

УДК 6:539.2-022.532

## ВОЛНОВЫЕ ДВИЖЕНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

© 2008 Л.А. Грибов<sup>1</sup>, Н.И. Прокофьева<sup>2\*</sup><sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва<sup>2</sup>Московский государственный строительный университет

Статья поступила 5 декабря 2007 г.

В очень крупных молекулярных объектах (наноструктурах) — дендромеры, супрамолекулы, полимеры, нанотрубки и др. — внешние возмущения могут носить локальный характер. После прекращения действия такого возмущения в структуре нанообъекта могут возникнуть волновые движения атомов очень сложного вида. Это, в свою очередь, может приводить не только к передаче сигнала внутри объекта, но и к появлению стоячих волн и образованию пучностей и накоплению энергии в других участках системы, т.е. возникновению энергетических ловушек. Ранее подобные вопросы не исследовались. В настоящей статье предлагается метод расчета развития соответствующих процессов во времени для крупных молекулярных структур произвольного строения и размера.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** колебания молекул, нестационарные процессы.

Классическая задача о колебаниях упруго связанных атомов при любом начальном возбуждении решена уже давно (см., например, [ 1 ]). Использовались, однако, декартовы координаты и система уравнений движения Ньютона. Переход к произвольным координатам и уравнениям Лагранжа приводил к резкому усложнению задачи из-за зависимости кинематических коэффициентов от колебательных координат. При работе с молекулярными объектами декартовы координаты, по целому ряду причин, неудобны. Известно, что в теории колебаний молекул применяются разнообразные криволинейные системы координат: так называемые естественные и др. При этом при постановке задач для очень крупных объектов вводится, как правило, большое (до нескольких тысяч) число зависимых координат, последующее исключение которых требует дополнительных усилий. Весьма вероятно, что именно по этим причинам задачи о волнах в молекулах ранее, насколько известно автору, не рассматривались. Работы в области теории колебаний молекул были направлены только на развитие методов расчетов стационарных состояний. Эти методы изложены во многих монографиях, в частности, в монографии [ 2 ], до сих пор остающейся одной из тех, где соответствующая проблема изложена наиболее полно.

Принципиальным при решении сформулированной выше новой задачи является требование сохранения общего подхода к выбору координат, возможности использования банков молекулярных параметров, фрагментирования и т.д. Другими словами, требуется "достройка" теории колебаний молекул без изменения ее фундамента.

Покажем, как можно распространить методы расчетов стационарных состояний молекул на нестационарные.

В классике стационарным состояниям для малых колебаний отвечают нормальные колебания, а в квантовой механике — соответствующие гармонические собственные функции. С помощью линейной комбинации таких функций можно описать и функции стационарных состояний для колебаний достаточно большой амплитуды. Необходимые вычислительные методы описаны в [ 3 ]. В молекулах могут быть, однако, и такие процессы, которые уже нельзя отно-

---

\* E-mail: gribov@geokhi.ru

силь к стационарным. Особенно это относится к очень крупным молекулам и молекулярным системам. Например, при столкновении двух крупных молекул, прежде всего, появятся деформации их группировок в области контакта. С точки зрения классики, в этом случае во всем пространстве молекулярных структур возникнут сложные бегущие волны, отражения их на границах и т.д. Можно сказать, что локальное граничное возмущение будет диссипировать по всей молекулярной структуре. Энергия возбуждения, в начальный момент локализованная в малой области молекулярной структуры, будет передаваться в другие части молекулярного объекта.

Если в молекуле имеются участки, в которых допустимо существование характеристических по форме колебаний, то такие колебания могут возбудиться с образованием локализованных пучностей. В результате энергия первоначального локализованного возбуждения может при подходящих условиях передаваться внутренним группировкам и, более того, задержаться на таких группировках. При периодическом внешнем воздействии на молекулу повторение такого процесса может привести к накоплению энергии в группировках, удаленных от периферии и находящихся внутри молекулярной системы. Это, в свою очередь, может стимулировать такие перестановки атомов, которые имеют новую геометрическую структуру.

Получится своеобразная энергетическая ловушка. В полимерах и молекулярных кристаллах при импульсных внешних механических воздействиях также возникнут бегущие волны. При выраженной анизотропии кристалла соответствующий волновой процесс может оказаться очень сложным. Волны могут образоваться и при бомбардировке поверхности нанобъекта не реагирующими молекулами. Как уже отмечалось, подобные явления и целый ряд других, которые могут представить очень большой интерес, практически не исследовались. Здесь мы имеем дело с областью науки о микромире, занимающей промежуточное положение между традиционной теорией стационарных состояний молекул и также достаточно хорошо разработанной и применяющейся для анализа поведения очень большого числа взаимодействующих частиц молекулярной динамикой.

Выше мы воспользовались классической картиной и механической моделью. Ясно, что нечто подобное должно существовать и в области квантовых явлений. В квантовой механике развивающиеся во времени процессы описываются зависящим от времени уравнением Шредингера. При этом, если в классике надо задать начальные условия, например, указывая смещения отдельных атомов, то в квантовой механике дело осложняется тем, что надо задать начальную волновую функцию. В первом случае имеется простая наглядная картина. Во втором эта наглядность полностью теряется, если только не ограничиться задачами о переходе системы из начального также стационарного состояния в другое. Состояние же мгновенно деформируемой на периферии и, следовательно, возмущенной системы не является стационарным. Покажем теперь, как можно, опираясь на развитую теорию колебаний молекул и методы расчета, перейти к решению уже не стационарных, а динамических задач, сохраняя при этом многие расчетные приемы, использование произвольной системы естественных координат и накопленных значений силовых постоянных и др.

Начнем с классики. В этом случае уравнения движений для нормальных осцилляторов можно записать в матричной форме

$$\frac{dP}{dt} = -[\delta v]^2 Q. \quad (1)$$

Здесь  $Q$  — матрица-столбец нормальных координат;  $P$  — матрица-столбец сопряженных импульсов;  $[\delta v]$  — диагональная матрица частот нормальных колебаний.

Для нормальных осцилляторов  $P = \frac{dQ}{dt}$  и, поэтому,

$$\ddot{Q} = -[\delta v]^2 Q.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$Q = [A \sin vt + B \cos vt] = [\delta \sin vt][A] + [\delta \cos vt][B]. \quad (2)$$

Выражение в квадратных скобках есть столбец с элементами:  $\alpha_k = A_k \sin \nu_k t + B_k \cos \nu_k t$ ,  $[A]$  и  $[B]$  — столбцы коэффициентов и  $[\delta \sin \nu t]$ ,  $[\delta \cos \nu t]$  — диагональные матрицы. Постоянные  $A_k$  и  $B_k$  должны определяться начальными условиями.

Исследование динамики колебаний подразумевает исследование распространения локального возбуждения по пространству молекулярного объекта.

Учтем, что  $Q = L'_p q$ , где  $q$  — естественные координаты, описывающие отдельные фрагменты молекулы. Штрих означает транспонирование. Поскольку хорошо известная в теории малых колебаний матрица  $L_p = \text{const}$ , то  $\dot{Q} = L'_p \dot{q}$ . Отсюда

$$Q(t=0) = L'_p q(t=0),$$

$$\dot{Q}(t=0) = L'_p \dot{q}(t=0)$$

и, далее,

$$[B] = L'_p q(t=0),$$

$$[\nu A] = [\delta \nu][A] = L'_p \dot{q}(t=0),$$

$$[A] = [\delta \nu]^{-1} L'_p \dot{q}(t=0).$$

Таким образом, элементы  $A_k$  и  $B_k$  в столбцах  $[A]$  и  $[B]$  найдены:

$$B_k = \sum_n l_{pkn} q_n(t=0),$$

$$A_k = \sum_n \nu_k^{-1} l_{pkn} \dot{q}_n(t=0).$$

Здесь  $q_n(t=0)$  и  $\dot{q}_n(t=0)$  — начальные изменения естественных координат и  $\dot{q}_n$  — скорости этих изменений;  $l_{pkn}$  — элементы  $k$ -й строки матрицы  $L'_p$ . Пользуясь теперь соотношением  $q = L_q Q$  и зная поведение  $Q$ , получим

$$q = L_q [\delta \sin \nu t] [\delta \nu]^{-1} L'_p \dot{q}(t=0) + L_q [\delta \cos \nu t] L'_p q(t=0). \quad (3)$$

Таким образом, естественные координаты будут меняться по сложному закону как линейные комбинации  $\sin \nu_k t$  и  $\cos \nu_k t$ , где  $\nu_k$  — частоты нормальных колебаний. Следовательно, начальное локальное возбуждение будет распространяться по всему молекулярному пространству.

Пользуясь формулой (3), можно построить графики зависимости всех  $q_k$  от времени и графики зависимости парциальных распределений энергии по естественным координатам —  $E_k(t) = u_{kk} q_k^2(t)$ . Это позволяет выявить не только появление в отдельных участках молекулы локализованных пучностей энергии, но и время их существования.

В свою очередь, появление таких энергетических пучностей может привести к реализации структурной изомеризации или разложения внутри молекулы при возбуждении ее периферии, например, за счет столкновений.

Можно построить анимационные картины соответствующих смещений атомов, пользуясь хорошо известной формулой для форм колебаний в декартовой системе координат  $\delta r = EB'L_p Q$  (где  $E$  — это диагональная матрица безразмерных обратных масс атомов, а  $B$  — матрица, выражающая скорости изменения естественных колебательных координат через декартовы скорости входящих в их состав атомов).

Обратимся теперь к квантовому рассмотрению. Пусть  $\phi_k$  есть собственные функции оператора  $\hat{H}$ . Поскольку они образуют полный ортонормированный набор, то любая функция  $\psi$  может быть для любого момента времени представлена суммой  $\psi(t) = \sum_k c_k(t) \phi_k$ . Требование

нормировки приводит к равенству  $\sum_k c_k^2(t) = 1$ .

Если выбран конечный набор  $\varphi_k$ , то равенство  $\psi(t) = \sum_k c_k(t)\varphi_k$  при произвольной функции  $\psi(t)$  может быть лишь приближенным. Выберем такую функцию  $\psi(t)$ , которая выражается конечной суммой введенных  $\varphi_k$ . Изменение функции  $\psi(t)$  во времени описывается временным уравнением Шредингера  $i\hbar\dot{\psi} = \hat{H}\psi$ . При подстановке выбранного представления функции  $\psi$  в это уравнение найдем:

$$i\hbar \sum_k \dot{c}_k(t)\varphi_k = \hat{H} \sum_k c_k(t)\varphi_k = \sum_k c_k(t)E_k\varphi_k.$$

Умножая это равенство на одну из функций  $\varphi_k$  и интегрируя по пространственным координатам с учетом ортонормированности функций  $\varphi_k$ , получим:

$$i\hbar\dot{c}_k(t) = E_k c_k(t).$$

Отсюда

$$c_k(t) = c_k(0)\exp\left(-\frac{iE_k t}{\hbar}\right).$$

Здесь  $c_k(0)$  — начальное значение коэффициента (при  $t=0$ ). Для молекулы надо принять  $E_k$  равной сумме энергий нормальных осцилляторов, функции которых входят как сомножители в общую функцию  $\varphi_k$  с заданным набором квантовых чисел.

В матричных обозначениях можно сразу для всех  $c_k(t)$  записать:

$$c(t) = \left[ \delta \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) \right] c_0.$$

Здесь  $\left[ \delta \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) \right]$  — диагональная матрица с элементами  $\alpha_k = \exp\left(-\frac{iE_k}{\hbar}t\right)$ ,  $c(t)$  и  $c(0)$  — соответствующие матрицы-столбцы. Элементы столбца  $c(0)$  также должны быть нормированными. Чтобы найти коэффициенты  $c(0)$  при произвольной деформации молекулы перейдем к наглядному классическому представлению. Воспользуемся для этого средними значениями естественных координат. Столбец средних значений естественных координат  $\bar{q} = L_q \bar{Q}$ .

Для каждого элемента  $\bar{Q}_m$  столбца  $\bar{Q}$

$$\bar{Q}_m = c'_0 \left[ \delta \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) \right] [\varphi Q_m \varphi'] \left[ \delta \exp\left(-\frac{iE}{\hbar}t\right) \right] c_0. \quad (4)$$

Здесь  $[\varphi Q_m \varphi']$  — квадратная симметричная матрица с элементами  $\langle k | Q_m | n \rangle$ . Диагональные элементы этой матрицы будут нулевыми, а недиагональные равны матричным элементам для первых степеней координат и подчиняются определенным правилам отбора.

Видно, что появятся квантовые биения с частотами  $\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar}$ , отвечающими частотам колебательных переходов, и что  $\bar{Q}_m(t)$ , как и в классике, будет выражаться сложной линейной комбинацией  $\cos(\omega_{kn}t)$  и  $\sin(\omega_{kn}t)$ . При  $t=0$

$$\bar{Q}_m(t=0) = c'_0 [\varphi Q_m \varphi'] c = \sum_{k>n, n \neq 0} \langle k | Q_m | n \rangle c_{0k} c_{0n}.$$

Пользуясь соотношением  $\bar{Q} = L_p \bar{q}$ , можно, задавая произвольным образом для локальных участков пространства молекулы начальные значения  $\bar{q}_k$ , найти и значения  $\bar{Q}_m(t=0)$ . Это позволяет построить для разных  $Q_m$  систему линейных уравнений, в которой неизвестными являются всевозможные произведения  $(c_{0k}c_{0n})$  при  $k > n$ .

Эта система будет в матричных обозначениях иметь вид

$$\bar{Q}(t=0) = [\langle k | Q | n \rangle] [c_{0k} c_{0n}]. \quad (5)$$

Здесь  $[\langle k|Q|n\rangle]$  — прямоугольная матрица с элементами  $\langle k|Q_m|n\rangle$  и  $[c_{0k}c_{0n}]$  — матрица-столбец всех возможных произведений  $(c_{0k}c_{0n})$ . Индекс  $m$  относится к строке матрицы.

Вычисляя матрицу, псевдообратную к матрице  $[\langle k|Q|n\rangle]$ , получим:

$$[c_{0k}c_{0n}] = [\langle k|Q|n\rangle]^{-1} \bar{Q}(t=0). \quad (6)$$

Зная величины  $\alpha_{kn} = c_{0k}c_{0n}$  для сочетаний индексов  $k = 1$  и  $n = 2, 3, \dots$  и полагая  $c_{01} = 1$ , найдем  $c_{0n} = \alpha_{kn}$  при  $n \neq 1$ . Для окончательного уточнения значений  $c_{0k}$  используем требование нормировки.

Таким образом, коэффициенты в ЛК  $\psi(t=0) = \sum_k c_k(t=0)\varphi_k$  связываются с классическими характеристиками при локальных исходных возмущениях в молекулярном пространстве. Это позволяет вычислить изменения  $\bar{Q}_m$  во времени при заданных начальных условиях. Чтобы результат был сравнимым с классикой, надо в дальнейшем брать либо  $\text{Re}\bar{Q}_m$ , либо  $(\text{mod}\bar{Q}_m)^{1/2}$ . Тогда можно создать и анимационную картину движений ядер при распространении начального возбуждения в молекуле.

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. — М.: Наука, 1967.
2. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. — М.: Наука, 1972.
3. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1998.