

Глава 7. Новые прикладные задачи теории колебаний молекул

7.1. Распространение энергии колебательного возмущения в протяженной молекулярной среде

До сих пор мы не задумывались, как молекула переходит из одного стационарного колебательного состояния в другое. Впрочем, Природа не очень-то поощряет нас к таким размышлениям. Физика постепенно выработала наиболее адекватный взгляд на такие превращения, который совершенно исключает даже постановку такого вопроса (как именно перебирается молекула из состояния с набором колебательных квантовых чисел v_1 в состояние с квантовыми числами v_2). Природе адекватен постулат Бора

$$\nu = E(v_2) - E(v_1).$$

Здесь ν есть величина кванта энергии, который молекула поглощает или испускает, переходя из стационарного состояния с набором колебательных квантовых чисел v_1 в стационарное состояние с квантовыми числами v_2 . В этой книге принята система единиц, в которой энергия измеряется в см^{-1} . Тогда этот квант энергии численно равен частоте перехода между уровнями полной колебательной энергии E_2 и E_1 . Если еще известны колебательные волновые функции стационарных состояний 1 и 2, то можно вычислить вероятность этого перехода. Больше нам знать ничего не полагается. Поэтому надо говорить: молекула мгновенно переходит из одного стационарного состояния в другое с определенной вероятностью, если она получает подходящий квант ν энергии возбуждения, либо испускает квант ν энергии при переходе на более низкий энергетический уровень.

Слава Природе и природе физической мысли – такой взгляд в среде физиков уже устоялся и не подлежит ревизии. Но вот беда – человек любопытен и склонен задавать неприятные вопросы себе, коллегам и Природе.

Вот что мы хотели бы знать.

Представим себе крупную молекулу. Этот сгусток атомов может быть очень большим, вплоть до размера наночастицы, алмазной пылинки, которую мы представляем в виде большой нейтральной молекулы с ее валентными связями и углами. Пусть эта большая молекула находится в окружающей среде, с которой она взаимодействует. Простейшее взаимодействие – механическое. Крупная молекула подвергается тепловым ударам со стороны окружающих мелких молекул.

Рассмотрим один такой удар. Пусть он способен передать крупной молекуле такой квант ν энергии, который как раз равен разности уровней энергии нынешнего стационарного состояния и более высокого уровня. Постулат Бора позволяет прогнозировать, что крупная молекула имеет шанс под действием такого удара перейти в другое стационарное состояние. При этом все атомы молекулы сразу, всем коллективом, изменяют характер своего движения, поскольку одно из нормальных колебаний, входящих в полную сумму всех нормальных колебаний молекулы, внезапно увеличило свое колебательное квантовое число и, следовательно, вид колебательной волновой функции. А это означает иное распределение ядерной плотности в пространстве крупной молекулы.

Представим себе теперь великого режиссера К.С. Станиславского, наблюдающего описанную мизансцену. Уверен, что он рявкнет - Не верю! Я, во всяком случае, не верю. Удар происходит в

определенный момент времени по определенной грани наночастицы. Откуда атом, находящийся на противоположной грани, узнает, что ему полагается в этот же момент начать двигаться совершенно иначе, чем он двигался до удара? В этой мизансцене явно нарушается принцип близкодействия. И нарушается постулат Эйнштейна, что любой сигнал распространяется в пространстве лишь с ограниченной скоростью, не выше скорости света. Должно пройти какое-то время, пока сигнал перебирается от одной грани частицы до другой, чтобы побудить дальний атом изменить характер своего движения.

Требуется разрешить противоречие между требованиями двух принципов – постулата Бора и принципа близкодействия.

Тут нам поможет глубокое соответствие между квантовой и классической моделями колебаний. Оно было подробно проанализировано в предисловии к книге. Теперь мы им воспользуемся как рабочим инструментом. Перейдем к классическому описанию процесса, получим наглядные результаты, учитывая квантовые ограничения на возможные движения атомов, а затем подумаем, как эта же самая картина может быть описана в квантовой модели.

Строгую постановку этой задачи можно найти в книге: Л.А. Грибов. Колебания молекул. М: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2008. Раздел 7.3. «Динамика колебаний молекул».

Постановка и решение задачи в классической модели выглядит так.

Задана деформация молекулярной модели в виде начальных значений всех колебательных координат $q_0(t=0)$. Заданы начальные скорости всех колебательных координат $\dot{q}_0(t=0)$.

Известны частоты ν и формы всех нормальных колебаний модели. Они задаются в виде матриц L_q и L_p перехода от нормальных координат к естественным колебательным координатам и сопряженным им импульсам. Тогда динамика модели описывается зависимостью всех колебательных координат от времени, выраженной формулой

$$q(t) = L_q [\delta \sin \nu t] [\delta \nu]^{-1} L_p' \dot{q}_0(t=0) + L_q [\delta \cos \nu t] L_p' q_0(t=0).$$

Здесь δ означает элемент диагональной матрицы.

Из формулы ясно, что деформации всех структурных элементов модели зависят от времени, причем довольно сложным образом. Происходит сложение всех нормальных колебаний, характерных для данной модели. В главе 3 мы видели, что такое суммирование приводит к весьма прихотливым результирующим движениям атомов. Однако здесь картина должна получиться еще сложнее, поскольку коэффициенты в сумме нормальных колебаний зависят от времени. Так что, из формулы это ясно, но ничего не видно. Надо эту картину визуализировать. Тогда что-то будет видно, что-то будет еще ясней.

Есть два способа визуализации этой картины. Первый связан с наблюдением энергии колебаний в заданных структурных элементах модели. Второй способ это прямое наблюдение положений всех атомов модели с течением времени.

Первый способ реализуется проще. Достаточно написать программу, которая в дискретные моменты времени рассчитывает по данной формуле значение заданной колебательной координаты и значение ее потенциальной энергии.

Проделан ряд компьютерных экспериментов с помощью такой программы. В этих экспериментах изучен поведение энергии, привнесенной ударом по поверхности модели, в двух структурных

элементах – в поверхностном, по которому непосредственно наносится удар, и в расположенном где-то в глубине модели. Результаты опубликованы в работах

1. Л.А. Грибов, В. А. Дементьев. Волновые движения в молекулярных наноструктурах: результаты компьютерных экспериментов. Журнал структурной химии, 2010, Том 51, № 2, 331-336.
2. Л.А. Грибов, В. А. Дементьев. Изоморфизм в минералах и механохимия. Геохимия, 2010, № 4, 430-433.

Приведем здесь некоторые результаты и выводы, сделанные в этих работах.

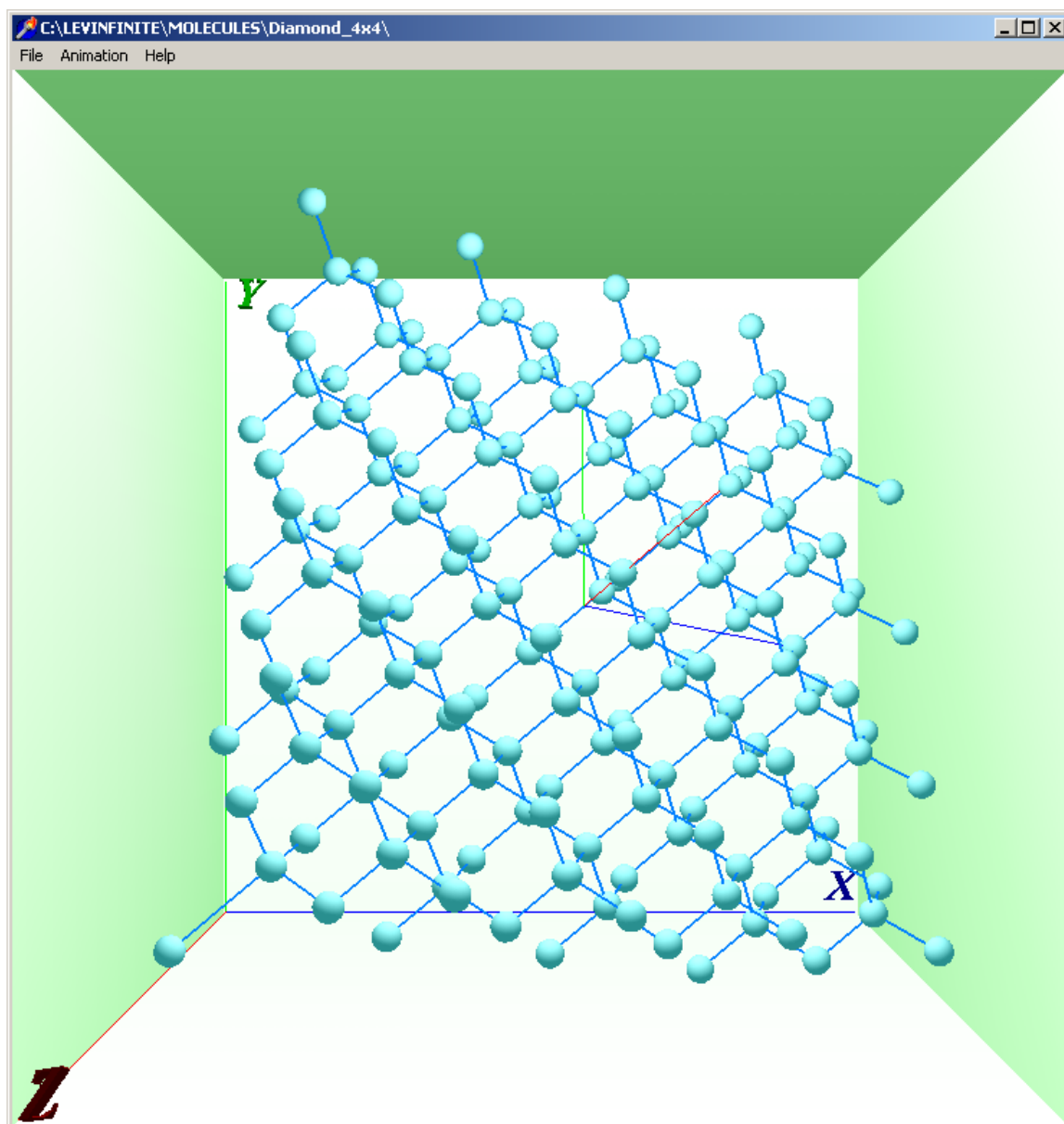


Рис. 1. Показан объемный кабинет. В нем висит трехмерная модель алмаза объемом 4x4x1 элементарных ячеек. Модель деформирована путем сдвига левого нижнего атома вдоль связи СС. На рисунке деформация преувеличена для наглядности. В расчете данная связь была растянута на 0.4 Å и отпущена. Тем самым, деформированная связь наносит короткий удар по соседним связям, а дальше колеблется вместе с ними.

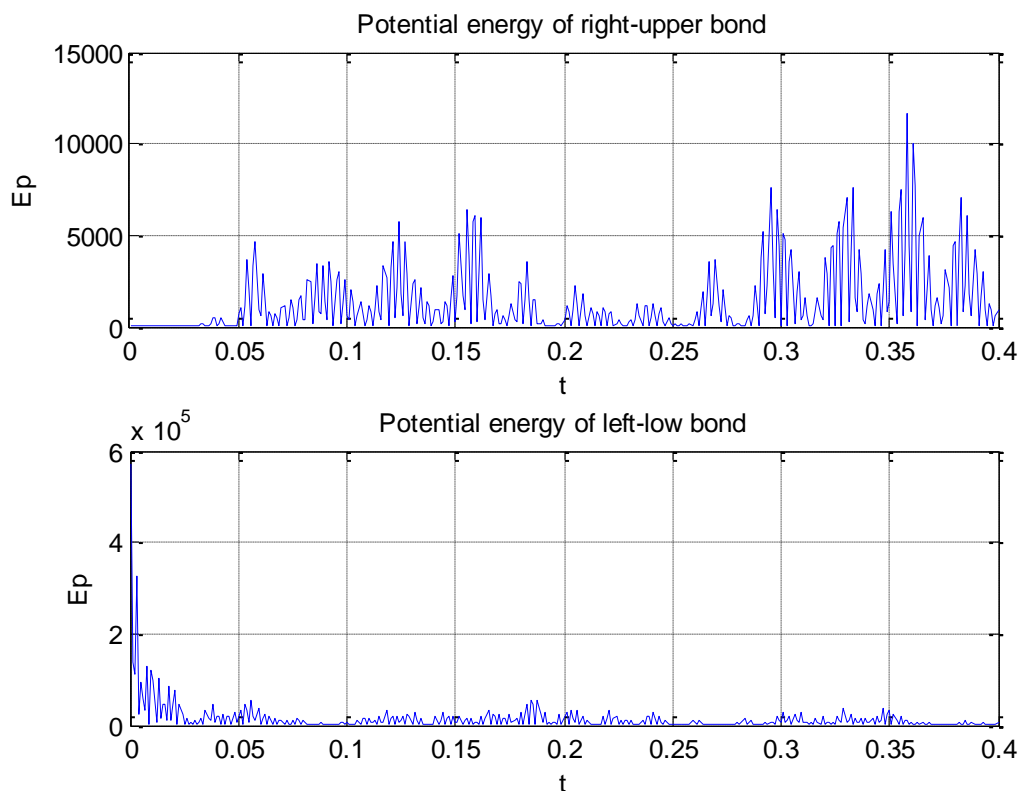


Рис. 2. Прослежены изменения во времени потенциальной энергии двух связей – изначально деформированной и связи в верхнем правом циклогексановом кольце. Видно, что энергия начально деформированной связи очень быстро передается на все связи и углы модели. Очень долго энергия всех связей колеблется вокруг некоего малого среднего значения, составляя в максимуме 0.01 от энергии начальной деформации модели. Видна роль каркасной структуры кристаллита, распределяющей энергию удара по всем степеням свободы модели. Отсюда следует высокая прочность даже одного «плоского» слоя кристаллита алмаза. В «трехмерном» кристаллите этот эффект будет еще заметнее.

Теперь можно ответить на вопрос: почему кристалл алмаза обладает столь высокой прочностью и устойчивостью к внешним механическим воздействиям?

Алмаз обладает очень совершенной кристаллической структурой (в терминах строительной статики – совершенной формой). Это подтверждено рентгеноструктурным анализом. И распространено мнение, что он обладает особо прочными химическими связями С-С. Вот это последнее утверждение и вызывает сомнения. В самом деле, базовый принцип близкодействия и конкретные квантово-химические расчёты малых кластеров алмаза со всей определённостью показывают, что характер связей С-С в алмазе очень быстро перестаёт меняться с ростом размеров кластера и, в основном, определяется лишь фрагментом С-С. Это находит своё отражение в длинах связей: в алмазе и органических молекулах, где есть одиночные С-С связи, соответствующие длины близки и приблизительно равны 1,5 Å.

Можно, поэтому, сказать, что существенной разницы между прочностью связей в циклогексане и таких же в алмазе нет. Так в чём же дело?

Обратимся к рисунку 1. Это модель среза кристалла алмаза, состоящего из 182 атомов. Пусть внешнее механическое воздействие затрагивает один из пограничных атомов. Энергия этого воздействия будет передаваться внутрь объекта в виде сложного волнового движения. Компьютерный анализ такого движения (см. рис. 2) показывает, что, в силу однородности структуры, эта энергия будет «размазываться» по всему объёму. Действие на каждый отдельный участок будет обратно пропорционально объёму объекта. Чтобы привести к разрушению, надо, следовательно, очень сильно воздействовать на малую область границы, что и объясняет громадную устойчивость алмаза к механическим внешним воздействиям. Уже этот простой пример показывает, как можно, опираясь на самые общие физические положения и компьютерный эксперимент, сделать весьма интересный вывод.

Следующий эксперимент выполнен с моделью сравнительно длинной цепочки полиена.

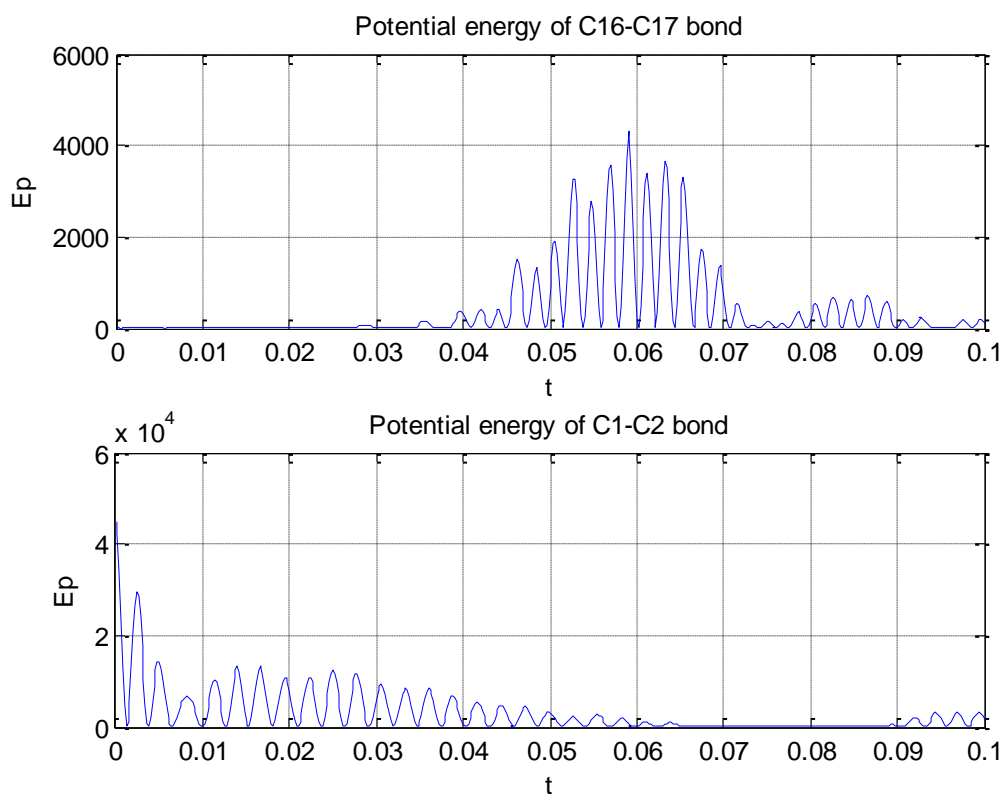


Рисунок 3. Модель полиена с 17 атомами С в цепи. Атомы углерода нумеруются слева направо. Возбуждена связь C1-C2. С задержкой возбуждается связь C16-C17, но амплитуда энергии меньше в 10 раз.

Из рисунка 3 видно, что требуется вполне определенное время, чтобы энергия деформации первой связи С-С добралась до последней связи С-С. Также хорошо видно, что далеко не вся энергия начальной деформации добирается до конца цепочки. Эта энергия почти целиком диссипирует по всем структурным элементам цепочки. Это же было видно на рисунке 2. Такая картина

значительно лучше согласуется с принципом близкодействия и с постулатом об ограниченной скорости распространения сигнала в веществе.

Если у читателя возникнет желание поэкспериментировать самому, то рекомендуется сделать следующие шаги.

1. Для того, чтобы не нарушать целостность результатов анализа моделей в системе LevInfinite, создадим отдельную папку C:\ ML_Works. Настроим MatLab так, чтобы эта папка стала рабочей директорией.
2. Из папки LevInfinite\Programs\Utilits\EnergyPropagation скопируем скрипт Gr_dyn.m в папку ML_Works. Сюда же скопируем из папки LevInfinite\Programs\Molecules\Polyene_8 файлы InfTable.txt, Freqs.txt, Lp.txt, Lq.txt, UqSparse.txt.
3. Выполним скрипт Gr_dyn.m.

В качестве результата получим то, что изображено на рис. 3.

Если же интересны другие способы возбуждения и другие точки наблюдения в той же самой модели, то необходимо отредактировать скрипт. Как пример, приводим текст скрипта Gr_dyn2.m.

```
% Gribov's dynamics of vibrational energy propagation
% Two blows at opposite ends of tht polyene chain
% Run after LevInf calculation of frequencies

fid = fopen('InfTable.txt','r');
InfTable = fscanf(fid,'%i',9);
fclose(fid);
natom = InfTable(1);
nq = InfTable(2);
na = InfTable(3);
ng = InfTable(4);
nr = InfTable(5);
nh = InfTable(6);
n = InfTable(7);
m = InfTable(9);
q0 = zeros(n,1);
vq0 = zeros(n,1);

q0(2) = 0.1; % Blow at left end of polyene chain
q0(32) = 0.1; % Blow at left end of polyene chain

fid = fopen('freqs.txt','r');
freqs = fscanf(fid,'%e',m);
fclose(fid);
niu = freqs/1.000;
niuinv = 1.000./freqs;
niuinv = diag(niuinv);
tmax = 0.1;
dt = 0.0002;
t = 0:dt:tmax;
nt = length(t);
q = zeros(n,nt);
Lq = zeros(n,m);
fid = fopen('Lq.txt','r');
for i = 1:m
    Lq(:,i) = fscanf(fid,'%e',n);
end % i
fclose(fid);
Lp = zeros(n,m);
fid = fopen('Lp.txt','r');
```

```

for i = 1:m
    Lp(:,i) = fscanf(fid,'%e',n);
end % i
fclose(fid);

for i = 1:nt
    sn = sin(niu*t(i));
    delsn = diag(sn);
    cs = cos(niu*t(i));
    delcs = diag(cs);
    q(:,i) = Lq*delsn*niuinv*Lp'*vq0 ...
        + Lq*delcs*Lp'*q0;
end % i

load('UqSparse.txt')
Uq = zeros(n);
mu = size(UqSparse, 1);
for i = 1:mu
    iu = UqSparse(i,1);
    ju = UqSparse(i,2);
    u = UqSparse(i,3);
    Uq(iu, ju) = u;
    Uq(ju, iu) = u;
end % i
clear UqSparse iu ju u mu

Ep2 = 1e6*0.5*Uq(2,2)*q(2,:).^2;
Ep16 = 1e6*0.5*Uq(16,16)*q(16,:).^2;
subplot(2, 1, 2), plot(t', Ep2'), grid
title('Potential energy of C1-C2 bond')
xlabel('t'), ylabel('Ep')
subplot(2, 1, 1), plot(t', Ep16'), grid
title('Potential energy of C8-C9 bond')
xlabel('t'), ylabel('Ep')

```

Это тот же самый текст, что в скрипте Gr_dyn.m, но указано значение не одной, а двух одновременно возбужденных колебательных координат

```

q0(2) = 0.1; % Blow at left end of polyene chain
q0(32) = 0.1; % Blow at left end of polyene chain

```

А наблюдение ведется в центре цепочки. Для этого выбрана координата $q(16)$ растяжения связи C8-C9.

После выполнения этого скрипта получим картину распространения энергии двух одновременных ударов по концам цепи.

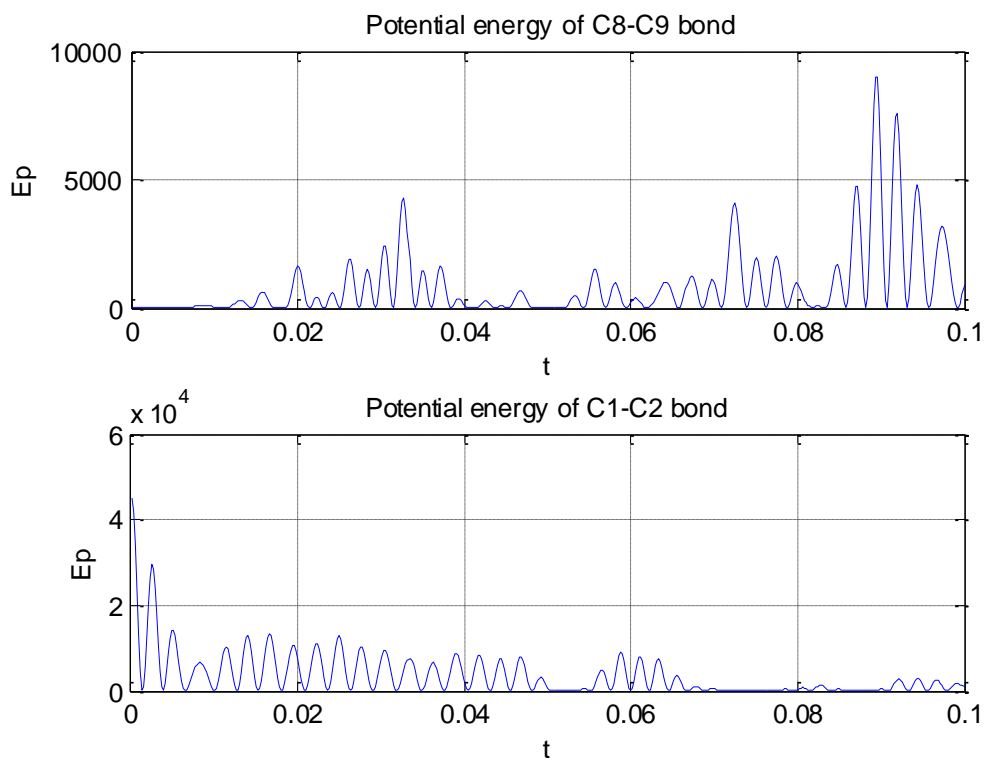


Рисунок 4. Модель полиена с 17 атомами С в цепи. Возбуждены одновременно связи C1-C2 и C16-C17. С задержкой возбуждается центральная связь C8-C9, но амплитуда энергии меньше в 10 раз по сравнению с полной энергией возбуждения.

Мы увидим, что энергия временно концентрируется в центре цепи. Это совершенно понятный результат. Однако из общих соображений, без моделирования, этого процесса, невозможно предсказать, в какие моменты энергия здесь будет максимальна и какая доля начальной энергии будет сконцентрирована в точке наблюдения. Ответы на такие вопросы модель даст не сразу, а после нескольких пробежек волны деформаций по цепи. В центре цепи собирается максимум 10 % от начальной энергии возбуждения. Не так мало, если учесть, что цепочка полиена очень однородна, и из тех же физических соображений можно было бы ожидать совершенно равномерного распределения энергии по всей цепочке. Однако в этом процессе все нормальные колебания цепочки складываются так причудливо, что время от времени некоторые участки цепи возбуждаются сильнее, чем соседние. Тем самым, мы объяснили, как было обещано в главе 3, почему при сложении даже небольшого числа нормальных колебаний вдруг вспыхивают интенсивные колебания в каком-то отдельном участке модели. Это позволяет объяснить многие явления механо-химии, которая изучает возбуждение реакций внутри твердого тела путем механического воздействия на его поверхность.

Продолжим эксперименты с полиеновой цепочкой.

Если один из центральных атомов полиеновой цепочки заменить на германий, родственник углероду, то энергия колебаний на той же концевой связи C16-C17 уменьшается в 700 раз. Причина понятна – тяжёлый атом (в 5 раз массивней углерода) слабо смещается в колебаниях. И

почти вся энергия распространяется назад в виде отражённой волны. Этот пример очень хорошо характеризует влияние примесей и дислокаций в кристалле и полимере.

Пока мы имели дело с одним-двумя центрами возбуждения. Рассмотрим структуру типа 6-замещённого бензола и предположим, что одновременно в шести симметричных участках на периферии объекта происходят одинаковые возмущения. Тогда возникает эффект фокусировки (сходящиеся к центру волны). В этом случае энергия, достигающая центрального кольца лишь в 3 раза меньше суммарной энергии внешнего возбуждения. Это указывает на возможность концентрации энергии внешнего возмущения в определённых локализованных участках системы. Становятся возможными колебания большой амплитуды, приводящие к химическим превращениям. Таким образом, мы внедряемся в сравнительно новую область знаний, которая называется механо-химией.

Еще один 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, то есть 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. Если же удар приходится по атому водорода, то энергия удара почти совсем не передается в цепь атомов углерода. Энергия очень долго остается локализованной в связи СН.

А что можно сказать о такой системе, которая называется супрамолекулярной? Это система, в которой нормальные молекулы связаны друг с другом системой не химических, а более слабых связей. Например, водородных. Или еще более слабых, Ван-дер-Ваальсовых. Бурно развивающаяся супрамолекулярная химия обнаружила, что в природных или лабораторных условиях некоторые молекулы охотно, самопроизвольно образуют супрамолекулярные системы, которые проявляют удивительную стойкость к внешним воздействиям. В частности, они не разрушаются тепловым движением, несмотря на слабость всех связей между настоящими молекулами в системе.

Описанные выше компьютерные эксперименты позволяют полностью объяснить это удивительное свойство супрамолекулярных систем. Пусть внешний удар приходится по слабой связи. Такая связь способна прийти в состояние колебаний. Но потенциальная энергия данного колебания будет мала, поскольку она пропорциональна силовой постоянной этой связи. А это малая величина. Описанные выше компьютерные эксперименты показали, что даже колебания настоящей связи СН слабо передаются в систему связей С-С. Можно ожидать, что энергия колебаний слабой связи вообще не будет передаваться настоящим молекулам, входящим в супрамолекулярную систему. Значит, части супрамолекулярной системы не могут передавать

колебательную энергию друг другу через слабые связи. Конечно, отдельная слабая связь может быть легко разрушена случайным тепловым ударом. Но в супрамолекуле таких связей много, они держат постоянную одинаковую ориентацию настоящих молекул друг относительно друга. Если какая-то слабая связь нарушилась, то ведь атомы, которые были связаны, остаются на том же расстоянии друг от друга. Поэтому связь тут же восстанавливается. Супрамолекулярная система постоянно чинит сама себя. Чувствует себя почти совершенно независимой от внешних условий, от окружения.

Этот вывод, количественно обоснованный в описанных экспериментах, имеет значение для биофизики ферментов и ферментативных реакций. В биофизике выяснено, что субстрат, разместившись в активной полости фермента, единственным образом ориентируется в пространстве полости. Это достигается образованием слабых связей между субстратом и стенками полости. Возникает временная супрамолекулярная система, изолированная от хаотического теплового движения, которое происходит в ее окружении. Это позволяет ферменту обеспечивать прохождение характерной реакции в строго стандартизованных условиях. Как будто реакция, превращающая субстрат в продукт, происходит в вакууме. Это создает благоприятные условия для анализа таких реакций с помощью последовательной квантовой теории химических превращений (Л.А. Грибов, В.И. Баранов. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. URSS, М., 2006.) Эта теория пока не готова моделировать окружение реагирующих молекул. Однако, как здесь выяснилось, для ферментативных реакций и не требуется учета окружения.

7.2. Наблюдение волн колебательных состояний в протяженной молекулярной среде

Рисунки типа 2 - 4 многое проясняют в механике распространения возмущений, но хотелось бы увидеть полную картину распространения колебательных состояний в сложных молекулярных средах. Это позволяет сделать уже знакомая нам из главы 3 программа MolView. В ее меню Animation входит команда Vibration Waves.

Откроем в этой программе, например, модель из папки EthyleneML. Нам понадобится информация о номерах атомов и координат типа q. Дадим команды

h = hides off – убирает «шкуры» атомов;

n = atom's numbers – выводит в окно программы номера атомов.

Получим картину

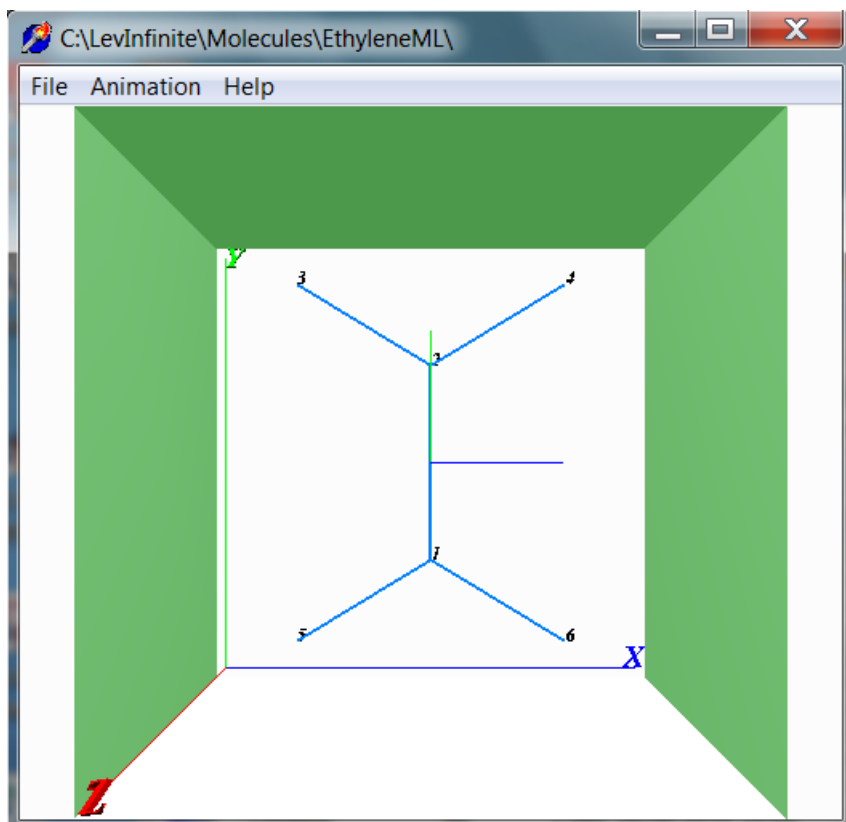


Рисунок 5. Модель этилена в окне программы MolView

Открыв в текстовом редакторе файл BqStructures.txt и узнаем, что координата растяжения связи C2-H3 имеет номер 2.

Выполним команду

Animation -> Vibration Vawes

Появится модальное окно управления анимацией волн колебательного возбуждения в модели.

Начальное возбуждение модели задается в списке колебательных координат, где каждой координате можно задать начальное значение и/или начальную скорость. Мы зададим простейшие начальные условия. Пусть растянулась на 0.1 \AA связь C2-H3. Это можно отразить в модели, задав для колебательной координаты № 2 начальное значение 0.1. Начальную скорость оставим равной нулю.

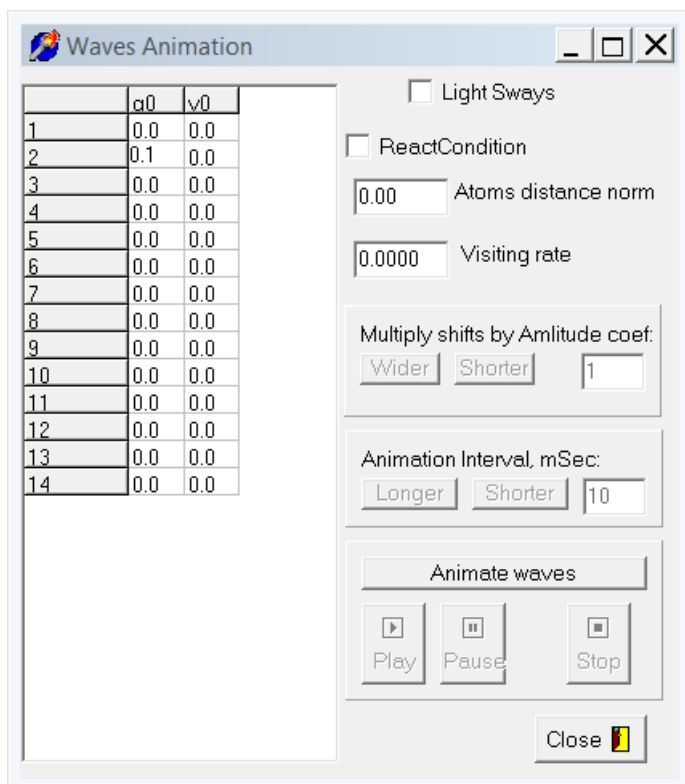


Рисунок 6. Окно управления анимацией волн колебательного возбуждения в модели.

После этого нажмем кнопки **Animate waves** и **Play**.

Даже для такой простой модели получается вполне интересная картина, развивающаяся во времени. Попробуйте предсказать ее заранее, пользуясь общими физическими соображениями и знанием физики колебаний сложных систем материальных точек. Кое-что можно угадать, а кое-что – нет. Ясно заранее, что между связями С2-Н3 и С2-Н4 имеются заметные взаимодействия – кинематическое, отраженное недиагональным коэффициентом $t(2,3) = -0.0419$ в матрице T_p , и динамическое, отраженное недиагональным коэффициентом $u(2,3) = 0.03$ в матрице U_q . Поэтому вполне ожидаемо быстрое перебрасывание энергии колебаний высокой частоты между связями С2-Н3 и С2-Н4. Но не меньшие воздействия эти колебания должны оказать на связь С2-С1 ($t(1,2) = -0.047$, $u(1,2) = 0.1$), а через нее на связи С1-Н5 и С1-Н6. Однако мы этого не наблюдаем. Связь С2-С1 со временем не испытывает заметных деформаций. Связи С1-Н5 и С1-Н6 приходят в колебания, но очень нескоро и колеблются с небольшими амплитудами. Нужно наблюдать очень долго, чтобы дожидаться сильной раскачки этих связей.

Впрочем, об этом эффекте говорилось выше, когда мы обсуждали активное нежелание легких связей передавать свою энергию возбуждения в систему связей с тяжелыми атомами. Здесь мы это видим воочию. Остановим программу командами **Pause** и **Stop**.

Найдем количественную оценку обнаруженному эффекту. В окне управления анимацией есть окошко **ReactCondition**. Если отметить это окошко галочкой, то программа станет по команде **Pause** выводить в окошко **Atoms distance norm** информацию о максимальной близости друг к

другу в назначенных пользователем парах атомов. Такое требование надо, поместив в папку модели файл ReactAtoms.txt. В этом файле зададим лишь одну пару интересующих нас атомов:

1
2

Равновесное расстояние между этими атомами равно 1.338 Å. Это можно узнать из файла BondLengthes.txt.

После такой подготовки запустим снова анимацию командами **Animate waves** и **Play**. Через некоторое время приостановим анимацию командой **Pause**. В окошке Atoms distance norm появится значение 1.3. Это значит, что в процессе колебаний программа зарегистрировала минимальное расстояние между атомами C2 и C1, равное 1.3 Å. Дальнейшее включение анимации кнопкой Play и ее остановка кнопкой Pause не приводит к изменению этого минимального расстояния. Мы видим, что сокращение связи C2- C1 на 0.038 Å значительно уступает начальной деформации связи C2-H3 на 0.1 Å.

После остановки анимации командами **Pause** и **Stop** можно задать новую начальную деформацию, редактируя значения q0 и v0 в списке колебательных координат модели. Однако это не очень удобно, особенно если хочется задать не деформацию, а результат удара по модели в форме значений скоростей изменения колебательных координат. Дело в том, что колебательные координаты связаны кинематически. Значит, внешний удар по одному атому модели придает начальные скорости сразу нескольким колебательным координатам. Так что, задание этих начальных скоростей является непростым делом.

Имеются две утилиты, которые облегчают подготовку данных об исходных деформациях и скоростях в модели.

Утилита q0v0.m настраивается на папку модели, указанную в файле Config\ToCalculate.ini, и создает в этой папке файлы q0.txt и v0.txt. В этих файлах все начальные значения колебательных координат и их скоростей равны нулю. Любые значения можно отредактировать в текстовом редакторе, сохранить файлы и после этого вызвать программу MolView для наблюдения распространения в модели заданного таким образом возмущения. Программа MolView перед выполнением команды Animation -> Vibration Waves проверяет, нет ли в папке модели файлов q0.txt и/или v0.txt. Если есть, то она читает эти файлы и воспроизводит прочитанную информацию в списке колебательных координат. Остается дать команды **Animate waves** и **Play**.

Попробуйте воспользоваться этой техникой на простом примере модели этилена. Выполните утилиту q0v0.m. В появившемся в папке этилена файле q0.txt замените первую строчку на 0.1. Этим вы зададите начальную деформацию модели – связь C1-C2 в начальный момент растянута на 0.1 Å, а остальные колебательные координаты и их скорости не возмущены. Понаблюдайте анимацию волн возмущения в модели. Всё ли вам понятно в характере наблюдаемых движений?

Мне понятно. Бывают моменты, когда группы CH_2 движутся как одно целое, без изменения углов HCH . Мы так попросили двигаться модель. Но бывают моменты, когда связь C1-C2 не возмущена, а углы HCH меняются. Энергия начального возмущения перебирается туда. И всё повторяется.

Внимание! Здесь ярко проявляется содержание теоремы Пуанкаре. Теорема утверждает, что в системе материальных точек, связанных пружинками, начальное возмущение через некоторое время снова проявится в той же точно форме, в какой оно было задано в начале наблюдения. То есть, возмущенная система должна периодически возвращаться к своему первоначальному состоянию. Период этот тем больше, чем ближе друг к другу самые низкие чистоты нормальных колебаний системы.

В модели этилена нет очень низких частот нормальных колебаний. И возмущение связи C1-C2 не порождает даже сравнительно низких по частоте неплоских колебаний. Вот поэтому возмущенная таким способом модель этилена довольно быстро возвращается к начальной форме возмущения. Поэтому период смены рисунка возмущения оказывается столь малым, что его можно наблюдать в анимации.

В следующих экспериментах с длинными цепочками олигомеров мы, скорее всего, не дождемся возврата возмущенной системы к первоначальному состоянию, поскольку в таких системах имеется множество нормальных колебаний низкой частоты. Будет создаваться впечатление, что процесс распространения колебательного возмущения в молекулярной среде необратим. Но это только впечатление. Пройдет один-два геологических периода, и любая упругая система, если ей не дано растерять энергию на внутреннее трение, вернется к состоянию, когда ее кто-то ударил. И, естественно, ударит взад. Тут-то и вспомнит ударивший, что действие может вызвать очень противное противодействие. Не по третьему закону Ньютона, а с оттяжкой через один-два геологических периода. К сожалению, ни одна реальная упругая система не обходится без внутреннего трения. И воспоминание о том, что ее ударили, стирается, sorry.

Приготовим теперь исходные данные для другого простого эксперимента с моделью этилена. Для этого вернем 0.0 в первую строку файла q0.txt, чтобы начальное возмущение не затрагивало связь C1-C2 . Затем зададим начальную скорость атому H_3 . Пусть в начальный момент этот атом от удара двинулся вниз со скоростью $-100 \text{ \AA}/\text{с}$, а больше ничего с моделью не происходит. Выразим это в файле vxvuvz.txt, который поместим в папку модели этилена. Текст в файле должен быть таким

```
3
0.0
-100.0
0.0
```

В первой строке указан номер атома. В следующих трех строках заданы составляющие вектора начальной скорости этого атома.

Можно указать начальные скорости нескольких атомов. Тогда надо добавить нужное количество четверок таких строк. Мы этого здесь делать не будем. Пусть в нашем случае дёрнется только один атом модели.

Выполним программу vblow.m. Она прочтет файл vxvuvz.txt и заданную там начальную скорость атома Н₃ преобразует в скорости всех колебательных координат. В программе счастливым образом используется известное из теории соотношение между декартовыми скоростями атомов и скоростями изменения колебательных координат $\dot{q} = \mathbf{V}\dot{\mathbf{r}}$. Всем, знакомым с теорией колебаний молекул, казалось, что это соотношение вводится, но никогда на практике не используется. Оно только повод для вывода стандартных формул элементов матрицы **V**. Надо же, оказывается, пригодилось само по себе! Программа vblow.m записывает в папку модели этилена файл v0.txt с содержимым

```
0.0000
-51.8800
0.0000
0.0000
0.0000
-85.8100
0.0000
0.0000
0.0000
85.8100
0.0000
0.0000
0.0000
0.0000
```

С этим можно согласиться. Скорость атома Н₃ направлена вниз. Часть этой скорости направлена вдоль координаты q₂ растяжения (в данном случае - сжатия) связи С2-Н3. И раз атом Н₃ движется вниз, то одна из угловых координат уменьшается, а другая – увеличивается.

Теперь можно снова запустить программу MolView и наблюдать волны в модели этилена. Картина колебаний модели получается довольно прихотливой. Вы в ней что-нибудь понимаете? Я – почти ничего. Я, конечно, понимаю – раз одна из составляющих начальной скорости атома Н₃ направлена вдоль связи С2-Н3, то эта связь должна прийти в состояние колебаний со свойственной ей высокой частотой. Конечно, это движение должно со временем передаваться и на другие связи С-Н. Да, я это вижу в анимации. Только почему это движение вдруг на какое-то время совершенно пропадает из поля зрения? Этого я пока не понимаю. Но я уверен, что картина получилась правильной, поскольку я проверял работу программы самыми разными и суровыми методами.

Мы научились пользоваться программой наблюдения волн колебательного возбуждения и вспомогательными утилитами на простой модели этилена. Такая модель не может вдохновить серьезного исследователя, но на ней многое проясняется. Перейдем к значительно более сложным моделям.

Займемся изотропной «линейной» моделью полиена. В наборе готовых моделей системы LevInfinite есть модель Polyene_8. В названии модели отражено, что модель составлена из 8 элементарных мономерных звеньев. Модель, как видно на рисунке, содержит 17 атомов углерода и 17 атомов водорода. Все связи С-С имеют одинаковую длину 1.4 Å.

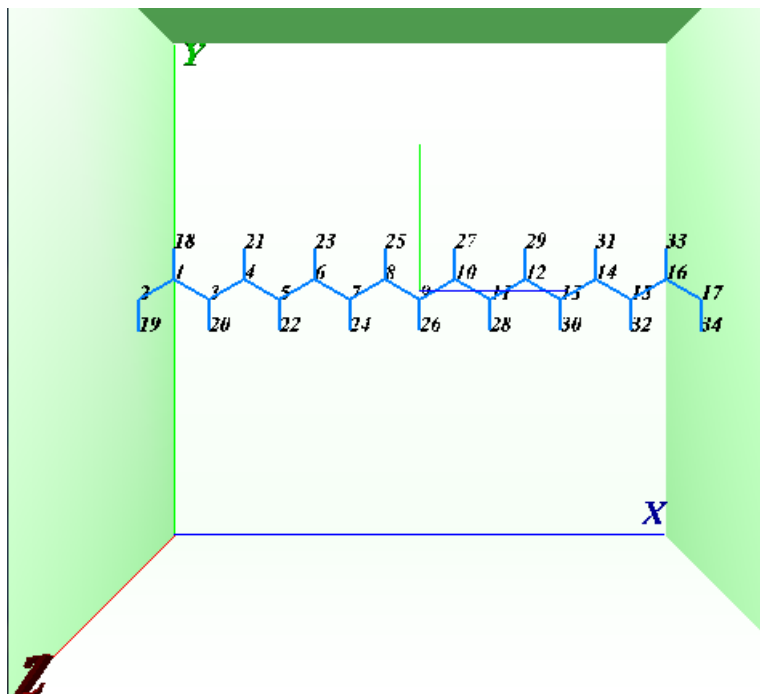


Рисунок 7. Модель сравнительно длинного полиена из 8 мономерных звеньев.

В папке модели заготовлены данные для наблюдения распространения начального возбуждения модели. В файле v0.txt все начальные скорости колебательных координат положены нулевыми. В файле q0.txt положено, что вторая координата (это координата растяжения связи С1-С2) имеет начальное значение 0.1 Å. Остальные координаты вначале равны нулю.

Откроем модель Polyene_8 в программе MolView. Выполним команду

Animation -> Vibration Waves

В окне управления анимацией волн возбуждения надо нажать кнопку **Animate waves**, поставить галочку в окошке **ReactCondition**, нажать кнопку **Play**. Мы увидим, как сильно дёрнется связь С1-С2, как затем сравнительно медленно начальное возмущение будет передаваться координатам изменений связей и углов все более удаленных мономерных звеньев цепи.

Галочка в окошке ReactCondition побуждает программу прочитать из файла ReactAtoms.txt информацию, за какими парами атомов надо следить в процессе анимации. В этом файле заготовлен текст

15

16

Программа все время подсчитывает расстояние между атомами 15 и 16. Если это расстояние оказывается меньше равновесного, а затем меньше минимального наблюдаемого, то программа выводит это новое расстояние в окошко Atoms distance parm в состоянии Pause.

Но у нас в процессе наблюдения анимации и при остановке анимации по команде **Pause** ничего нового в этом окошке не появляется.

Дадим после **Pause** команду **Stop**. В разделе окна управления **Multiply Shifts by Amplitude coeff** нажмем кнопку **Wider**. В соседнем окошке коэффициент 1.0 заменит значение на 2.0. Это значит, что при следующих пусках анимации командой **Play** программа удвоит все сдвиги атомов из положения равновесия. Пронаблюдав анимацию некоторое время, можно дожидаться, что в какой-то момент после чередующихся команд **Play – Pause** в окошко **Atoms distance norm** попадет величина 1.3. Это значит, что в какой-то момент дальняя связь C15-C16 сократилась на 0.1 Å. Это половина от деформации связи C1-C2, которая при повторном запуске анимации растянулась уже на 0.2 Å.

Читатель теперь имеет возможность проделать с этой моделью такую же серию экспериментов, как с моделью этилена, и посмотреть, какую роль играет длина скелетной цепи. Я могу сказать, что провел такие эксперименты с моделями полиенов различной длины. И не заметил ничего особо интересного при варьировании длины цепи. Конечно, чем длиннее цепь, тем сильнее расплзается начальная энергия деформации или удара по всем колебательным степеням свободы. Тем реже в определенном месте цепи вдруг собирается сгусток энергии, и возникают заметные деформации. Это обязательно происходит. И это наблюдение облегчает постановку новой, более сложной серии компьютерных экспериментов, описанную в следующем разделе. Там прослежено, как внешнее воздействие на модель создает условия для протекания в глубинах модели структурной перестройки, то есть, химической реакции. А это и есть прояснение закономерностей механо-химии. Облегчение состоит в том, что не обязательно исследовать очень уж протяженную модель, содержащую реакционный центр. Достаточно окружить этот центр несколькими звеньями цепей, которые способны принести сюда извне колебательное возбуждение. Результаты качественно совпадут с теми, какие можно было бы получить на очень протяженной модели.

7.3. Моделирование механохимических явлений

О возбуждении олефиновой изомеризации ударом по дальнему концу алкильной цепи

Короткий ен

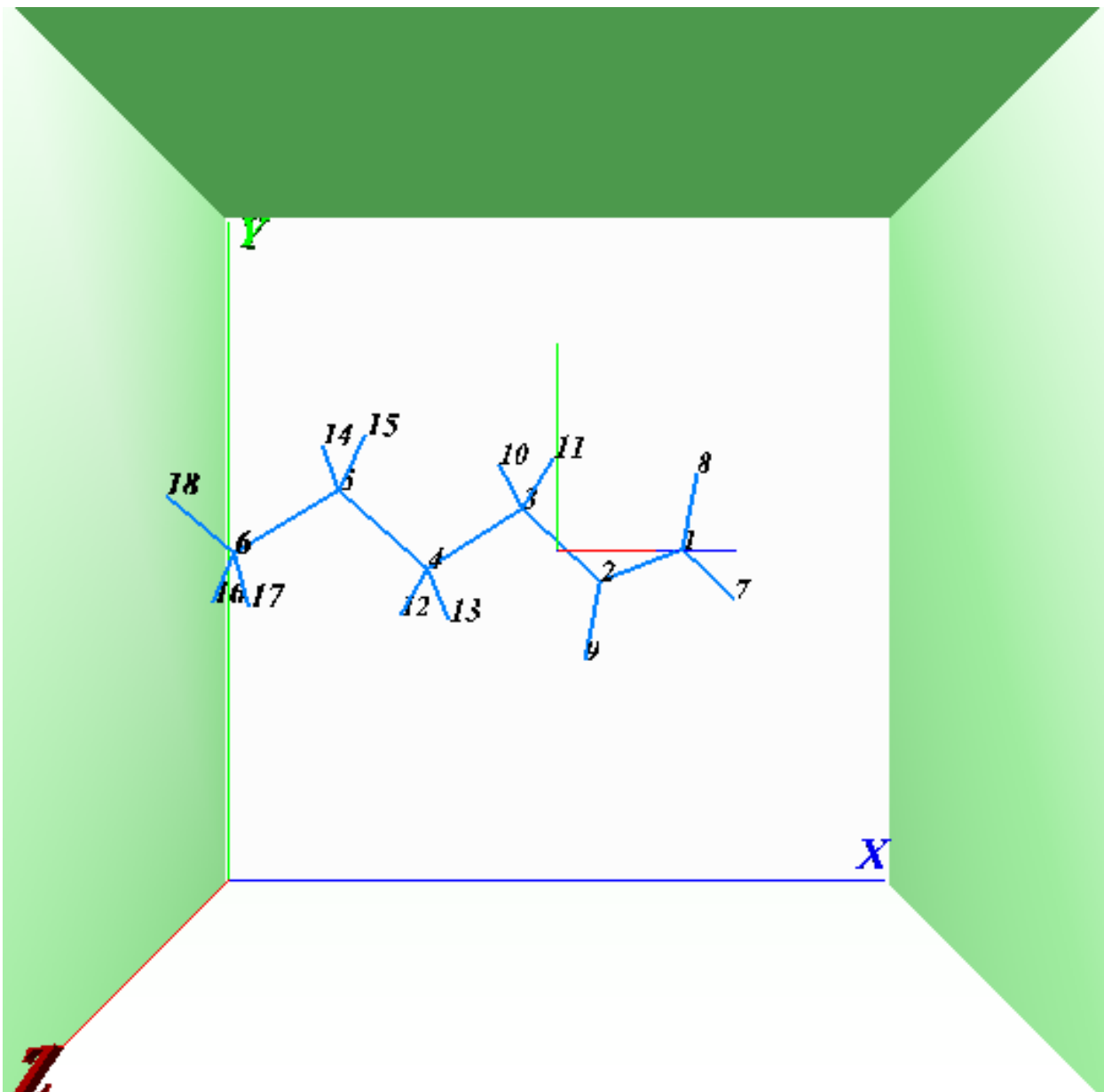


Рисунок 7.3.1. Модель молекулы гексен_1.

Ударом придаем атому С6 скорость $v_x = 100$. В результате колебательные координаты, включающие в себя атом С6, приобретают какие-то начальные скорости. Эти скорости передаются другим программам в качестве начальных данных. Начальная кинетическая энергия атома С6 быстро переходит в потенциальную энергию координаты изменения угла С6-С5-С4.

Далее следим за энергией угловой координаты С1-С2-С3, поскольку с этой деформацией, в основном, связана возможность олефинового изомерного превращения в молекуле. Энергию координаты С1-С2-С3 сравниваем с начальной энергией координаты изменения угла С6-С5-С4.

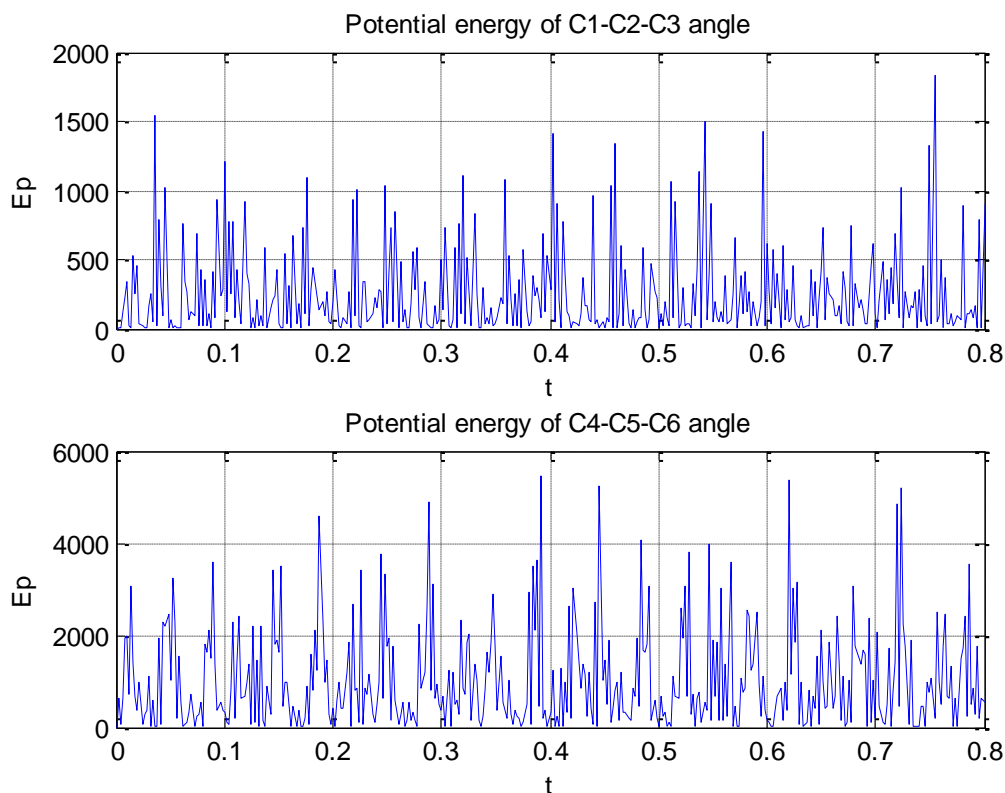


Рисунок 7.3.2. Распространение энергии удара, нанесенного в направлении x . Видно, что до 0.3 начальной энергии удара квазипериодически добирается до реакционного центра молекулы.

С помощью программы MolView наблюдаем за деформациями в цепи и подсчитываем норму суммы расстояний между атомами, участвующими в перестройке. Это расстояния C3-H8, H10-C1 и H11-C1. Начальная норма равна 4.0 Å. Минимальная норма 3.9 Å. Это мало для реакции, нужен более сильный удар. Но мы будем проводить сравнительные расчеты при разных формах удара и на моделях разной длины.

Ударом придаем атому C6 скорость $v_y = 100$. Проводим такие же расчеты. Колебательная энергия успешно транспортируется к реакционному центру (рис. 7.3.3), однако норма при колебаниях не меняется в пределах заданной точности измерения. Это значит, что при данном способе возбуждения рисунок относительных движений в интересующих нас парах атомов складывается неблагоприятно для реакции. Наблюдая анимацию, можно видеть, что при изменениях угла C1-C2-C3 протоны H8, H10 и H11 движутся параллельными курсами, поэтому норма расстояний имеет шанс изменяться очень мало. Впрочем, заметить эту особенность глазом довольно трудно. Так что, добавление в программу расчета нормы расстояний между атомами вполне оправданно.

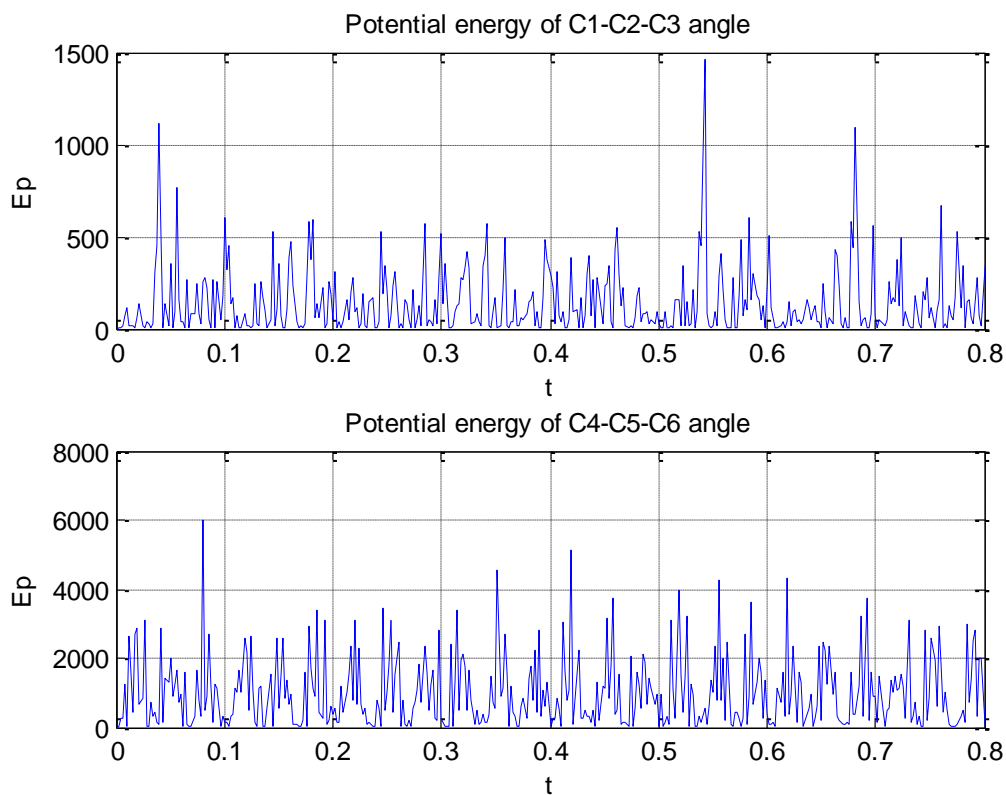


Рисунок 7.3.3. Распространение энергии удара, нанесенного в направлении y . Видно, что 0.25 начальной энергии удара квазипериодически добирается до реакционного центра молекулы.

Наносить удар в направлении z бессмысленно, поскольку к реакции приводят лишь движения атомов в плоскости XY .

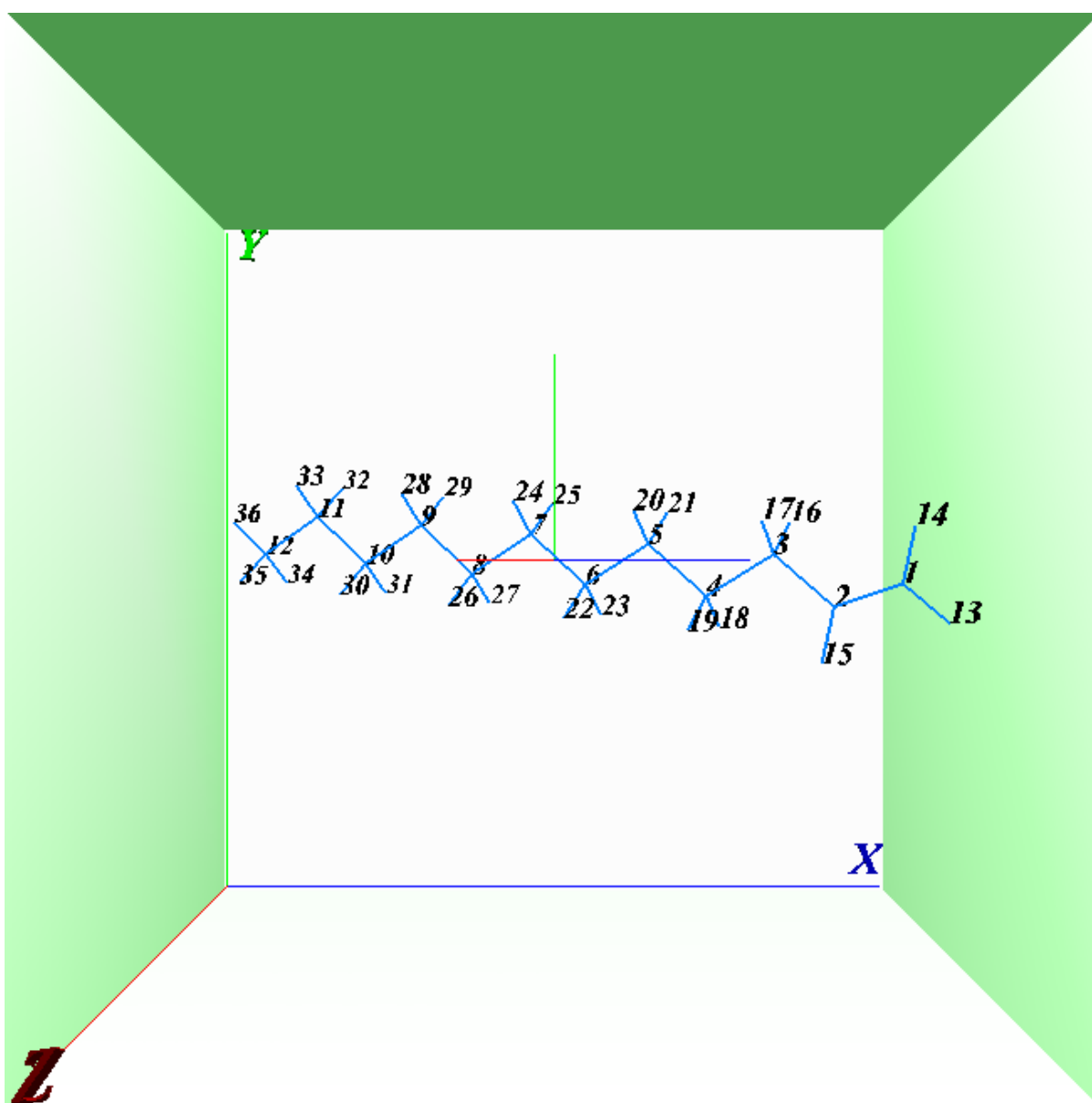


Рисунок 7.3.4. Модель молекулы додекаен_1.

Возбуждаем модель аналогичным ударом. Получаем картину, качественно ничем не отличающуюся от аналогичной картины для более короткой модели, гексена.

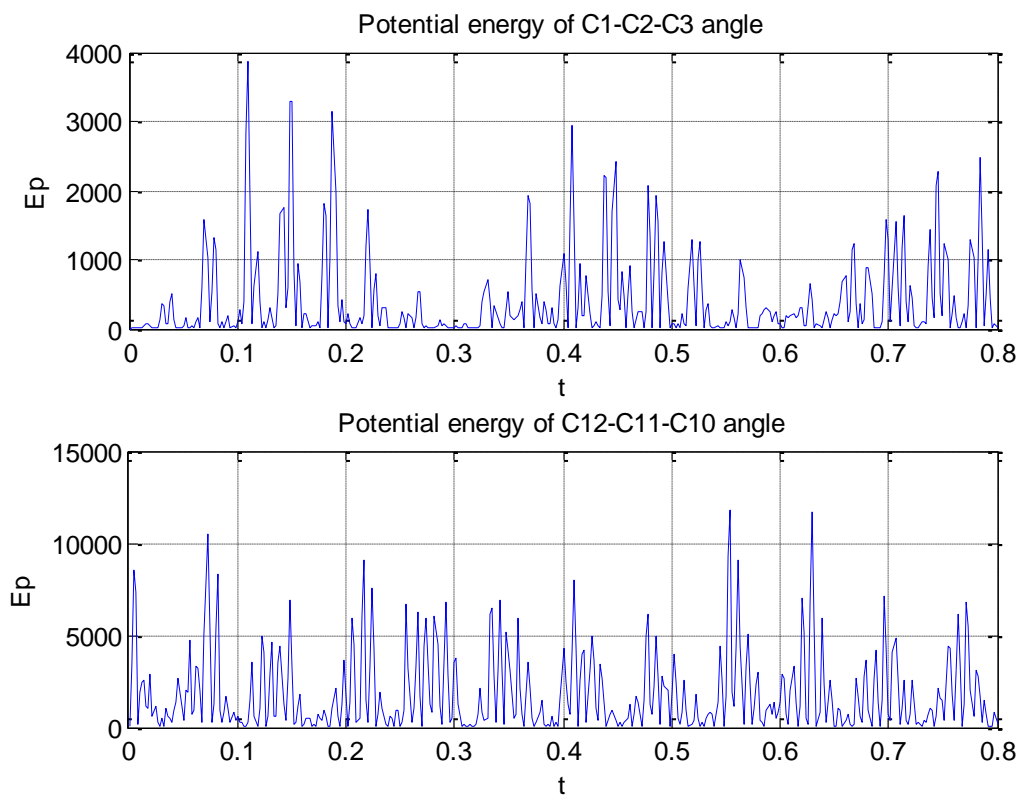


Рисунок 7.3.6. Распространение энергии удара, нанесенного в направлении x . Видно, что 0.3 начальной энергии удара квазипериодически добирается до реакционного центра молекулы.

Видно, что интересующий нас результат не зависит от длины той цепи, по которой энергия удара добирается до реакционного центра молекулы. Растет лишь время запаздывания прихода максимальной энергии в реакционный центр. На рис. 7.3.2 время до первого всплеска энергии в реакционном центре модели `ben_1` составляет 0.04, а для модели `12en_1` это 0.1 «секунды». Как и должно быть.

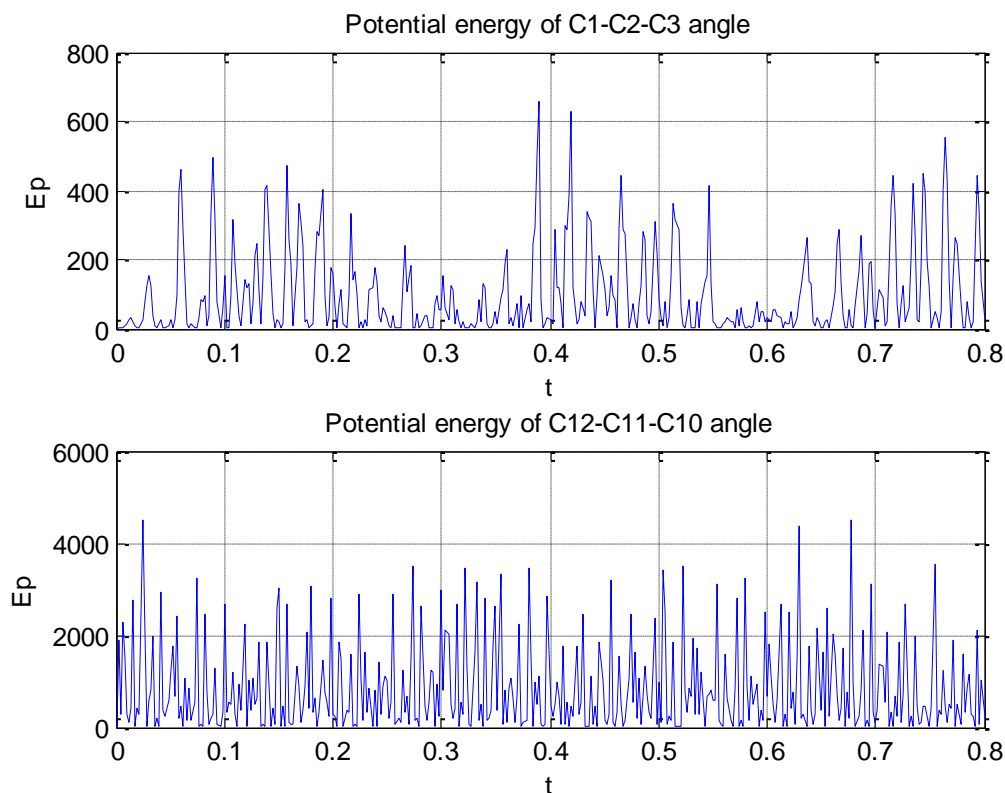


Рисунок 7.3.7. Распространение энергии удара, нанесенного в направлении y . Видно, что 0.13 начальной энергии удара квазипериодически добирается до реакционного центра молекулы.

Выводы

1. Возможность эффективной доставки колебательной энергии в реакционный центр молекулы с ее периферии полностью подтвердилось для реакции олефиновой изомерной перестройки, когда олефиновое звено встроено в длинную алкильную цепь.
2. Выявлена роль формы начального возбуждения волны колебаний – при ударе вдоль цепи реакция возможна, а при ударе в плоскости, но поперек скелета – нет.
3. Эффективность доставки энергии волной колебаний в данном ряду моделей не зависит от длины пробега волны.

О возбуждении олефиновой изомеризации ударом по обоим концам цепи

Выше выяснено, что в прямой цепи олефина эффективность транспортировки энергии удара бегущей волной не зависит от длины пробега волны до реакционного центра. Это позволяет упростить моделирование в следующих вычислительных экспериментах. Мы можем обойтись короткими углеродными скелетами. Также не нужно проследивать транспорт энергии удара вдоль цепи, поскольку ясно, что значительная часть энергии обязательно бывает сосредоточена в реакционном центре. Судьба реакции определяется формами колебаний участвующих в реакции атомов. Вот за формами мы и будем следить, вылавливая моменты, когда норма расстояний от протонов до новых хозяев достигает минимума минимума.

Совсем короткий ен

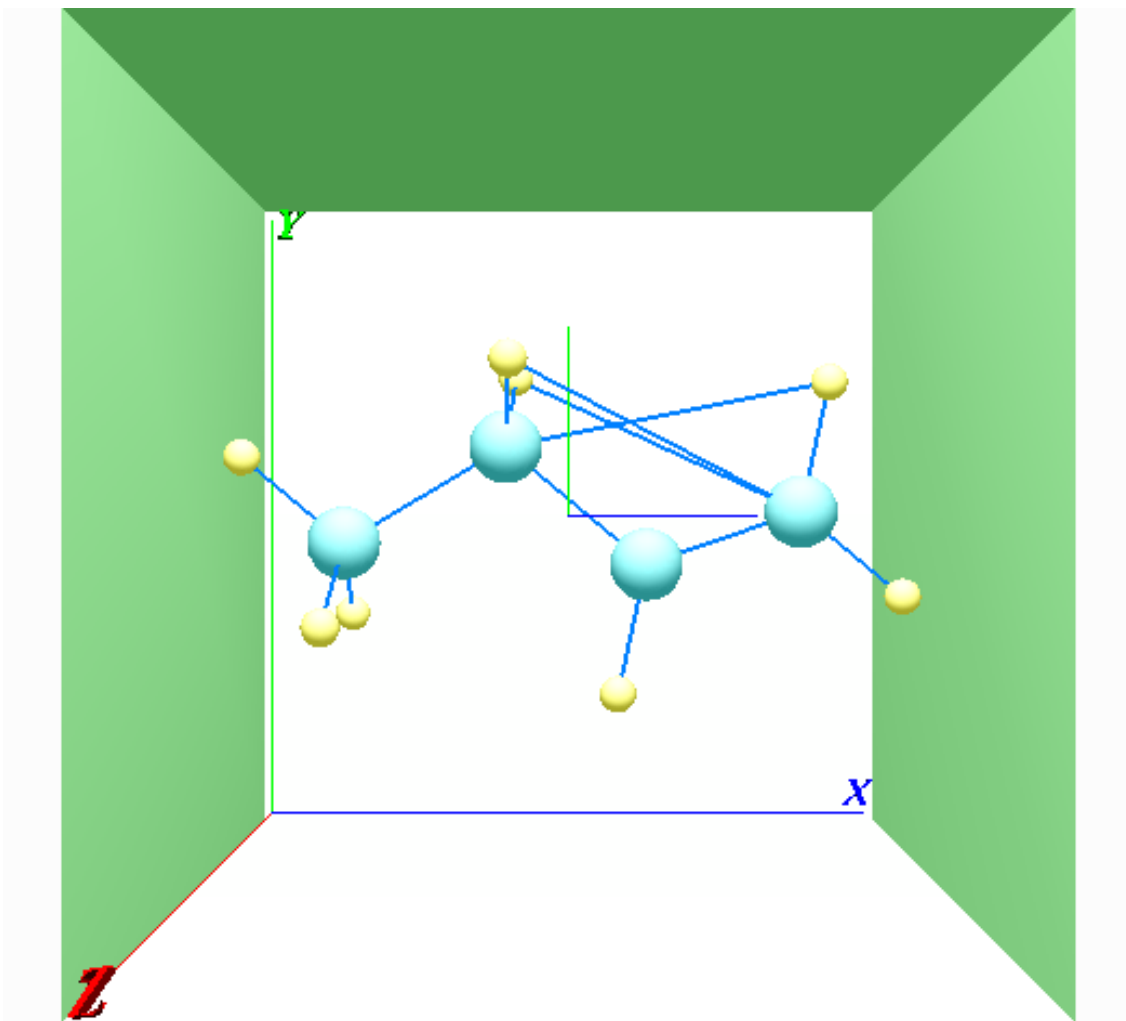


Рис нок 7.3.8. Модель молекулы бутена-1.

Дополнительные связи между участвующими в реакции протонами и их новыми хозяевами проведены для наглядности, они не влияют на механику колебаний, поскольку силовые постоянные этих связей близки к нулю. Атомы углерода C1 – C4 пронумерованы справа налево. В программе MolView в процессе анимации подсчитывается мгновенная норма этих дополнительных длин связей. Регистрируется минимум минимум этой нормы как признак возможности изомерной перестройки. Если $1/3$ нормы (средняя длина одной из трех одновременно укороченных связей) меньше 1.2 \AA , то считается, что протоны могут одновременно провалиться в новые потенциальные ямы, и реакция произойдет.

Введена еще одна характеристика колебаний трех дополнительных связей. Программа подсчитывает общее число вывода кадров на экран в процессе анимации N_{total} , а также количество тех кадров N_{near} , когда средние длины трех связей оказались меньше 1.2 \AA . При каждой остановке программы кнопкой Pause на экран выводятся значения Atoms distance norm и Visiting rate = $N_{\text{near}} / N_{\text{total}}$. При наблюдении за работой программы значение нормы уменьшается, пока не достигнет

абсолютного предела. Величина Visiting rate флуктуирует, стремясь в пределе к вероятности пребывания каждого протона в окрестности своего будущего хозяина с радиусом 1.2 Å.

Придаем атому C1 начальную скорость $v_x = -100$; атому C4 начальную скорость $v_x = +100$. На панели управления анимацией видим, как эти данные трансформировались в начальные значения скоростей колебательных координат. После наблюдения картины колебаний модели, в режиме Pause получаем характеристики условий протекания реакции.

	q0	v0
1	0.0	-94.64
2	0.0	76.74
3	0.0	21.45
4	0.0	0.000
5	0.0	0.000
6	0.0	-86.04
7	0.0	0.000
8	0.0	0.000
9	0.0	4.670
10	0.0	4.670
11	0.0	76.74
12	0.0	0.000
13	0.0	-84.97
14	0.0	-84.97
15	0.0	38.07
16	0.0	124.32
17	0.0	-26.32
18	0.0	26.32
19	0.0	-162.3

Light Sways
 ReactCondition
 3.60 Atoms distance norm
 0.0000 Visiting rate
 Multiply shifts by Amplitude coef:
 Wider Shorter 1
 Animation Interval, mSec:
 Longer Shorter 10
 Animate waves
 Play Pause Stop
 Close

Рисунок 7.3.9. Результаты наблюдения условий олефиновой изомеризации в модели молекулы бутена-1 при ударе по концевым скелетным атомам в направлении x .

Из рисунка 7.3.9 видно, что возбуждение волны колебаний с двух концов цепи более благоприятствует реакции. Теперь минимальная норма атомных дистанций составляет 3.6 Å. При таком же ударе по одному концу цепи она составляла 3.9 Å. Этого еще недостаточно для возбуждения реакции, поскольку средняя длина связей, ответственных за реакцию, равна 1.2 Å. Программа же настроена на преодоление этого барьера. Стоит немного увеличить начальные скорости концевых атомов, и вероятность попадания протонов в нужные окрестности будет больше нуля.

Придаем атому C1 начальную скорость $v_y = -100$; атому C4 начальную скорость $v_y = +100$.

Как и в предыдущем разделе, такое возбуждение цепи менее благоприятно для прохождения реакции. Здесь мы получаем норму 3.8 Å. Это заметно хуже, чем при ударе с двух концов цепи в направлении x .

О возбуждении олефиновой изомеризации ударом по концу изломанной цепи

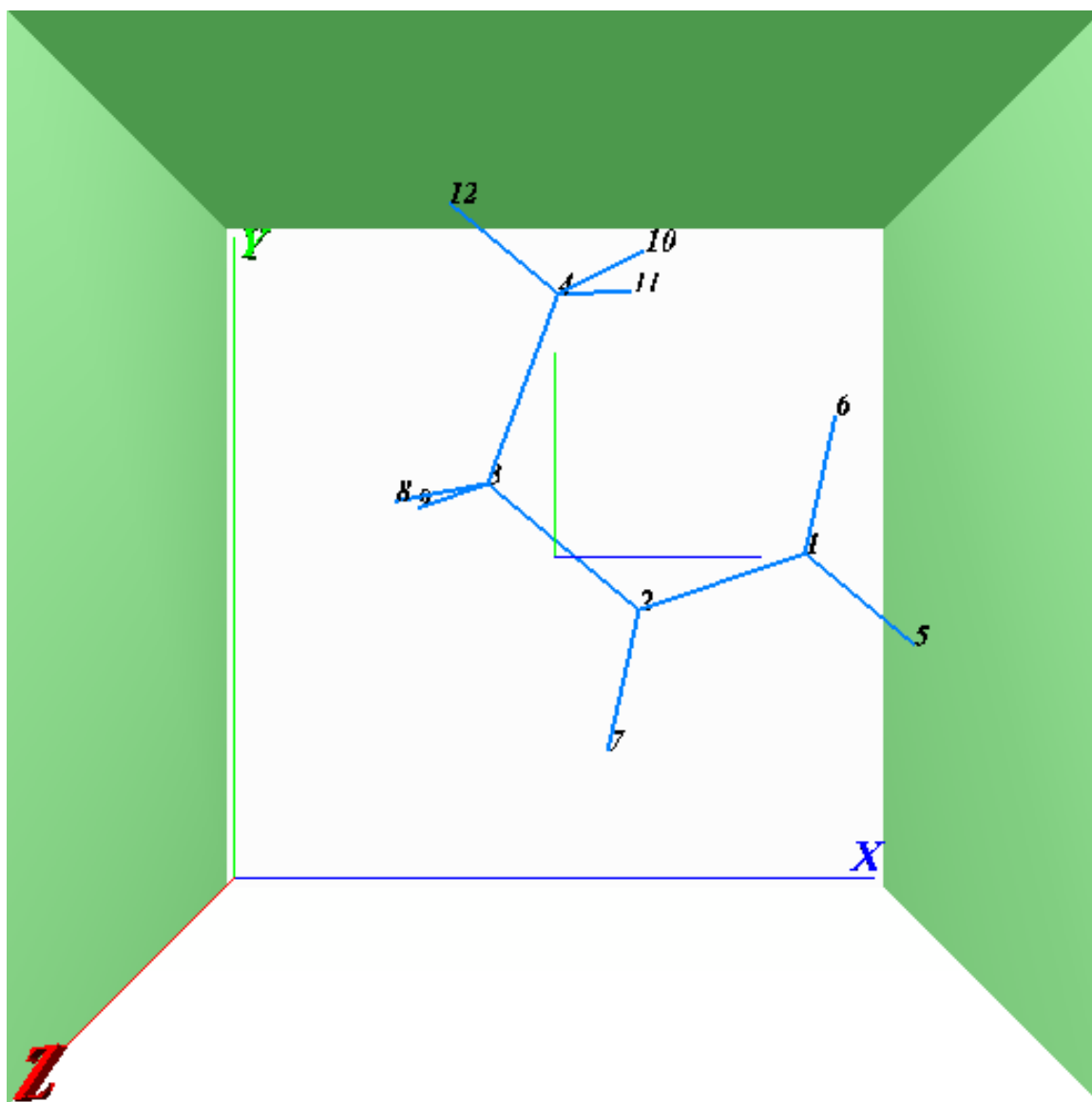


Рис нок 7.3.10. Модель молекулы бутена-1 с изломанной алкильной цепью.

Придаем атому C1 начальную скорость $v_x = -100$. В случае прямой цепи, как на рисунке 7.3.8, это был бы самый выгодный вариант возбуждения реакции ударом. Но в данной конформации протоны H8 и H9 находятся слишком далеко от своих потенциальных будущих хозяев. Действительно, программа MolView дает минимальную норму расстояний между нужными парами атомов 4.2 Å. Ясно, что вероятность изомерного превращения в такой модели должна быть ничтожно малой по сравнению с нормальным бутеном-1.

Если же мы будем следить за нормой расстояний в парах атомов H6-C4, H10-C1 и H11-C1, то быстро обнаружим, что в такой конформации очень вероятна реакция бутен-1 → бутен-3. Здесь минимальная норма расстояний равна 3.4 Å, и вероятность пребывания протонов в нужных окрестностях равна 0.4. Данный результат полностью согласуется с расчетами интегралов перекрытия и частот квантовых биений в статье: Л.А. Грибов, В.И. Баранов, В.А. Дементьев //

Изв. АН. Серия химическая, 2006, № 8, 1267-1273. Там показано, что условия изомерных превращений бутен-1 -> бутен-3 в изломанной цепи тождественны условиям реакции бутен-1 -> бутен-2 в нормальной цепи.

В упомянутой работе также изучено распространение колебательных возбуждений по длинным изломанным цепям. Выяснено, что изгибы алкильных радикалов и замещения в полиеновых цепях являются помехами для распространения волн, наблюдаются «отражения» волн. Следовательно, в системе, где есть прямые и изломанные цепи, например, в неупорядоченном полимере или в испорченном кристалле, будут наблюдаться некоторые выделенные каналы, по которым энергия удара передается в глубинные реакционные центры. Но если такие центры упрятаны в нерегулярные цепи, то они будут недоступны внешним механическим воздействиям.

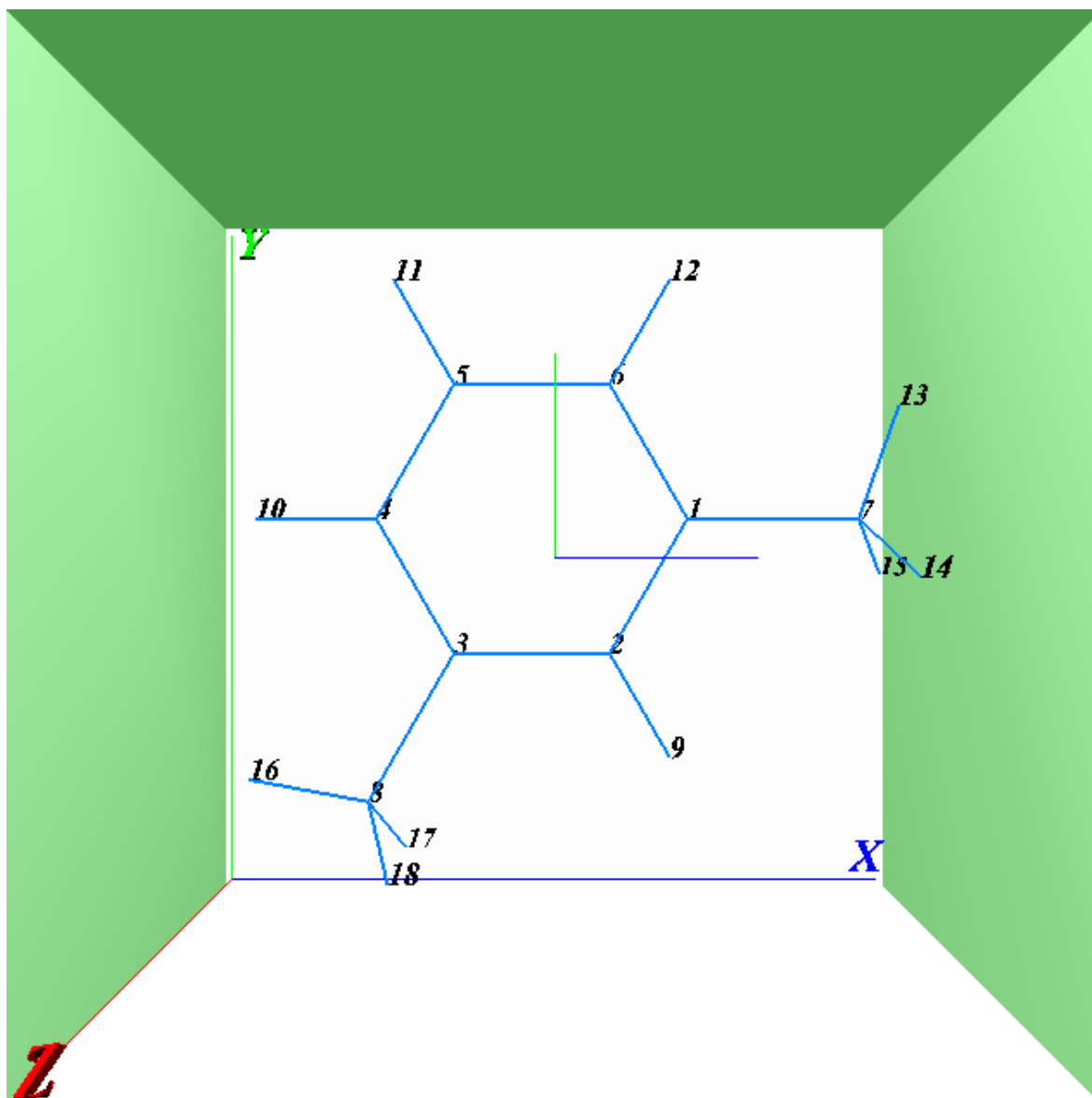
Главный вывод по олефиновой перестройке

Разработанная вычислительная методика анализа механизмов распространения колебательных возбуждений в молекулах оказалась удобным и простым средством выяснения условий протекания механо-химических процессов в протяженных молекулярных средах. Во всяком случае, это предметно показано для олефиновых соединений. Основные усилия исследователя тратятся только на подготовку молекулярных моделей. На расчет частот и форм колебаний тратятся секунды машинного времени. Подготовка данных для моделирования колебательных возбуждений с целью прояснения условий инициации реакций требует несравнимо меньших усилий. Результаты анализа наглядны и легко поддаются интерпретации.

Изомеризация ксилолов

Изолированный ксилол, участвующий в тепловом движении

Для начала исследуем возможности изомерных превращений в ксилолах путем наблюдения отдельных нормальных колебаний и сумм таких колебаний. В последнем случае мы имитируем участие ксилола в тепловом движении. За основу берем модель мета-ксилола. Система колебательных координат и силовые постоянные взяты из наших коллекций моделей замещенных бензола. Единственное упрощение – не вводим крутильные колебания внутри бензольного кольца, поскольку они не могут иметь отношения к переносу атомов в плоскости кольца.



В реакции изомеризации мета-ксилол \rightarrow орто-ксилол протон 9 приближается к углероду 3 кольца, а углерод 8 метильной группы в сопровождении своих протонов приближается к атому 2 кольца. Этим двум одновременным сближениям могут способствовать такие нормальные колебания, в которых сокращается связь 2-3, изменяются углы 9-2-3 и 8-3-2. Такие колебания наблюдаются. Для облегчения перестройки включаем их в сумму нормальных колебаний, назначая такие квантовые числа, которые соответствуют температуре приблизительно 1600 см^{-1} .

Номер колебания	Частота	Квантовое число
1	325	5
2	479	4
3	881	2
16	220	4

Наблюдая суммарные колебания, следим за нормой вектора расстояний (8 - 2) и (9 - 3), если хотим промоделировать условия перестройки мета-ксилол \rightarrow орто-ксилол. Если же хотим промоделировать условия перестройки мета-ксилол \rightarrow пара-ксилол, то следим за нормой вектора расстояний (8 - 4) и (10 - 3).

Начальная норма такого вектора составляет 2.8 Å. В процессе наблюдения суммы колебаний получаем минимальную норму 2.6 Å и 2.5 Å соответственно для двух исследуемых перестроек.

Норма характеризует среднюю геометрическую сумму двух межатомных дистанций. На одну дистанцию приходится 1.3 или 1.25 Å. Сравним это с равновесными расстояниями после перестройки. Это 1.09 Å для новой связи СН и 1.543 Å для новой связи С-Ме. Таким образом, мы видим, что при возбуждении суммы подходящих нормальных колебаний при весьма невысокой температуре происходит значительное одновременное сближение двух пар атомов, обеспечивающее возможность их одновременного провала в новые потенциальные ямы. Перестройка в новые изомерные формы ксилолов вполне возможна.

Изолированный ксилол, испытывающий механическое воздействие в форме удара

Нанесем удар вдоль оси x , такой, что атомы 4 и 10 приобретут одинаковую положительную скорость. Такие начальные условия позволят не тратить начальную энергию на растяжение связи 4-10, а целиком передать ее в кольцо.

Соответствующие исходные данные готовим в системе MatLab, задавая начальные скорости атомов с помощью файла vxvvyvz.txt для программы v_blow.m.

```
10
100.0
0.0
0
4
100.0
0
0
```

Наблюдаем колебания модели после удара и следим за нормой расстояний (8 - 2) и (9 - 3). Минимальная норма равна 2.7 Å. Видно, что удар действует не только на кольцо, но и на периферийные атомы, сокращая расстояния, участвующие в изомерной перестройке (первоначальная норма составляет 2.8 Å). Значит, при подходящей энергии удара можно инициировать данную перестройку.

Изменим направление удара, нанеся его в направлении диаметра 5-2 (то же самое, что вдоль связи 11-5). Теперь файл vxvvyvz.txt будет таким

```
11
49.9418
-86.6361
0
5
49.9418
-86.6361
0
```

Это дает тот же результат для минимальной нормы расстояний (8 - 2) и (9 - 3). Для другой исследуемой перестройки получается тот же результат, что несколько удивительно, поскольку симметрия удара относительно начального расположения метильных группировок изменилась.

Ксилол, прикрепленный к длинной полифенильной цепи или к фениленовому дендромеру

Исследовано распространение ударных волн в полифенильной цепи и в разветвленных структурах типа фениленового дендромера. Было показано, что энергия удара хорошо передается по неразветвленной цепи. Следовательно, если мы присоединим ксилол к концу такой цепи, то удар по противоположному концу цепи сможет вызвать изомерную перестройку в ксилоле. С другой стороны, в направлении разветвлений энергия удара почти не передается. Следовательно, ксилол окажется полностью защищенным от ударов, если он любым способом присоединен к ответвляющейся части цепи.

Выводы по ксилолам

В ксилолах метильные группировки находятся относительно близко к потенциальным ямам, создаваемым ближайшими соседями в бензольном кольце. Поэтому они сравнительно легко могут меняться местами с протонами, занимающими эти соседние ямы. При подходящей энергии удара по бензольному кольцу может быть инициирована перестройка в ксилоле с переносом метильной группы в соседнее положение.

С другой стороны, удар по любому протону слабо передает энергию в кольцо, как мы выяснили в предыдущих исследованиях. Следовательно, такие удары не могут вызывать перестройку одного ксилола в другой.

Изомеризация в ксилолах может быть одинаково легко вызвана в изолированных молекулах и в заместителях прямых полифениленовых или полиеновых цепочек.

Необычный раздел этой главы, предназначенный для не совсем обычного читателя

Я имею в виду читателя с весьма обостренным чувством беспокойства о своем собственном мнении. Обычный читатель, как я, читает себе и читает. Знакомится с написанным. А уж потом либо кивает, либо возмущается.

Необычный читатель (не я) может возмутиться сразу.

Чего это тут идет речь об одном ударе по молекулярной цепи? Что за гнусное упрощение действительности? В природе ведь всё не так. Любая молекулярная цепь находится в плотной среде, где тепловое движение непрерывно атакует эту цепь ливнем ударов с разных сторон. Это стало ясно еще со времен ботаника Броуна, а докатилось до Нобелевской премии за анализ броуновского движения. А чего же автор этой книги так и сидит на задворках прогресса с анализом одного единственного удара по цепи?

Еще недавно автору оставалось бы только горестно вздохнуть.

К моменту написания этой книги ситуация изменилась. Ответ на этот законный вопрос у автора имеется в форме вычислительных приемов, позволяющих моделировать эффекты многократных ударов по цепи, как последовательных, так и одновременных.

Также имеется возможность соединить предлагаемые вычислительные программы с техникой молекулярной динамики, позволяющей моделировать хаотическое движение в ансамбле малых молекул. Тем самым, можно от программы молекулярной динамики позаимствовать информацию о частоте и силе ударов, наносимых внешней средой по молекулярной цепи. При этом самое молекулярную цепь можно продолжать описывать и исследовать в адекватной ей системе колебательных координат, не включая этот объект непосредственно в расчетную схему молекулярной динамики.

Такой прием соединения разнородных вычислительных схем в одном исследовании является новым делом. Поэтому я не ограничиваюсь этим кратким ответом **Сердитому читателю**. Ниже приведены подробные инструкции, как надо поступать с моделями и программами системы LevInfinite, чтобы дойти до моделирования множества ударов по молекулярной цепи.

Итак, для необычного читателя я привожу краткую инструкцию, как надо поступать с нашими моделями и нашими же программами, чтобы дойти до самоудовлетворения в моделировании множества ударов по молекулярной цепи.

1. Рассчитать частоты колебаний исследуемой модели средствами LevInfinite. Подготовить начальные условия для первого удара. Это $q = 0$, $v = 0$. Для этого запустить программу q0v0.m.
2. Перенести текстовые файлы из папки LevInfinite модели в папку C:\ML_Works. Сюда же скопировать из папки Programs\Utilits\EnergyPropagation\ утилиты blow.m, qblow.m, vblow.m.
3. В среде MatLab перейти в эту рабочую папку CML_Works.
4. Приготовить характеристики удара – удар создает начальную деформацию и/или придает начальные скорости элементам модели. Начальная деформация задается в виде тех значений естественных колебательных координат q_blow , которые возникают при ударе по равновесной геометрии модели.
5. Начальные скорости задаются в виде тех скоростей естественных колебательных координат v_blow , которые возникают при ударе по равновесной геометрии модели.
6. Нанести удар по модели, запустив для этого программу blow.m. Программа видоизменяет начальные условия для прослеживания динамики распространения колебаний вдоль молекулярной среды. Это делается с помощью команд

$$q0 = q0 + q_blow;$$

$$v0 = v0 + v_blow;$$

С этими начальными условиями программа рассчитывает векторы колебательных координат $q(t)$ для заданных моментов времени. Эти моменты определяются в тексте программы командами

$$tmax = 0.8;$$

```
dt = 0.002;  
t = 0:dt:tmax;
```

При желании, можно перед каждым запуском программы изменять t_{max} и dt средствами MatLab. Если надо наносить удары в случайные моменты времени, то параметр t_{max} следует изменять перед каждым запуском программы.

7. При необходимости можно проанализировать результаты по окончании работы программы `blow.m`. Это делается с помощью вспомогательных программ, описанных в приведенных ниже пунктах 7.1 и 7.2 более подробных инструкций.

8. В рабочей области MatLab находятся все необходимые данные для выполнения следующего удара по модели. В последующих ударах данной серии ударник встречает уже деформированную модель со значениями координат q , обладающую какими-то скоростями v своих элементов. Для исследования поведения модели после нового удара будут автоматически созданы новые начальные условия в виде файлов $q0$, $v0$. Если предполагается повторить ту же самую насильственную деформацию модели и/или нанести такой же удар, то можно ничего не менять и повторить пункты 6 и 7. Если же надо навязать модели новую деформацию в дополнение к зафиксированной информации, и/или если надо придать ударом новые скорости каким-то другим атомам, то следует перед пунктами 6 и 7 выполнить пункт 4, попустить пункт 5, затем перейти к пунктам 6 и 7.

Подробности приготовления исходных данных и дополнительных расчетов

Исходные данные

4.1. Подготовка `q_blow`. Запустить в среде MatLab программу `qblow.m`, которая создаст в папке `C:\ML_Works` файл `q_blow.txt`. Это $q = 0$. Если не предполагается ударом деформировать модель, то с этим файлом больше ничего делать не надо. Если же некоторым естественным колебательным координатам предполагается при каждом ударе задавать некоторые ненулевые значения, то файл `q_blow.txt` следует отредактировать с помощью какого-то текстового редактора.

4.2. Подготовка `v_blow`.

4.2.1. Заготовить в папке `C:\ML_Works` файл `vxvyvz.txt`, который должен содержать информацию о скорости, приданной ударником некоторому атому (нескольким атомам) модели. Формат этого файла:

```
I_atom - номер атома модели  
Vx      - скорость этого атома вдоль x (декартовы координаты связаны с моделью)  
Vy  
Vz  
Такая же четверка строк для следующего атома, затронутого ударником  
И так далее. Для атомов, не затрагиваемых при ударе, ничего указывать не надо.
```

4.2.2. Запустить в среде MatLab программу `vblow.m`, которая создаст в папке `C:\ML_Works` файл `v_blow.txt`.

Анализ полученных результатов

7.1. Можно графически проследить за процессом миграции потенциальной энергии по молекулярному пространству, сопоставляя значения энергии двух избранных колебательных координат. Например, энергию координаты, воспринимающей наибольшую часть энергии начальной деформации или удара, можно сравнить с энергией координаты, отвечающей за инициацию изомерной перестройки в модели. Для этого следует запустить программу

energy_prop.m (Potential energy propagation). Номера выбранных для анализа колебательных координат задаются непосредственно в тексте программы.

7.2. Можно проследить за средним расстоянием между теми парами атомов, которые должны сблизиться, чтобы произошла структурная перестройка в модели. Для этого надо предварительно создать файл ReactAtoms.txt следующего формата:

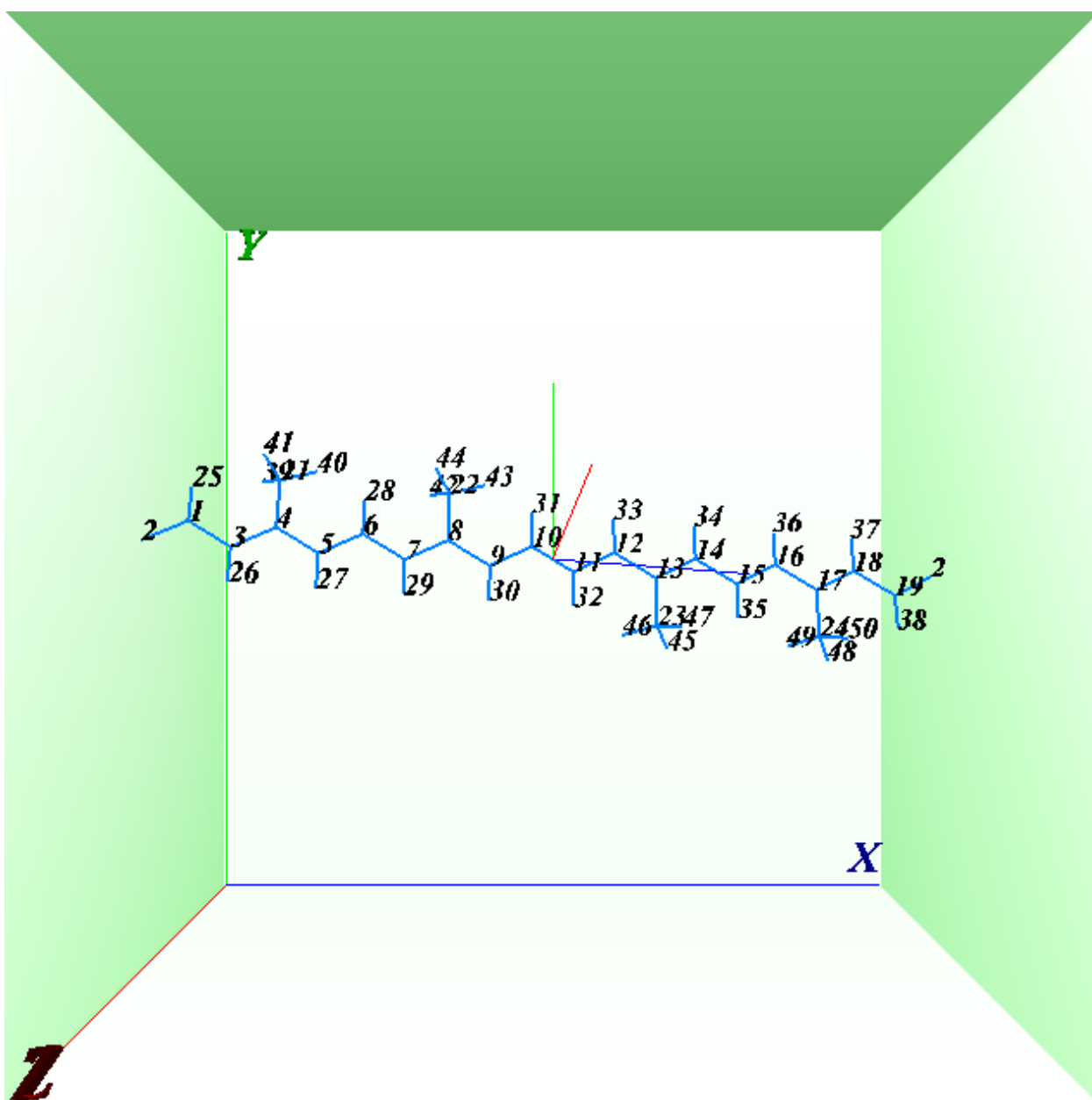
I_atom1 - номер первого атома в первой паре
I_atom2 - номер второго атома в первой паре
То же самое для следующей пары; и так далее.

Затем надо запустить программу dynatoms.m. По окончании работы программы в рабочей области MatLab надо прочесть значения переменных:

norm_eqvibr - средняя дистанция между всеми парами избранных атомов в равновесии;
norm_blow – минимальная средняя дистанция после удара в процессе распространения колебаний.

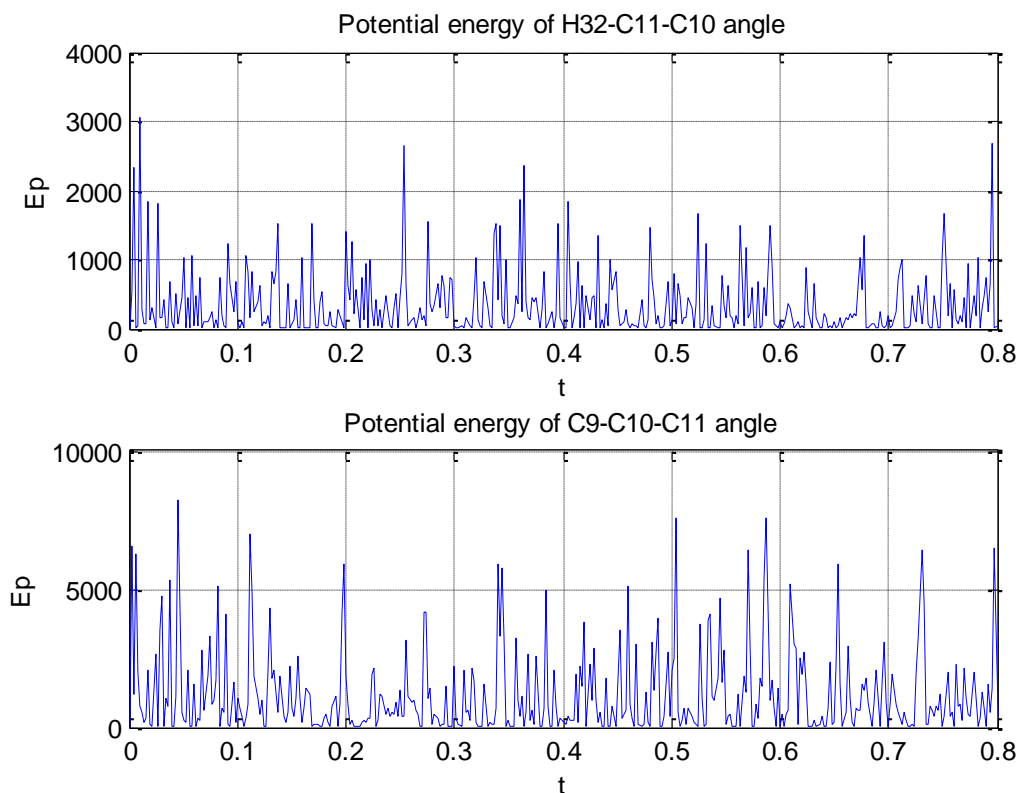
Пример

На рисунке показана модель полиеновой цепи с боковыми группами СН₃. Это упрощенная модель каротина, где убраны концевые радикалы, замещенные циклогексана. Ожидаем, что ударами по цепи можно возбудить реакцию, в которой протон 32 приближается к атому углерода 9. При этом должна возникнуть новая связь С₉-Н₃₂, связь С₁₀-С₁₁ должна увеличить свою кратность, что приведет к разрыву цепи с образованием двух молекул типа ретиналя. Эта реакция описана в книге Грибова и Баранова на стр. 264.



Нанесем удар по атому C10 в направлении y . Пусть атом получит скорость $v_y = 100$ единиц. Это приведет к уменьшению угла C9-C10-C11. Колебания распространяются по цепи, и это может привести к одновременному уменьшению угла C9-C10-C11, угла H32-C11-C10, связи C10-C11. В результате будут созданы условия для провала протона H32 в потенциальную яму около атома C9.

Будем следить за потенциальными энергиями координаты 75 (угла C9-C10-C11) и 77 (угла H32-C11-C10). Из приведенного ниже рисунка видно, что энергия координаты 75 в некоторые моменты почти полностью восстанавливается. Однако энергия слабо передается координате 77. Хуже всего то, что значения этих энергий никогда не достигают одновременно максимумов.



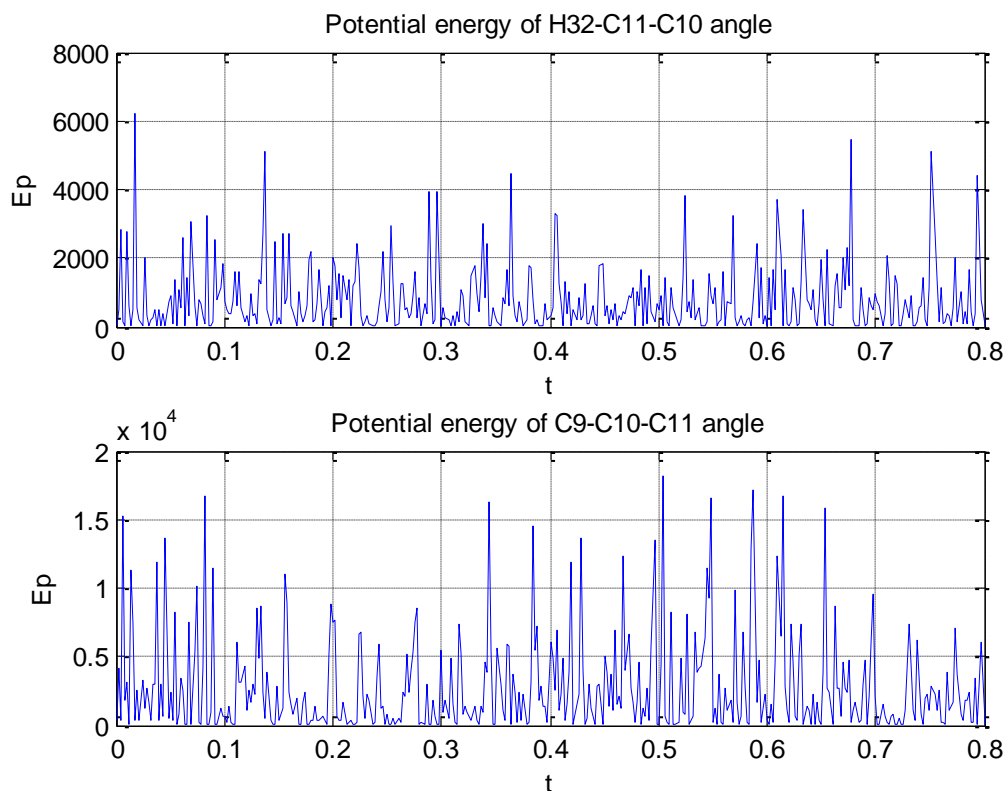
Проверим, насколько протон 32 приближается к атому углерода 9 в процессе распространения колебаний. Задаем в файле `ReactAtoms.txt` номера атомов 9 и 32. По окончании работы программы `dynatoms.m` получаем

```
norm_eqvibr = 2.66;
norm_blow = 2.456;
```

Изменение расстояния между интересующими нас атомами 0.2 \AA . Это заметно. Однако такого сближения недостаточно для инициации реакции, поскольку расстояние от протона до новой потенциальной ямы очень велико (хочется, чтобы оно уменьшилось до 1.2 \AA).

Мы вышли из программы `blow.m`, оставив модель в деформированном состоянии. Деформация характеризуется новым начальным состоянием модели (вектор `q0` с максимальным значением координаты растяжения связи 0.0275 и максимальным значением координаты изменения угла 0.0679 ; вектор `v0` с соответствующими значениями 25.06 и 50.9). Прибавим еще энергию такого же удара. Для этого просто еще раз запустим программу `blow.m`.

Имеем `norm_blow = 2.37`.



Нужные атомы теперь бывают на еще меньшем расстоянии друг от друга. Однако видно, что система ведет себя нелинейно. После первого удара минимальное расстояние между атомами снизилось на 0.2 Å. Следующий удар уменьшил эту характеристику только на 0.1 Å.

Деформации модели и их скорости после второго удара имеют соответствующие характеристики

```

max(abs(q0(1:49))) = 0.0400
max(abs(q0(50:end))) = 0.0969
max(abs(v0(1:49))) = 38.7699
max(abs(v0(50:end))) = 70.5864

```

Поведение этих характеристик также не похоже на линейное. Таким образом, прогнозировать голыми мозгами события в молекулярной среде, подвергающейся случайным ударам, - дело ненадежное. А с помощью предлагаемой техники, хотя здесь довольно много ручной работы, - можно. И понимание процессов достигается довольно быстро.

7.4. Моделирование кавитации

В условиях кавитации также могут протекать механо-химические процессы. Кавитация, после стадии уменьшения давления в веществе до нуля, обычно приводит к схлопыванию образовавшейся при этом каверны. Это вызывает ударную волну в веществе, что может приводить к изоморфизму и к изменению характера химических связей, в частности к возникновению участков со структурой алмаза в графитоподобной углеродной среде.

Проверим эту идею на компьютерной модели, напоминающей графит. Модель состоит из полиеновых цепочек, потерявших свои водородные шубы. Расположим цепочки в двумерном

пространстве друг над другом. Расстояния между цепочками по вертикали превышают нормальные химические длины связей. Следовательно, получаются супрамолекулярная двумерная решетка.

Пусть в предполагаемой элементарной ячейке этой решетки координаты атомов будут такими.

1	-1,82	2,05	0
2	-0,61	2,75	0
3	0,61	2,05	0
4	-1,82	0,35	0
5	0,61	0,35	0
6	-0,61	-0,35	0
7	-0,61	-2,05	0
8	1,82	-0,35	0
9	1,82	-2,05	0
10	0,61	-2,75	0

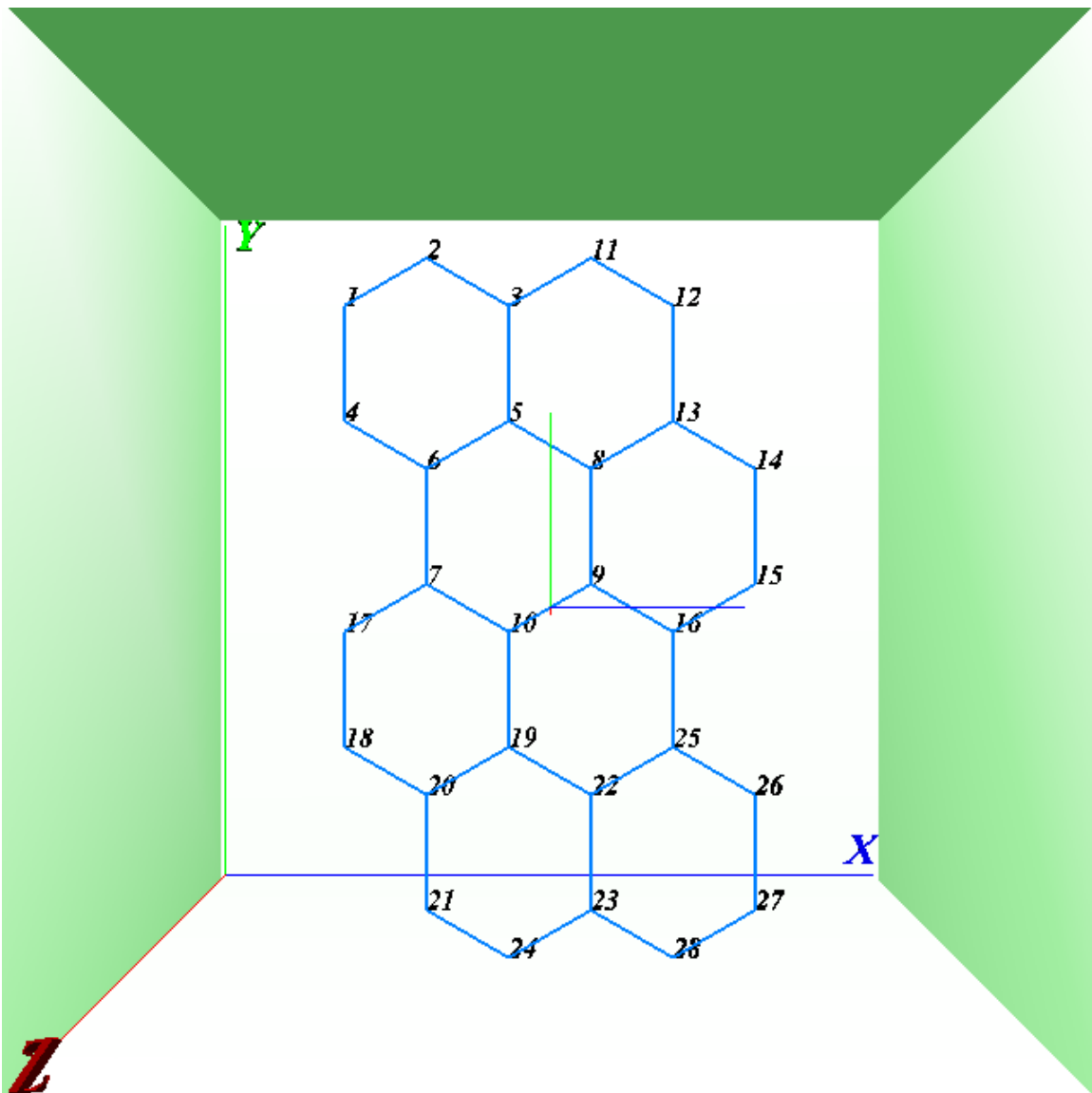
Эта таблица создается в системе MatLab, в папке ML_Works, с помощью программы rug.m.

Получается коврик из полиеновых цепочек, расположенный в плоскости xu , цепочки вытянуты вдоль оси x . Расстояние между сближенными атомами соседних цепей приняты равными 1.7 \AA , чтобы связи между цепями были слабее химических.

Далее коврик расширяется путем трансляции вдоль оси x с параметром трансляции $t_x = r_3 - r_1$, а также путем трансляции вдоль оси y с параметром трансляции $t_y = r_7 - r_2$. Получается двумерная структура размером 2×2 элементарных ячеек. Это делается с помощью программы crust_atoms.m, находящейся в той же папке. Далее молекулярная модель формируется в системе программ LevInfinite по той же методике, которая использовалась в главе 5 для генерации моделей кристаллитов алмаза.

Получается изображенная на рисунке модель. Силовые постоянные полиеновых цепочек заданы реалистичными. А для связей между цепочками назначены более слабые силовые постоянные $u_{67} = 3 \times 10^6 \text{ см}^2$. Для угловых колебательных координат, включающих эти связи, также назначены малые значения силовых постоянных. Модель характеризуется следующим набором частот нормальных колебаний в см^{-1} .

118.071100	269.298300	297.243600	299.422400
339.822900	379.213000	425.077900	448.880200
510.645700	582.612200	683.187000	696.487500
721.944300	745.782200	792.894200	1103.229000
1130.891000	1151.502000	1205.702000	1231.474000
1296.381000	1305.365000	1351.964000	1396.938000
1425.544000	1483.535000	161.455200	206.772400
252.524300	303.083100	359.132200	395.332600
422.493500	445.348400	468.791300	526.341000
606.354900	706.822700	724.662800	756.852800
789.564200	1121.164000	1124.931000	1170.838000
1226.004000	1230.287000	1236.037000	1296.712000
1353.464000	1374.392000	1422.742000	1451.729000
1513.178000			



Далее действуем по инструкциям, описанном в разделе Моделирование серии ударов.

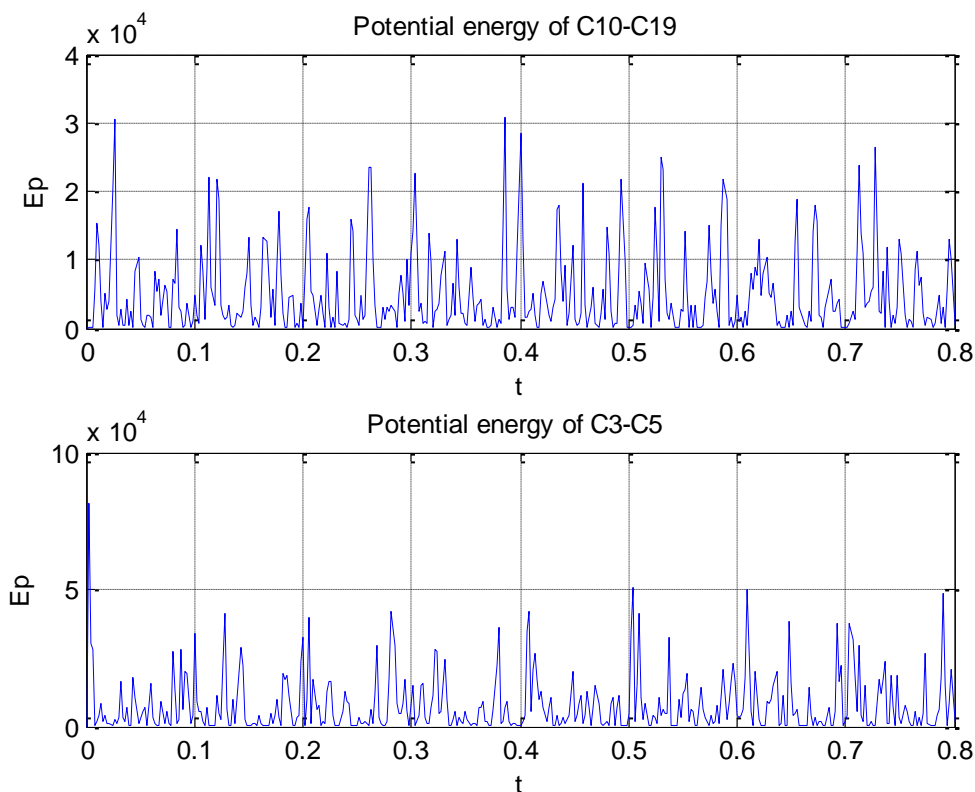
Задаем начальные скорости атомов верхней цепочки, чтобы промоделировать их мгновенный отрыв от лежащей ниже цепочки. Тем самым мы моделируем образование почти свободного пространства, «каверны», между двумя верхними цепочками. Для этого формируем файл vxvyvz.txt:

```

2
0
100.0
0
3
0
200.0
0
11
0
100.0
0

```

Видно, что центральный атом 3 получает наибольшую скорость, направленную вверх; соседние атомы 2 и 11 получают скорость вдвое меньше, а крайние атомы цепочки остаются неподвижными. В результате слабая связь 3-5 сильно растягивается и приобретает большую потенциальную энергию. Будем следить за значением этой энергии в процессе распространения удара и сравнивать его со значением энергии внутренней связи 10-19. Соответствующие графики приведены на рисунке.



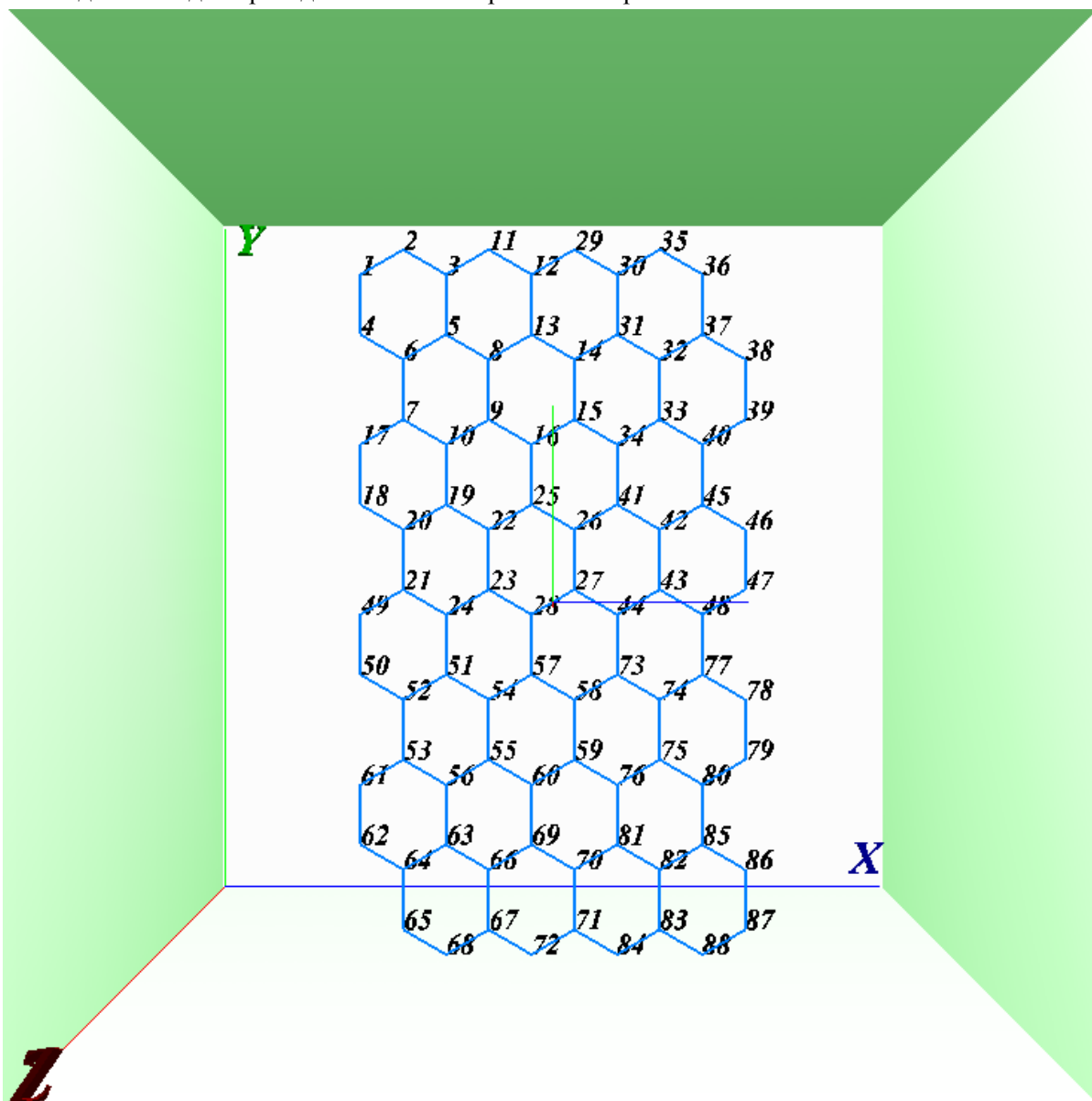
Хорошо видно, что делается во время удара и после него. Вначале почти вся энергия сосредоточена в растянутой связи 3-5, она составляет почти 10 единиц. Далее в процессе распространения удара эта связь уже ни разу не получает такой энергии, а только максимум 5 единиц (мы не будем доводить наблюдение до далекого момента, когда по теореме Пуанкаре повторится начальное состояние системы). Внутренняя связь 10-19 в некоторые моменты времени заметно деформируется, ее энергия доходит до 3 единиц. Таким образом, энергия в такой модели очень эффективно передается внутрь молекулярного пространства, несмотря на сравнительно слабую связь между полиеновыми цепочками.

Проследим теперь за расстоянием между атомами 10 и 19. В равновесном состоянии это расстояние 1.7 Å. Это заметно больше нормальной химической связи между углеродными атомами. В процессе распространения колебательной энергии по пространству минимальное расстояние между атомами 10 и 19 бывает равно 1.557 Å. Это уже близко к нормальному расстоянию в алканах 1.543 Å. Значит, атом 10 имеет шанс попасть в потенциальную яму в окрестности атома 19. Если по какой-то причине энергия системы в такой момент высветится, то атом 10 окажется связанным с атомом 19, возникнет нормальная ковалентная связь, то есть молекулярное

пространство в результате такого удара имеет возможность уплотниться. Разряжение типа кавитации может вести к химическому уплотнению вещества.

Описанные процессы можно наблюдать на экране с помощью программы-визуализатора MolView, описанной ранее.

Для проверки выводов расширим молекулярное пространство до 4x4 элементарных ячеек. Получим модель, изображенную на рисунке. Эта модель помещена в папку Rug_4x4 вместе со всеми данными для проведения компьютерного эксперимента.



Можно убедиться, что картина распространения кавитационного удара в молекулярной среде большой площади ничем не отличается от ранее рассмотренной картины, полученной на модели очень скромного размера. Похоже, что дальше расширять модель не имеет никакого смысла.