функции, объединяющей изомеры, будет иметь вид:

$$\Psi(t) = \tilde{\varphi} L \left[\exp\left(-i\frac{\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L}C^0. \quad (6)$$

Соответствующая этой функции средняя энергия равна

$$E_{cp} = \int \tilde{C}^0 L \left[\exp\left(-i\frac{\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L}(\varphi \hat{H} \tilde{\varphi}) L \left[\exp\left(-i\frac{\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L}C^0 dV = \tilde{C}^0 L \Lambda \tilde{L}C^0 = \tilde{C}^0 H C^0, \quad (7)$$

где учтено, что $\int \varphi \hat{H} \tilde{\varphi} dV = H$ при интегрировании по пространственным координатам. Считаем, как это обычно принимается в квантовой химии, что функции φ_k действительны. Значение энергии (7) не меняется во времени и его можно принять за значение некоторого общего для двух комбинирующих структурно-изомерных состояний уровня с волновой функцией (6).

Введем некоторое "среднее" значение элементов диагональной матрицы Λ , приняв его равным $\lambda_{\text{cp}} = E_{\text{cp}}$, и преобразуем ее к виду $\Lambda = E_{\text{cp}}I + \Delta\Lambda$, где диагональная матрица $\Delta\Lambda$ имеет элементы $\Delta\Lambda_{kk} = \Delta\lambda_k = \lambda_k - E_{\text{cp}}$. Тогда после простых преобразований получим

$$\Psi(t) = \exp\left(-i\frac{E_{\text{cp}}}{\hbar}t\right) \left\{ \tilde{\varphi} L \left[\exp\left(-i\frac{\Delta\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \right\} \tilde{L} C^0. \quad (8)$$

Пусть $\varphi = \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{bmatrix}$, где φ_1 — матрица-столбец функций первого изомера, а φ_2 — второго.

Считая, что $C^0 = \begin{bmatrix} C_1^0 \\ 0 \end{bmatrix}$ (вначале, при $t = 0$, заселены состояния только первого изомера), выражение (8) можно переписать в форме:

$$\Psi(t) = \exp\left(-i\frac{E_{\text{cp}}}{\hbar}t\right) \left\{ [\tilde{\varphi}_1, \tilde{\varphi}_2] \left(L \left[\exp\left(-i\frac{\Delta\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L} \right) \right\}_1 C_1^0, \quad (9)$$

где в круглых скобках с индексом 1 собраны столбцы соответствующей матрицы, отвечающие первому изомеру. Если в этой прямоугольной матрице выделить строки для первого и второго изомеров, то получим

$$\Psi(t) = \exp\left(-i\frac{E_{\text{cp}}}{\hbar}t\right) \left\{ \tilde{\varphi}_1 \left(L \left[\exp\left(-i\frac{\Delta\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L} \right)_{11} C_1^0 + \tilde{\varphi}_2 \left(L \left[\exp\left(-i\frac{\Delta\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L} \right)_{21} C_1^0 \right\}. \quad (10)$$

Такая форма записи волнового пакета (8) позволяет наглядно выделить вклады от функций первого (φ_1) и второго (φ_2) изомеров. Выражение в фигурных скобках в формуле (10) отвечает сложным по форме, но имеющим гармонические составляющие квантовым биениям состояний изомеров.

Действительно, используя свойства ортонормированности базисных функций φ_i , отвечающих одному изомеру, и пренебрежимо малого перекрытия функций разных изомеров $\left(\int \varphi_i \varphi_j dV = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases} \right)$ и введя обозначение

$$A \equiv L \left[\exp\left(-i\frac{\Delta\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L} C^0, \quad (11)$$

так что $\Psi(t) = \exp\left(-i\frac{E_{\text{cp}}}{\hbar}t\right) \tilde{\varphi} A$, получим выражение для полной заселенности состояния, отвечающего волновому пакету (10), в виде суммы вкладов, соответствующих базисным состояниям изомеров 1 и 2:

$$\rho = \int \Psi \Psi^* dV = \sum_{i,j} \left(\int \varphi_i \varphi_j dV \right) A_i A_j^* = \sum_i A_i^2 = \rho^{(1)} + \rho^{(2)}, \quad (12)$$

где $\rho^{(1)} \equiv \sum_{i \in (1)} A_i^2$, $\rho^{(2)} \equiv \sum_{i \in (2)} A_i^2$ и $i \in (r)$ обозначает совокупность номеров функций r -го изомера.

Поскольку элементы матрицы-столбца A имеют вид:

$$A_k = \left(L \left[\exp\left(-i\frac{\Delta\Lambda}{\hbar}t\right) \right] \tilde{L} C^0 \right)_k = \sum_n \alpha_n^k \exp\left(-i\frac{\Delta\lambda_n}{\hbar}t\right), \quad (13)$$

можем записать

$$\rho^{(r)} = a^{(r)} + \sum_{i=1}^{N_{\Omega}} b_i^{(r)} \cos \Omega_i t, \quad (14)$$

где $a^{(r)} \equiv \sum_n \left(\sum_{k \in (r)} (\alpha_n^k)^2 \right)$, $b_i^{(r)} \equiv 2 \sum_{k \in (r)} \alpha_n^k \alpha_m^k$, т.е. вклады изомеров $\rho^{(1)}$, $\rho^{(2)}$ осциллируют слож-

ным образом с гармоническими составляющими, имеющими частоты

$$\Omega_i = \left| \frac{\Delta\Lambda_n - \Delta\Lambda_m}{\hbar} \right| = \left| \frac{\Lambda_n - \Lambda_m}{\hbar} \right|, \quad i \equiv (n, m > n) = 1, 2, \dots, N_\Omega. \quad (15)$$

Количество гармонических составляющих Ω_i определяется числом смешиваемых состояний изомеров в волновом пакете и при больших N квадратично растет с его увеличением:

$$N_\Omega = N(N-1)/2 \sim N^2/2. \quad (16)$$

Эти квантовые биения состояний изомеров проявятся в спектральном эксперименте с достаточно высоким временным разрешением из-за осцилляторного характера оптических переходов из состояния волнового пакета в стационарные состояния изомеров. Так, для перехода в l -ое стационарное состояние изомера r имеем выражение, аналогичное по виду формуле (14):

$$w_l^{(r)} = \left| \int \Psi(t) \mu \varphi_{r,l} dV \right|^2 = f_l^{(r)} + \sum_{i=1}^{N_\Omega} g_{li}^{(r)} \cos \Omega_i t, \quad (17)$$

где $f_l^{(r)} \equiv \sum_n \left(\sum_{k, k' \in (r)} \alpha_n^r \alpha_n^{r'} (\mu_{kl} \mu_{k'l}) \right)$, $g_{li}^{(r)} \equiv 2 \sum_{k, k' \in (r)} \alpha_n^r \alpha_m^{r'} (\mu_{kl} \mu_{k'l})$, $\mu_{kl} = \int \varphi_k \mu \varphi_l dV$. Заметим, что

величины частот осцилляций Ω_i (как и их количество) не зависят от начальных условий C^0 , а определяются только видом энергетической матрицы H .

Проиллюстрируем полученные результаты на примерах модельных расчетов. Рассмотрим модель, система уровней которой показана на рис. 1. Ограничимся взаимодействием двух возбужденных состояний изомера 1 и трех изомера 2 ($N=5$). Исходя из типичных для электронно-колебательных состояний сложных молекул значений энергии возбужденных состояний ($E_i \sim 25\,000 \text{ см}^{-1}$), интегралов перекрывания функций изомеров ($S_{ij} \sim 4 \div 12 \times 10^{-4} \sim 10^{-3}$, [1]), вероятностей оптических переходов ($w \sim 10^9 \div 10^{13} \text{ с}^{-1}$) и учитывая условие близости взаимодействующих уровней подсистем, примем величины параметров модели равными для энергетической матрицы

$$H = \begin{pmatrix} 25,00 & 0 & 0,02 & 0,03 & 0,02 \\ 0 & 25,03 & 0,03 & 0,01 & 0,01 \\ 0,02 & 0,03 & 24,95 & 0 & 0 \\ 0,03 & 0,01 & 0 & 25,05 & 0 \\ 0,02 & 0,01 & 0 & 0 & 25,07 \end{pmatrix} \times 10^3 \text{ см}^{-1},$$

для вероятностей переходов из возбужденных состояний в основное первой ($w^{(1)}$) и второй ($w^{(2)}$) подсистем (поляризацию и косые переходы между состояниями подсистем не учитываем)

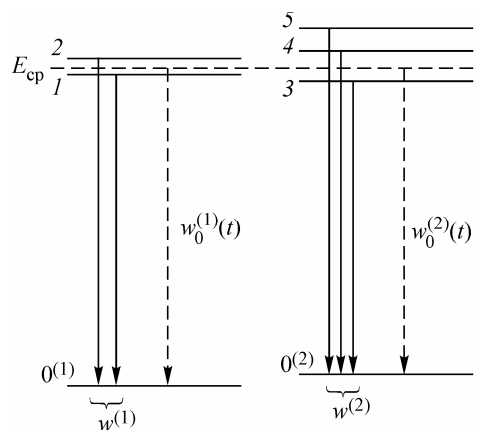
$$w^{(1)} = (\mu^{(1)})^2 = (1,00, 0,95, 0, 0, 0) \times 10^9 \text{ с}^{-1},$$

$$w^{(2)} = (\mu^{(2)})^2 = (0, 0, 1,0, 0,8, 0,9) \times 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

Результаты расчетов для модели, отвечающей начальному заселению в волновом пакете только уровня 1 изомера 1 ($C_1^0 = 1$, $C_i^0 = 0$ при $i = 2, 3, 4, 5$), приведены на рис. 2. Зависимость от времени вкладов состояний изомеров 1 и 2 ($\rho^{(1)}(t)$ и $\rho^{(2)}(t)$, (14)) в суммарное заселение волнового пакета (см. рис. 2, а) и вероятности оптических переходов ($w_0^{(1)}(t)$ и $w_0^{(2)}(t)$, (17)) из состояния волнового пакета в основные состояния изомеров (см. рис. 2, б) наглядно иллюстрирует весьма сложный характер квантовых биений состояний взаимодействующих подсистем, возникающий уже при относительно небольшом числе ($N=5$) квазивыврожденных уровней. Эти осцилляции формируются десятью гармоническими составляющими с частотами, для данной модели равными

Рис. 1. Схема уровней и переходов модельной системы двух изомеров.

Сплошные линии отвечают не взаимодействующим подсистемам, штриховые — состоянию волнового пакета Ψ с энергией $E_{\text{ср}}$ и переходам из этого состояния в основные $0^{(1)}$ и $0^{(2)}$ изомеров 1 и 2; w — вероятности соответствующих переходов



$$\Omega = (1,9, 3,4, 4,3, 5,0, 1,5, 2,4, 3,1, 0,9, 1,6, 0,8) \text{ пс}^{-1}.$$

В отличие от случая резонанса двух уровней [1] из-за не кратности частот квантовые биения носят непериодический характер, хорошо выраженный на рис. 2, *a* и *б*, и они не являются полными — их амплитуда существенно меньше единицы, хотя в отдельные моменты времени она может быть близка к ней (например, при $t \approx 10$ пс; см. рис. 2, *a*). Хотя кинетика процесса релаксации взаимодействующей многоуровневой системы для данной модели в главных чертах, которые будут проявляться в эксперименте с малым временным разрешением, носит экспоненциальный характер, тем не менее, проявление квантовых биений выражено весьма значительно (см. рис. 2, *в*). Наиболее показательна в этом смысле временная зависимость интенсивности соответствующих спектральных линий (см. рис. 2, *г*), где осцилляторные составляющие соизмеримы по величине с общим экспоненциальным затуханием и сложный характер квантовых биений ярко выражен.

Характер квантовых биений взаимодействующей многоуровневой квазивыврожденной системы может существенно изменяться даже при том же наборе гармонических составляющих Ω ,

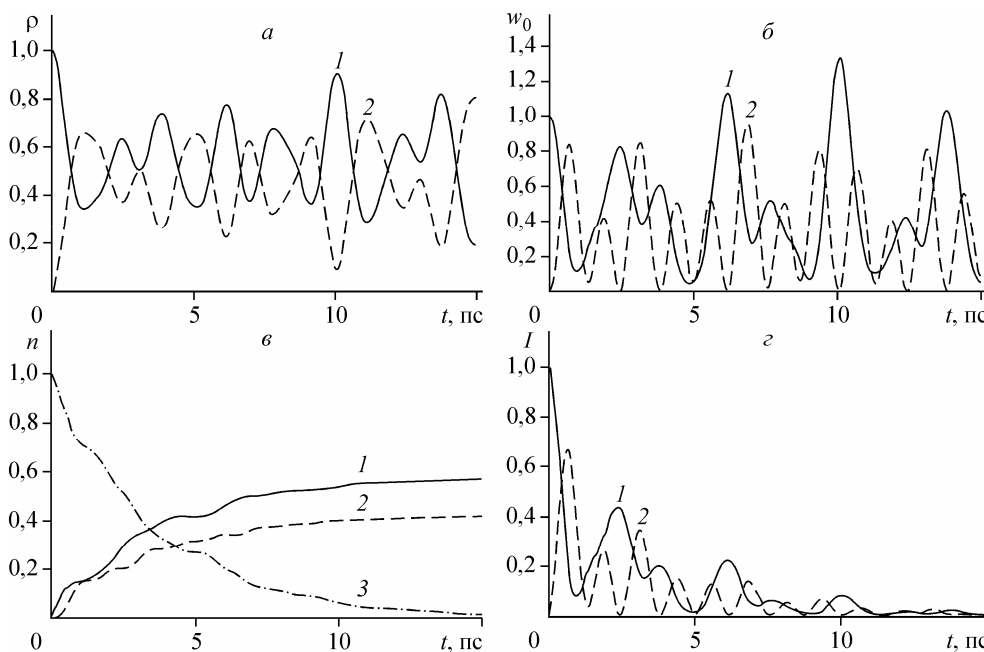


Рис. 2. Результаты расчетов для модели, отвечающей начальному заселению в волновом пакете только уровня 1 изомера 1 (см. рис. 1 и текст), зависимости от времени:

a — вкладов $\rho^{(1)}$ (1) и $\rho^{(2)}$ (2) состояний изомеров 1 и 2 соответственно в суммарное заселение волнового пакета; *б* — вероятности оптических переходов (в отн. ед.) $w_0^{(1)}$ (1) и $w_0^{(2)}$ (2) из состояния волнового пакета в основные состояния изомеров 1 и 2; *в* — заселенности n основных состояний изомеров 1 (1) и 2 (2) и состояния волнового пакета (3); *г* — интенсивности спектральных линий люминесценции (I , отн. ед.), отвечающих переходам из состояния волнового пакета в основные состояния изомеров 1 (1) и 2 (2)

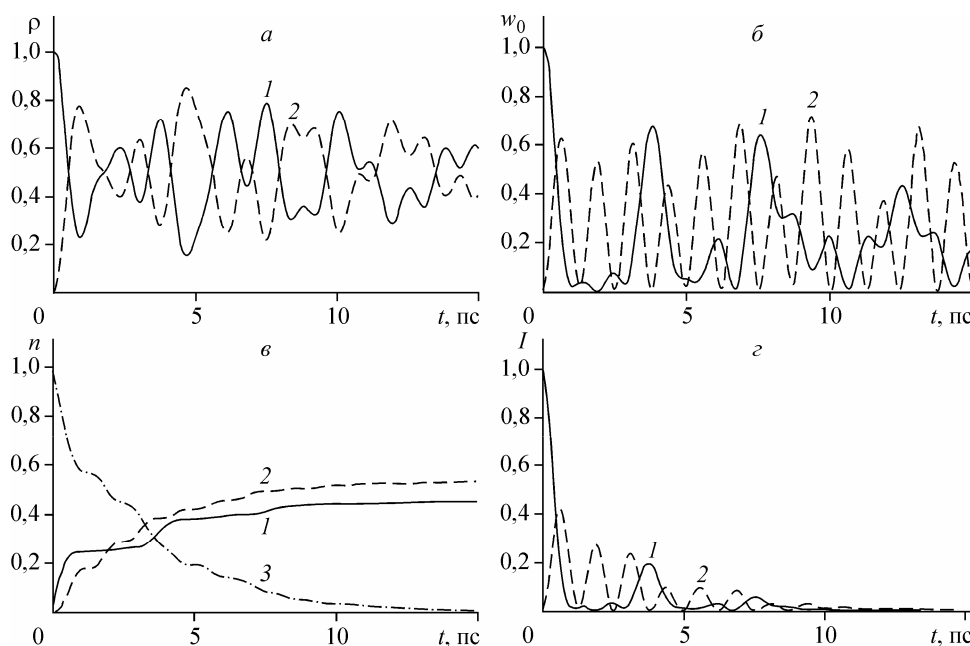


Рис. 3. Результаты расчетов для модели, отвечающей начальному заселению в волновом пакете в равной степени обоих уровней первой подсистемы (см. рис. 1 и текст); а, б, в и г — то же, что и на рис. 2

определяемых матрицей H . Это хорошо видно на втором модельном примере (рис. 3), отвечающем начальному заселению в волновом пакете (10) в равной степени обоих уровней первой подсистемы ($C_1^0 = C_2^0 = 2^{-0,5}$, $C_i^0 = 0$ при $i = 3, 4, 5$). Обращает на себя внимание не только более сложный по форме характер квантовых биений по сравнению с первым примером (сравни рис. 3, а, б с рис. 2, а, б), но и существенно большее их влияние на вид кинетических кривых (сравни рис. 3, в с рис. 2, в), а также интенсивности люминесценции (сравни рис. 3, г с рис. 2, г), так что уже нельзя говорить, даже в среднем, об экспоненциальной зависимости от времени (см., например, кривые I на рис. 3, в, г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рассмотрение процесса преобразования одной молекулярной подсистемы в другую в условиях квазивыврождения групп, близких по энергии уровней двух подсистем, показало, что можно построить волновой пакет, осциллирующий во времени и приводящий к резонансному переходу от одной подсистемы к другой. Поскольку средняя энергия состояния волнового пакета не меняется во времени, этой совокупности квазивыврожденных уровней можно сопоставить некоторый уровень, общий для комбинирующих состояний подсистем, с волновой функцией в форме волнового пакета и энергией, равной этой средней энергии.

Хорошо видно, что имеется близкая аналогия с простейшим двухуровневым случаем — резонансом одного уровня первой формы с одним уровнем второй. В этом случае волновая функция (10) отвечает гармоническим квантовым биениям с частотой $\Omega = h_{21}/\hbar$, определяемой недиагональным элементом энергетической матрицы H (двумерной в данном случае), что полностью совпадает с полученными ранее результатами [1].

В многоуровневом случае возникают существенно более сложные по форме квантовые биения комбинирующих состояний подсистем, содержащие большое число гармонических осцилляторных составляющих, квадратично увеличивающееся с ростом числа квазирезонирующих уровней.

Общий результат в целом по своему физическому содержанию совпадает с ранее полученным в работе [2] и не меняет характера описания химических превращений, положенного в основу подхода, изложенного в монографии [1].

В рамках предлагаемого общего метода расчета молекулярных процессов с учетом сложных взаимодействий между комбинирующими подсистемами все вычисления могут быть проведены для молекул любой сложности при произвольном, отвечающем поставленной задаче векторе начальных условий C^0 и при отсутствии точного резонанса взаимодействующих уровней подсистем без ограничения на их количество.

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. Грибов Л.А. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 2. – С. 207.