

## ДВИЖЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНОМ МИРЕ

Л. А. Грибов

*ЛЕВ АЛЕКСАНДРОВИЧ ГРИБОВ – профессор, доктор физ.-мат. наук, институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), лаборатория молекулярного моделирования и спектроскопии, член-корреспондент РАН. E-mail: l\_gribov@mail.ru*

*Для описания развивающихся процессов в молекулярном мире, таких как внутримолекулярные переходы между уровнями энергии и химические превращения, предложено использовать многомерное пространство с координатами – заселённостями уровней. Пространственные формы молекул и Ван-дер-Ваальсовы комплексы характеризуются естественными координатами. Строится энергетическая матрица с учётом резонансных состояний и квантовых биений. Это позволяет построить единую систему дифференциальных уравнений первого порядка для одновременного описания изменений внутримолекулярных состояний и химических превращений.*

**Ключевые слова:** квантовая теория молекул, химические реакции, кинетические уравнения.

## MOTION IN THE MOLECULAR WORLD

L.A. Gribov

*It is proposed to use a multi-dimensional space with coordinates - populations of energy levels to describe the processes evolving in the molecular world, such as intramolecular transitions and chemical transformations. Spatial forms of the molecules and Van der Waals complexes are characterized by the natural coordinates. Energy matrix is constructed taking into account the resonance states and quantum beats. This allows us to obtain a combined system of first-order differential equations to describe both changes of the intramolecular states and chemical reactions.*

**Keywords:** quantum theory of molecules, chemical reactions, kinetic equations.

В данной статье обсуждается вопрос о том, как можно в общем виде математически описать развивающиеся во времени процессы в молекулярном мире и применить это описание для вычислений наблюдаемых характеристик. Конечно, многие аспекты рассматривались и ранее. Нет смысла, однако, приводить здесь ссылки на многочисленные литературные источники, чтобы не загружать статью литературным обзором, тем более, что всё это можно легко найти в интернете. Укажем только, что излагаемый ниже подход ранее, насколько известно автору, не предлагался. Данная работа основана на результатах, которые были обобщены в монографии [1].

Заголовок содержит термин «движение». Он, как известно, употребляется при обсуждении самых разных меняющихся во времени ситуаций. Уточним, что понимается как движение в нашем случае.

Пусть имеется функция  $F(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$  в многомерном пространстве, зависящая от пространственных координат  $q_1, q_2$  и т.д. и времени. В математике прибегают к следующему приёму. Записывают все значения координат  $q_1, q_2$  и др. в форме столбца  $\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$ . Такой столбец (вектор) есть

частный случай матрицы и определяет положение точки в пространстве. Столбец, в клетках которого размещаются производные  $dq_1/dt$ ,  $dq_2/dt$  и др. принимается в качестве характеристики скорости  $V=dQ/dt$  в том же пространстве.

При  $q_1=\text{const}$ ,  $q_2=\text{const}$  и т.д. считают, что движение отсутствует.

Обратимся теперь к молекулярному миру. Пусть в некотором объёме имеются молекулы сортов 1, 2 и 3. Представим себе, что эти молекулы могут переходить из одной изомерной формы в другую и вступать в разного типа реакции. В результате через некоторый промежуток времени появятся молекулы сортов 4, 5 и 6. Если мы следим только за количеством молекул каждого сорта  $n_1$ ,  $n_2$  и т.д., то можно сказать, что события развиваются в многомерном пространстве в зависящих от времени координатах  $n_1$ ,  $n_2$  и др. В начальный момент, поскольку молекулы 4, 5 и 6 ещё не появились, координаты  $n_4$ ,  $n_5$  и  $n_6$  равны нулю. Потом значения этих координат уже нулю не равны. В некоторый другой момент времени все молекулы сорта 1 могут исчезнуть. Тогда  $n_1(t=0) \neq 0$ , а после некоторого  $t$   $n_1(t)=0$ .

Предположим, что мы следим не только за количеством молекул, но и за их структурами при химических реакциях. Тогда ситуация усложняется.

Для упрощения вначале обсудим многомерные реакции изомеризации. Каждая изомерная форма характеризуется фигурой вполне определённой геометрии. Известно также, что для одного и того же набора атомов может существовать большое число устойчивых геометрических форм – структурных изомеров (рис. 1).

Любые геометрические формы изомеров могут быть описаны одной и той же системой так называемых естественных координат: значения расстояний между атомами, углов между прямыми, пересекающимися в одной точке (атоме) и направленными в стороны двух других и т.д. [2, 3]. Если для первого изомера в качестве естественных координат вводятся длины связей, валентные углы и др., то те же величины уже не будут естественными координатами для другой изомерной формы. Для последующих рассуждений это, однако, не имеет значения. Важна общность геометрических координат (рис. 2).

Расположение точек, отвечающих фигурам, изображённым на рис. 2, в одном и том же пространстве (A–B и B–C и угол ABC) показано на рис. 3. Принципиально, что расположение этих точек не зависит от трансляций и поворотов молекул, как в обычной декартовой системе.

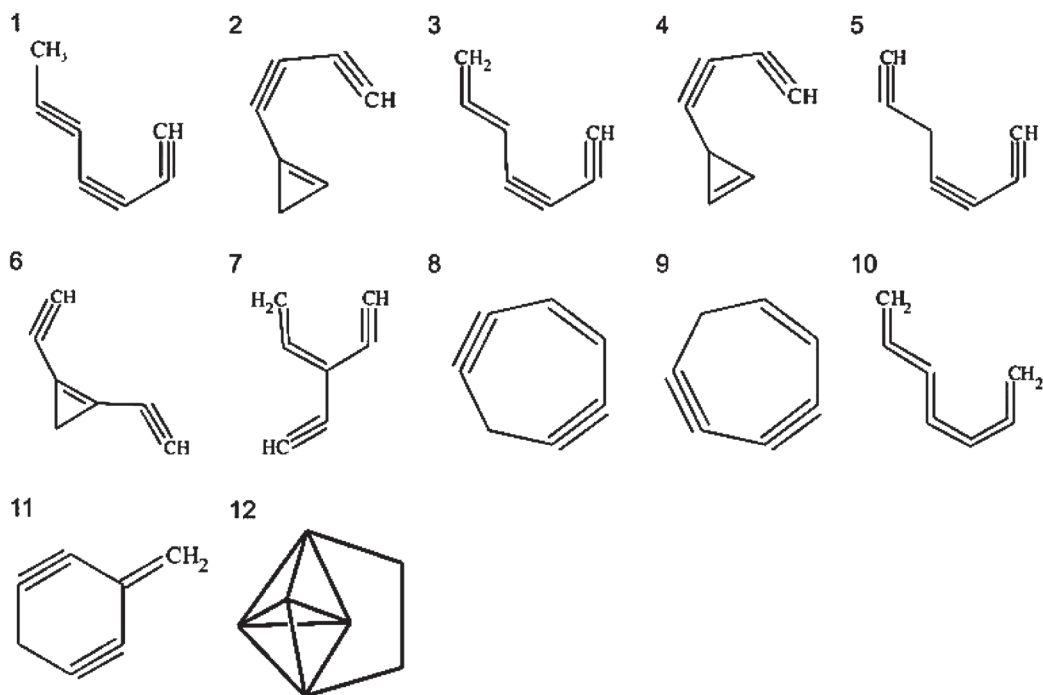


Рис. 1. Некоторые из 914 возможных структурных изомеров с общей брутто-формулой  $C_7H_4$   
Для компактности рисунка линейные участки изомеров изображены изогнутыми

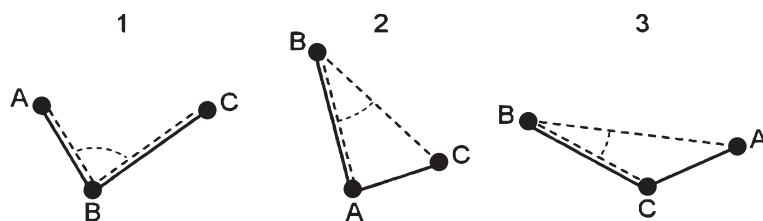


Рис. 2. Три фигуры разной геометрии с одним и тем же сочетанием атомов А, В и С

Жирными линиями обозначены валентные связи, пунктирными – одни и те же координаты – расстояния между атомами А–В и В–С и угол АВС

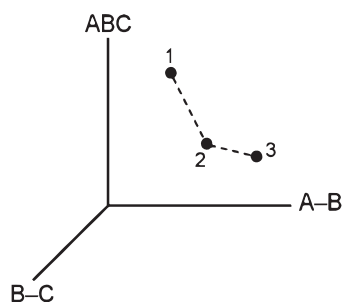


Рис. 3. Точки в пространстве трёх независимых координат (А–В, В–С и угол АВС), отвечающие фигурам, изображённым на рис. 2

То, что все изомерные состояния можно охарактеризовать точками в одном и том же геометрическом пространстве позволяет, в принципе, построить необходимый для расчёта характеристик молекулы гамильтониан общий для всех изомеров.

Здесь необходимо остановиться на одном принципиальном вопросе.

Прежде чем обратиться к математическому оформлению любой решаемой задачи, надо определить модель, характеризующую изучаемый объект или явление. Если выбрать модель, в которой молекула рассматривается просто как система, состоящая из взаимодействующих по закону Кулона заряженных частиц, и записать соответствующее этой модели уравнение Шредингера, то всё, что можно получить – это вывод о том, что такое уравнение может иметь решения, отвечающие стационарным значениям энергии. Это и сделал Жислин [4, 5]. Результат, однако, не приводит ни к какой конкретике. Конкретика получается, если учесть результаты экспериментов, показывающих, что ядра атомов в любых молекулах движутся в ограниченных пределах, которые и надо указать с самого начала. Для того чтобы записать отвечающий такому эксперименту гамильтониан, можно сохранить кулоновские взаимодействия электронов друг

с другом и электронов и ядер, но взаимодействия между ядрами считать уже не кулоновскими, а упругими [6]. В этом случае гамильтониан для конкретной изомерной формы однозначно определяется только с помощью задания координат ядер и потенциала, ограничивающего область их локализации.

Молекулярные процессы подчиняются законам квантовой механики, а не классической. Непрерывные кривые, связывающие точки 1, 2 и 3 в рассматриваемом пространстве, вводить нельзя. Положения точек в пространстве во времени не меняются. Реакция заключается в появлении новых изомерных форм, но не в сдвиге точек. Это значит, что для описания развития процесса во времени надо вводить дополнительную характеристику. В квантовой теории такой характеристикой является заселённость уровня энергии. Для одной изолированной молекулы заселённости меняются скачком для пары взаимодействующих состояний: один уровень теряет заселённость, равную единице, а второй приобретает такую заселённость.

Для множества молекул, с чем обычно и имеют дело на практике, заселённость уровня определяется числом молекул данного сорта, имеющих полную энергию, отвечающую этому уровню. В этом случае можно рассматривать значение заселённости  $k$ -го уровня  $n_k$  как непрерывную величину. При внутримолекулярных переходах и химических превращениях, которые всегда развиваются во времени, вполне можно, поэтому, считать, что  $n_k = n_k(t)$  есть непрерывная функция времени. При учёте всех уровней энергии в молекуле со значениями  $E_k$  и возможных переходов между ними можно ввести вектор  $N(t)$  с элементами  $n_k(t)$ . Для ансамбля разных изомеров вектор  $N$  должен включать координаты  $n_k$  и их производные по времени для всех уровней, учитываемых при выборе модели.

Приведём пример. Для случая трёх уровней разных изомеров процесс превращения первого изомера в два других описывается тремя координатами заселённостей  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$ . В начальный

момент времени  $n_1=1, n_2=0$  и  $n_3=0$ . В момент времени  $t \neq 0$  найдём точку с координатами  $n_1(t) < 1, n_2(t) > 0$  и  $n_3(t) > 0$  (рис. 4). Получается, как и в классической физике, непрерывная кривая, которую и целесообразно называть траекторией реакции. Кривая отвечает положениям конца вектора  $N$ . Для описания развивающегося во времени процесса можно ввести и скорость реакции как производную  $V=dN/dt$ .

Координаты  $q_k$  и  $n_k$  не зависят друг от друга. Они образуют два разных подпространства.

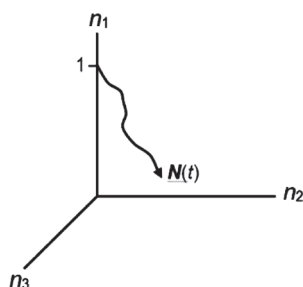


Рис. 4. Траектория реакции в координатах заселённости (основных) состояний трёх изомеров

Начальные условия  $n_1=1, n_2=0$  и  $n_3=0$

Вернёмся к подпространству геометрических координат. Они кинетики реакции не отражают. Посмотрим, какие выводы можно, тем не менее, сделать на основании задания только расположения точек в такой координатной системе.

Пусть нам известен гамильтониан  $H(q_1, q_2, \dots)$  во всём пространстве геометрических координат. Тогда можно найти собственные волновые функции  $\Psi(q_1, q_2, \dots)$ . Может оказаться (это и выполняется для изомеров), что квадраты волновых функций имеют хорошо выраженные максимумы при некоторых фиксированных значениях координат  $q_1, q_2$  и т.д. Тогда наиболее вероятные геометрические формы молекулы будут как раз расположены в тех же точках. Значения уровней энергии для структур, отвечающих таким точкам, будут разными. Одно из них минимально – это основное состояние. Другие относятся к возбуждённым, но долгоживущим. Их относят к квазистационарным. Такие состояния существуют в молекулах и проявляются в виде изомеров, но отсутствуют в атомах. Появление квазистационарных (долгоживущих) состояний следует как из общей квантовой теории молекул, так и из экспериментальных фактов. Принципиально, что возможен переход из одного квазистационарного состояния в другое (изомеризация) как в результате внешнего воздействия, так и без него (спонтанно). В последнем случае всегда с понижением энергии. При изомер-изомерном пе-

реходе квадрат функции  $\Psi^2$  меняется непрерывно от одного максимума до другого. Возникает аналогия с классикой.

В физике любое устойчивое состояние как в классике, так и в квантовой теории принято характеризовать так называемой потенциальной ямой. Отсюда следует, что поверхность потенциальной энергии для одной и той же совокупности атомов, способной к образованию разных устойчивых геометрических форм, должна быть «многоямной» (рис. 5в). Она описывается непрерывной функцией в пространстве геометрических координат. Положение дна каждой ямы отвечает точке в таком пространстве.

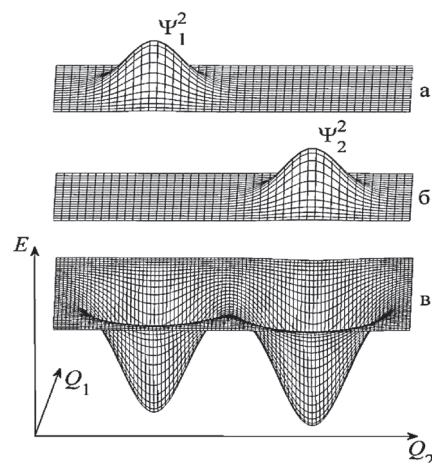


Рис. 5. Схематическое изображение расположения максимумов волновых функций и потенциальных ям двух изомеров

В тех же точках расположены максимумы квадратов волновых функций, отвечающие изомерным формам (рис. 5а и 5б). Глубина ям отсчитывается «вниз» от значения энергии плазмы, состав которой отвечает совокупности атомов. Превращение одной изомерной формы в другую трактуется как переход из первой ямы во вторую. К сожалению, такую поверхность, во-первых, невозможно единственным образом записать в системе геометрических координат, а, во-вторых, не ясно как потом решать задачу с потенциалом, этой функции соответствующим. К счастью, общую волновую функцию можно с приемлемой точностью представить с помощью линейной комбинации функций  $\phi_k^{(i)}$ , отвечающих состояниям системы внутри потенциальной ямы для данного изомера (см. Приложение).

Переход из одной ямы в другую в принципе возможен, если среди функций  $\varphi_k$  для разных изомеров найдутся как минимум две ( $\varphi_1^{(n)}$  и  $\varphi_2^{(m)}$ ), для которых выполняется условие  $S_{12} = \int \varphi_1^{(n)*} \varphi_2^{(m)} dv \neq 0$ . Знак \* означает комплексное сопряжение. В дальнейшем для простоты (верхние) индексы ( $n$  и  $m$ ) будем опускать.

Это так называемый интеграл перекрывания. Отличие  $S_{12}$  от нуля возможно, когда ямы не слишком удалены друг от друга или когда комбинирующие для двух изомеров функции  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  относятся к значениям энергии, близким к «верхам» ям. Именно здесь границы ям сильно сближаются, а области задания функций  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  расширяются.

Такой взгляд сразу же позволяет сделать важные выводы, вполне подтверждаемые практикой:

1. Реакция изомеризации между формами с сильно различающейся геометрией маловероятны или вообще запрещены. Переход от одной изомерной формы к другой с сильно отличающейся геометрией возможен только путём нескольких последовательных реакций.
2. В сложных молекулах реакции изомеризации возможны только в локальных областях взаимного расположения ядер, т.е. реакционных центрах. В этих центрах число меняющих свои расположения ядер должно быть минимальным. Это выполняется для так называемых характеристических колебаний молекулы [2, 3].

Мы получили, таким образом, ряд общих выводов о поведении объектов молекулярного мира, не прибегая к эмпирическому обобщению химических экспериментов.

Выше мы говорили о расстоянии между точками в пространстве геометрических координат. Заметим, что, если координаты  $q_i$  независимы, то расстояние между двумя точками в многомерном пространстве определяется, как и в обычной декартовой системе координат, простым выражением:

$$D = \sqrt{\sum_{k,l} (q_k - q_l)^2}. \text{ Это позволяет легко про}$$

гнозировать возможность химических реакций на уровне «да» или «нет».

Обсудим теперь ход химических реакций.

Для того чтобы сделать более понятными дальнейшие рассуждения обратимся к классическому эксперименту. Пусть на не туго натянутую нить подвешены два совершенно одинаковых маятника. Приведём левый маятник в состояние колебаний. В этот же момент правый маятник покоится. Обнаружится следующее: после нескольких

колебаний левого маятника начнёт колебаться правый маятник. При этом амплитуда колебаний левого маятника будет уменьшаться вплоть до нуля, а правого – возрастать до исходной амплитуды левого. Затем процесс начнёт развиваться уже справа налево. Такая (без потерь) картина будет существовать бесконечно долго. Наблюдая за колебаниями маятников можно сделать вывод, что хотя энергия колебаний пары маятников во времени не меняется, но полностью локализуется она то в области левого, то в области правого маятника. Это случай проявления эффекта биений при резонансе.

Оказывается, что сходное явление существует и в квантовой механике. Если в двух ямах имеются очень близкие или равные по значениям уровни энергии  $E_1$  и  $E_2$  ( $E_1 = E_2 = E$ ) и если интеграл перекрывания функций разных ям отличен от нуля, то образуется общее для двух ям состояние с энергией  $E$  (резонансный уровень) и волновой функцией

$$\Psi_{1,2} = (\varphi_1 \cos \omega t + i\varphi_2 \sin \omega t) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right),$$

где частота колебаний  $\omega \sim S_{12}$ . Это позволяет «лестницу» уровней энергии всех изомерных форм изобразить в одной энергетической шкале. Появляются переходы с возбуждённого уровня первого изомера на резонансный уровень и, далее, переходы, во-первых, с этого уровня на нижележащие уровни того же изомера, а, во-вторых, переходы на нижележащие уровни второго изомера. Возникает устойчивое изомер-изомерное превращение.

Здесь уместно обратить внимание на один важный момент. Переходы между уровнями энергии одной ямы возможны при поглощении кванта (снизу вверх) и при излучении (сверху вниз). В первом случае требуется внешнее воздействие, во втором переход возможен и без него – спонтанное излучение. Для описания таких процессов Эйнштейн предложил так называемые коэффициенты поглощения ( $A$ ) и спонтанного излучения ( $B$ ). Такие величины могут быть вычислены с помощью современных методов теории молекулярных спектров.

Инициировать химическое превращение можно, если с помощью воздействия электромагнитной волны перевести молекулу с нижнего уровня на верхний (см. крайнюю левую стрелку на рис. 6). Пусть теперь совершается спонтанный переход «вниз» на резонансный уровень (следующая стрелка). Тогда при возрастании значений  $\sin \omega t$  (см. выше формулу для  $\Psi_{1,2}$ ) и слагаемого  $\varphi_2 \sin \omega t$  возникнут условия для спонтанного перехода на один из более низких уровней второго изомера.



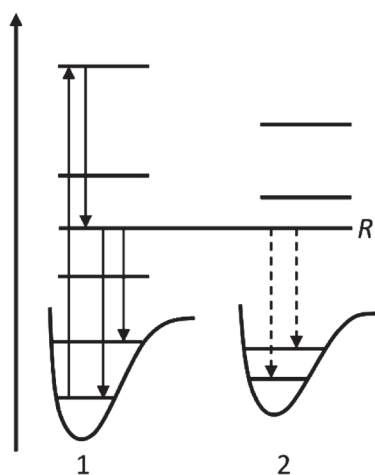


Рис. 6. Схема уровней и переходов между ними для пары ям. R – резонансный уровень

Произойдёт наблюдаемое химическое превращение одной устойчивой формы в другую. Весь процесс описывается с помощью вероятностей переходов.

Обратим внимание на то, что если бы отсутствовала возможность спонтанного излучения, то и химическое превращение не произошло бы. Получается важный вывод: в химических превращениях спонтанное излучение является одним из основных факторов, определяющих возможность реакции, т.е. скачка в пространстве геометрических координат из одной точки, характеризующей геометрию исходного изомера, в другую.

Вторым фактором, принципиально влияющим на кинетику реакции, является частота квантовых биений  $\omega$ . Если спонтанные переходы с резонансного уровня «вниз» возможны как в первой яме, так и во второй, но  $\omega$  мала, то переход произойдёт в первой яме, но не во второй: значение  $\varphi_2 \sin \omega t$  не успеет нарасти.

В случае, когда частота  $\omega$  велика и вероятность спонтанного перехода «вниз» с резонансного уровня для первой ямы мала, а вероятность спонтанного перехода «вниз» во втором изомере существенно больше, чем в первом, то преимущественно будет заполняться именно второй изомер. Вероятности переходов  $1 \rightarrow 1'$  и  $1 \rightarrow 2$  оказываются различными, что и отражается в известных графических зависимостях, изображённых на рис. 7.

Получается результат, вполне подтверждаемый экспериментами. Ограничимся этим, и не будем рассматривать иные следствия, например, правило Аррениуса и др. Укажем только, что если ввести значения конкретных вероятностей переходов между изомерами  $1 \rightarrow 2$ ,  $1 \rightarrow 3$ ,  $2 \rightarrow 3$  и т.д., то

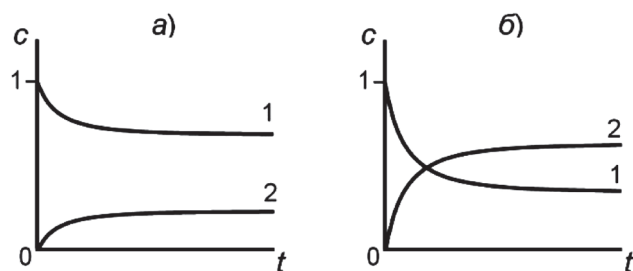


Рис. 7. Зависимости концентраций (c) двух изомеров от времени при изомер-изомерном превращении для различных соотношений вероятностей внутриизомерных переходов

Левый график (а) соответствует случаю, когда вероятность перехода  $1 \rightarrow 1'$  внутри первого изомера больше, чем вероятность перехода  $1 \rightarrow 2$  внутри второго изомера. Правый график (б) показывает процесс уменьшения концентрации первого изомера и возрастания её для второго, когда вероятность перехода  $1 \rightarrow 1'$  меньше, чем вероятность перехода  $1 \rightarrow 2$

результаты всех химических превращений можно найти, решая дифференциальное уравнение

$$\frac{dN}{dt} = PN.$$

Здесь  $P$  – квадратная матрица значений всех вероятностей межизомерных переходов.

Решение написанного уравнения при начальном условии  $n_1 = 1$ , а  $n_2$  и другие – нулевые (заселён первый изомер, а остальные отсутствуют) при  $P = \text{const}$  имеет вид  $N(t) = \exp(Pt)N_0$ . Здесь использованы матричные обозначения. Задание матрицы  $P$  позволяет количественно описать как ход реакционного процесса, так и его конечный результат. Можно сказать, что матрица  $P$  играет роль силы. При введении резонансных уровней энергии матрица  $P \neq \text{const}$ . Её элементы будут зависеть от  $\cos^2 \omega t$  и  $\sin^2 \omega t$ . Это, однако, не отражается существенно на решении уравнения.

Выше мы всё время говорили об изомер-изомерных превращениях. Теперь вспомним, что при любых реакциях сохраняется число и тип атомов. Это позволяет рассматривать реакции разложения как результат такой изомеризации, при которой прочность некоторых связей падает почти до нуля, что и создаёт возможность отделения одной группы атомов от другой. Реакции присоединения происходят при таком сближении групп атомов и таком взаимном расположении этих групп, что в результате превращения Ван-дер-Ваальсова комплекса становится возможной изомеризация с образованием прочных связей. Это

позволяет описать и такие процессы в одной и той же системе геометрических координат.

Теперь заметим, что цель науки заключается не только в объяснении наблюдаемого процесса, но, главное, в его прогнозе. Это, разумеется, требует математического оформления, которое неизбежно базируется на разного рода моделях, никогда точно не отражающих объекта или явления Природы. Более того, для описания одного и того же объекта или явления могут использоваться разные подходы, не сводимые один к другому. Например, задача об уровнях энергии и функциях молекулы  $\text{NH}_3$  может быть решена путём сшивки функций для двух одинаковых ям, а может рассматриваться как «одномая», но с «горбом» посередине.

Это простейший случай.

Теория реакций несравнимо более сложная. Прежде чем приступить к математическому оформлению, надо ввести, например, форму ям. Это сделать однозначно тоже нельзя. Без отбора наиболее выгодных для практики моделей и их параметров не обойдётся!

Именно поэтому для описания процессов в классике создавалась инженерная надстройка, которая и позволила превращать фундаментальное знание в практическое умение. Нет основания думать, что квантовая теория будет развиваться иначе.

Сошлёмся на авторитетное мнение П. Дирака: «Если бы не инженерное образование, я, наверное, никогда не добился бы успеха в своей последующей деятельности, потому что достижение успеха требовало отказа от точки зрения, что следует иметь дело лишь с точными уравнениями и результатами, получаемыми логически из принятых на веру известных точных законов. Инженеры занимались поиском уравнений, пригодных для описания Природы. Им не было дела до того, как эти уравнения получены. Отыскав уравнения, инженер брался за логарифмическую линейку и получал необходимые ему результаты.

Все сказанное убедило меня, что инженерный подход – наилучший. Мы стремились к описанию Природы. Нам хотелось найти уравнения, которые описывали бы Природу, и лучшими оказывались обычно приближённые уравнения. Приходилось смиряться с отсутствием строгой логики и ограничивать себя придумыванием уравнений, которые были бы способны описывать Природу» [7].

Именно в этом и заключается цель и направление развития квантовой химии.

## Приложение

Выше была изложена общая идея описания движения в молекулярном мире. Сейчас остано-

вимся на основных моментах подробнее. Уже говорилось, что воспользоваться с самого начала точным гамильтонианом, в котором в потенциале вводятся только кулоновские взаимодействия частиц, невозможно. Целесообразно, в частности, вводить упругие взаимодействия ядер и тем самым ограничивать их движения [6], не закрепляя положений. В общем случае нужен многоминимумный потенциал, а он не может быть однозначно задан.

Нет, поэтому, смысла искать одно уравнение для сложной проблемы о реакциях, тем более, что вообще сомнительно, что удастся добиться точного прогноза. Разумно развивать методы, во-первых, физически ясные, а, во-вторых, обеспечивающие прогноз с приемлемой для практической деятельности достоверностью.

Вспомним, что квантовые задачи можно решать с помощью как дифференциальных уравнений (Шрёдингер), так и матриц (Гайзенберг). В данном случае удобнее обратиться к матричной формулировке, при которой введение конкретного потенциала вообще не требуется. Надо указать лишь обоснованный способ построения энергетической матрицы  $H_{\text{я}}$ . Будем рассуждать следующим образом.

Пусть обычными методами решены задачи для каждой из изомерных форм по отдельности. Имеем равенства

$$H_1\phi_1 = E_1\phi_1, H_2\phi_2 = E_2\phi_2 \text{ и т.д.}$$

Здесь  $H_1$ ,  $H_2$  и т.д. – электронно-ядерные гамильтонианы, описывающие состояния каждой из изомерных форм. Индексы для различных значений  $E$  и  $\phi$  внутри изомеров, как и ранее, исключаем.

Практика показывает, что найденные по отдельности для таких форм значения уровней энергии и волновые функции позволяют вычислить наблюдаемые характеристики, достаточно хорошо согласующиеся с экспериментом. Это даёт основание утверждать, что и действие общего оператора  $H_{\text{я}}$  на общие для изомеров функции  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  с приемлемой точностью близко к действию операторов  $H_1$  и  $H_2$  на локализованные в ямах функции  $\phi_1$  и  $\phi_2$  (электронно-ядерные). На этом основании считаем, что  $H_{\text{я}}\Psi_{\text{я}} \approx H_1\phi_1 = E_1\phi_1$  и т.д.

Если не учитывать возможность перехода между изомерными структурами, то энергетическую матрицу надо принять в форме

$$H = \begin{bmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{bmatrix}.$$

Для ясности используем упрощённую матрицу.

Энергетическая матрица для модели, которая отражает возможность химического превращения, должна содержать недиагональные элементы. По аналогии с ЛКАО построим матрицу  $H$  в базе функций изомеров. Тогда

$$H^{(\text{прибл})} = \begin{bmatrix} E_1 & E_2 S_{12} & E_3 S_{13} \\ E_1 S_{12} & E_2 & 0 \\ E_1 S_{13} & 0 & E_3 \end{bmatrix}.$$

Считаем, что для изомеров 2 и 3 в векторе  $Q$  точки сильно удалены. Учтено, что недиагональные матричные элементы  $h_{12} = \int \Psi^* H_{\text{эя}} \Psi dv \approx \int \varphi_1^* H_2 \varphi_2 dv = E_2 S_{12}$ . Аналогично для других. Матрица получается несимметричной. Это связано с тем, что на функции  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  действует не один общий оператор, а разные.

Для построения корректной математической модели при переходе к матричному формализму воспользуемся приёмом, применяемым в полуэмпирических методах квантовой химии, и выделим в матрице  $H^{(\text{прибл})}$  только симметричную часть. Поскольку все недиагональные элементы матрицы  $H^{(\text{прибл})}$  заведомо малы (вероятность изомер-изомер-ных превращений мала), то такое преобразование вполне можно использовать для построения энергетической матрицы. Симметризованная матрица имеет вид:

$$H^{(\text{прибл})} = \begin{bmatrix} E_1 & \frac{1}{2}(E_1 + E_2)S_{12} & \frac{1}{2}(E_1 + E_3)S_{13} \\ \frac{1}{2}(E_1 + E_2)S_{12} & E_2 & 0 \\ \frac{1}{2}(E_1 + E_3)S_{13} & 0 & E_3 \end{bmatrix}.$$

Если теперь, например,  $E_3$  сильно отличается от  $E_1$  и  $E_2$ , то малый недиагональный элемент

$$h_{13} = \frac{1}{2}(E_1 + E_3)S_{13}$$

не внесёт вклада в решение полной задачи и, поэтому, делая ещё один шаг в построении модели, его тоже можно считать равным нулю. При равенстве, например,  $E_1 = E_2 = E$  ситуация иная: даже малый недиагональный элемент

$$h_{12} = \frac{1}{2}(E_1 + E_2)S_{12} = ES_{12}$$

даёт заметный вклад в решение. Появится расщепление уровня  $E$  и соответствующий дублет  $E_{1,2} = E \pm ES_{12}$ . Это при решении зависящего от времени уравнения приведёт к резонансу и образованию волнового пакета, мигрирующего между первым

и вторым изомерами и к эффекту квантовых бие-ний, которые и определяют физику переходного состояния.

В самом деле, зависящее от времени матрич-ное уравнение для блока второго порядка для резо-нирующих состояний (структур) общей энергетич-еской матрицы будет иметь вид

$$i\hbar \begin{bmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E & \Delta E \\ \Delta E & E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix},$$

где  $\Delta E = ES_{12}$  и  $c_1$  и  $c_2$  – коэффициенты при базисных функциях  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ . Считая, что при  $t=0$   $c_1=1$ ,  $c_2=0$  (начальным состоянием является определяемое экспериментально состояние изомера 1 с функцией  $\varphi_1$ ), найдем

$$\Psi(t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right) (\varphi_1 \cos \omega t + i\varphi_2 \sin \omega t).$$

Отсюда получим

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

Здесь  $\omega = \Delta E/\hbar$ .

Обратим внимание на то, что описанный под-ход показывает, что разные формулировки кван-товой теории выступают как взаимодополняющие в соответствии с принципом Бора [8].

При вычислении интегралов перекрывания для недиагональных элементов энергетической матрицы, при построении которой учитываются связи между состояниями реагирующих под-структур, вполне можно учитывать возможность разделения электронных и ядерных переменных. Тогда общий интеграл перекрывания содержит два сомножителя. Вычисление отвечающего колебаниям интеграла перекрывания требует пере-хода к единой системе нормальных координат [2, 3]. Связь таких координат (обычно обозначае-мых символами  $Q_2$  и  $Q_1$ ) для исходной и конечной конфигурации ядер в реагирующих подструкту-рах передаётся соотношением  $Q_2 = AQ_1 + b$ . Матри-ца  $A$  определяет поворот и изменение масштаба координат  $Q_2$  при переходе от  $Q_1$ , а слагаемое  $b$  характеризует сдвиг нулевых точек для систем координат  $Q_1$  и  $Q_2$ . Чем больше этот сдвиг, тем меньше интеграл перекрывания. Можно пока-зать, что вероятность реакции будет уменьшаться как  $\exp(-b^2)$ .

Вычисление интеграла перекрывания для электронной составляющей в декартовых коор-динатах требует так называемой взаимной ориен-тации функций реагирующих подструктур. Это



можно сделать приближённо. Операция, однако, довольно громоздка.

Трудности снимаются, если перейти к естественным координатам [6]. Тогда в грубом приближении можно считать, что интегралы перекрывания для электронных составляющих равны единице, а в более точном, что  $S_{1,2} = \sum_k c_1^{(k)} c_2^{(k)}$ , где  $c_1^{(k)}$  и  $c_2^{(k)}$  – коэффициенты в ЛК базисных функций. Сам набор базисных функций комбинирующих подструктур не должен меняться при реакциях. Это отвечает тому экспериментальному факту, что элементы при реакциях сохраняют в основном свои свойства.

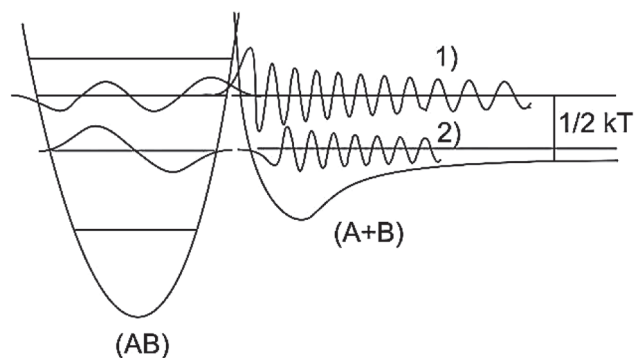
Резонансные безызлучательные переходы возможны только между состояниями одной симметрии и мультиплетности. При реакции получающийся изомер должен либо «высветиться», либо потерять энергию за счет столкновений.

Кинетика реакции изомеризации будет определяться нарастанием во времени заселенности нижнего (основного) уровня комбинирующей изомерной формы, а общий выход реакции будет равен сумме  $n(t) = \sum n_i(t)$ , где  $n_i(t)$  – заселенность  $i$ -го уровня изомера в данный момент времени.

Реально всегда имеем дело не с сильно разреженным газом, а с плотной средой. Тогда появляется новый фактор – столкновения молекул. Возникают переходы с потерей энергии и передачей её трансляционным степеням свободы. Такие переходы также являются безызлучательными и очень сильно влияют на распределение заселенностей всех уровней. В этой статье эти вопросы не обсуждаются.

Отметим ещё один важнейший момент. Выше говорилось о возможности описать реакции разложения как частный случай изомеризации.

Для реакций присоединения это не столь очевидно. Обратим теперь внимание на то, что чаще всего они идут в плотных средах. Тогда возникают связанные с Ван-дер-Ваальсовыми силами колебательные относительные движения компонентов Ван-дер-Ваальсовых комплексов. Это отражается в известной «волне» изотермы реального газа [9]. Хотя «ямы» комплексов и неглубокие, но зато широкие. Это и приводит к проникновению колебательной волновой функции широкой «ямы» достаточно далеко за её границу и к появлению заметной величины интеграла перекрывания с функцией образующейся молекулы. Можно, поэтому, сделать вывод о том, что наряду со спонтанным излучением, о роли которого говорилось выше, силы Ван-дер-Ваальса (универсальные межмолекулярные взаимодействия) также являются необходимым фактором, определяющим существование реакций присоединения. Сказанное поясняется рисунком 8.



**Рис. 8. Схематическое изображение сечений потенциальной поверхности системы из двух молекул перед реакцией (A+B) и продукта реакции (AB) и наложения соответствующих волновых функций**

*Для возбуждённых колебательных состояний должно наблюдаться заметное перекрывание волновых функций (кривая 1) и замешивание связанного и несвязанного состояний. При понижении температуры ( $T_2 < T_1$ ) функции не перекрываются, и смешивание состояний становится невозможным (кривая 2)*

Принципиально, что реакции присоединения могут идти при малых температурах и являются, как правило, экзотермическими: глубина ямы (AB) больше, чем ямы (A+B).

При описаниях любых реакций должна использоваться одна и та же система пространственных координат. Если к тому же сохранить в гамильтониане потенциал, учитывающий только кулоновские взаимодействия электронов и ядер, то изомерные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия можно рассматривать как возможные решения одного и того же уравнения. При реакции присоединения происходит переход из менее глубокой ямы в более глубокую, а при реакции разложения наоборот.

Населенности состояний изомерных форм при последовательной изомеризации и обычных вероятностях оптических переходов быстро уменьшаются в ряду изомеров, т.е. процесс изомеризации затухает. Появление значительных концентраций конечной изомерной формы возможно при малых вероятностях «высвечивания» возбужденных уровней (сил осцилляторов электронных переходов) промежуточных форм. Тем не менее, даже в этих сложных для наблюдения случаях, эффект изомеризации и его динамика могут быть зарегистрированы при соответствующей постановке спектрального эксперимента (выбор условий возбуждения и наблюдения и др.). Компьютерное моделирование обеспечивает возможность прогноза и интерпретации эксперимента.

При подходящем выборе моделей и их параметров можно оценить квантовые выходы фотохимических реакций.

Покажем теперь, как можно записать систему дифференциальных уравнений для цепочки реакций, инициированных импульсным монохроматическим электромагнитным полем. Для этого надо, наряду с изомер-изомерными превращениями, описать реакции разложения и присоединения.

Для реакций разложения это очевидно. Если заселённость исходного состояния 1 (способного к распаду Ван-дер-Ваальсова комплекса) равна  $n_1$ , а при распаде получаются компоненты 2 и 3 с заселённостями  $n_2$  и  $n_3$ , то искомая система уравнений должна быть следующей:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\alpha n_1, \quad \frac{dn_2}{dt} = \alpha n_1, \quad \frac{dn_3}{dt} = \alpha n_1.$$

Коэффициент  $\alpha = \text{const}$  ( $0 < \alpha \leq 1$ ) характеризует вероятность разложения.

Для реакции присоединения ситуация осложняется. При присоединении надо учитывать необходимость сближения частиц 1 и 2. Это определяется вероятностью нахождения одновременно частиц 1 и 2 в одном и том же малом объёме  $V$ . Она будет равна произведению вероятностей нахождения в этом объёме частиц 1 и 2:  $n_1 n_2 / V^2$ . Если это учесть, то процесс появления новой молекулы с заселённостью  $n_3$  можно охарактеризовать также системой трёх уравнений:

$$\frac{dn_1}{dt} = -\beta n_1 n_2, \quad \frac{dn_2}{dt} = -\beta n_1 n_2, \quad \frac{dn_3}{dt} = \beta n_1 n_2.$$

Здесь  $\beta = V^{-2}$ . При начальных условиях  $n_1(0) = N_1$ ,  $n_2(0) = N_2$  и  $n_3(0) = 0$  и принятом для определённости соотношении  $\Delta N = N_1 - N_2 > 0$  получим

$$n_1(t) = N_1 \frac{\Delta N}{N_1 - N_2 \exp(-\beta \cdot \Delta N \cdot t)},$$

$$n_2(t) = N_2 \frac{\Delta N}{N_1 \exp(\beta \cdot \Delta N \cdot t) - N_2},$$

$$\begin{cases} \frac{dn_1}{dt} = -p_{12} n_1 \cos^2 \omega t - p_{13} n_1 & \frac{dn_2}{dt} = (p_{12} n_1 - p_{23} n_2) \cos^2 \omega t - p_{24} n_2 \sin^2 \omega t \\ \frac{dn_3}{dt} = p_{13} n_1 + p_{23} n_2 \cos^2 \omega t & \frac{dn_4}{dt} = p_{24} n_2 \sin^2 \omega t - \alpha n_4 & \frac{dn_5}{dt} = \alpha n_4 - \beta n_5 n_7 \\ \frac{dn_6}{dt} = \alpha n_4 - p_{67} n_6 & \frac{dn_7}{dt} = p_{67} n_6 - \beta n_5 n_7 & \frac{dn_8}{dt} = \beta n_5 n_7 \end{cases} \quad (1)$$

$$n_3(t) = N_1 N_2 \frac{1 - \exp(-\beta \cdot \Delta N \cdot t)}{N_1 - N_2 \exp(-\beta \cdot \Delta N \cdot t)}.$$

Таким образом,  $n_1(t)$  уменьшается от  $N_1$  до  $N_1 - N_2$ ,  $n_2(t)$  уменьшается от  $N_2$  до 0, а число пар  $n_3(t)$  увеличивается от 0 до  $N_2$ .

Всё сказанное выше позволяет составить систему дифференциальных уравнений первого порядка, описывающую сложное многоступенчатое превращение. В качестве примера рассмотрим процесс, показанный на рис. 9. Состояния 1, 2 и 3 относятся к первому изомеру, уровень 2 резонансный и возможен переход в 4. Структура 4 неустойчива и разлагается на 5 и 6. Уровни 6 и 7 относятся к третьему изомеру, не совпадающему по числу атомов с первым и вторым. Появляющиеся молекулы 5 и молекулы третьего типа в состоянии 7 способны вступать в реакцию присоединения.

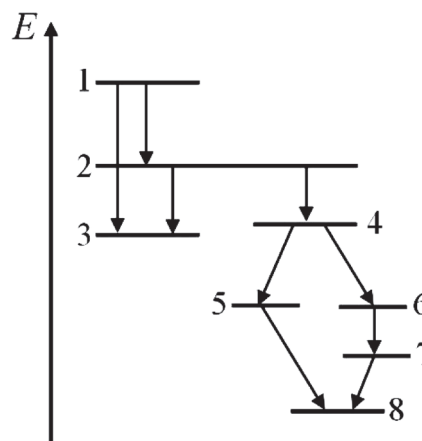


Рис. 9. Схема многоступенчатого процесса

Соответствующая система уравнений будет иметь вид (1).

Результат будет зависеть от начальных условий  $n_1(0)=1$ ,  $n_{2,\dots,8}(0)=0$  и, если считать, что вероятности спонтанных переходов  $p_{ij}$  предварительно заданы, от параметра  $\omega$ . Значение  $\omega$  нельзя найти с высокой степенью достоверности. Его, однако, можно уточнить средствами решения обратной задачи по данным о количестве молекул исходного

сорта в заданном возбуждённом состоянии и измеренных количествах молекул-продуктов после конца реакции. Получается, что характер всего процесса во времени можно найти по исходным и конечным продуктам.

### Итог

1. Все процессы в молекулах, как связанные с переходами между уровнями энергии внутри них, так и приводящие к химическим превращениям, могут быть описаны на основании общего подхода с помощью введения «резонансных» уровней энергии и вероятностей образования Ван-дер-Ваальсовых комплексов.

2. Вероятность химических превращений определяется четырьмя независимыми факторами: наличием условий для резонансных состояний комбинирующих объектов, значениями частот квантовых биений  $\omega$  и значениями коэффициентов  $A$  и  $B$  Эйнштейна.

3. Всё развитие процесса во времени полностью определяется единой системой, что и позволяет моделировать процесс и изучать его особен-

ности в зависимости от параметров  $\omega$ , а также находить  $\omega$  по концентрациям продуктов реакции.

### Литература

1. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. Москва: КомКнига. 2006. 480 с.
2. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Издание второе. Москва: Наука. 1972. 699 с.
3. Грибов Л.А. Колебания молекул. Москва: КомКнига. 2009. 544 с.
4. Жислин Г.М. Тр. Моск. матем. общества. 1960. №9. С. 81.
5. Жислин Г.М. Теор. и матем. физика. 1971. №7. С. 332.
6. Грибов Л.А. Доклады Академии наук. 2016. т. 467. №1. с. 26–28.
7. Дирак П. А. М. Воспоминания о необычайной эпохе. УФН. 1987. т. 153. №1. с. 105–134.
8. Бор Н. Атомная физика и человеческое познание. М.: Издательство иностранной литературы. 1961. 151 с.
9. Грибов Л.А. Журнал структурной химии. 2006. т. 47. №2. с. 291–294.