

Предисловие

Почти все главы этой книги, как и это предисловие, написаны в необычном стиле. Это мой стиль, очень личный. Надо бы за него принести извинения коллегам-ученым и их молодым ученикам за неудобства, связанные с необычной структурой книги. Но лучше я сразу объясню, в чем особенность этой книги.

Это и не монография по теории данного раздела физики; это и не практикум, готовый для организации занятий со студентами. Это отчет о том, как выглядит практика визуального моделирования колебательных состояний органических молекул при решении различных прикладных задач. Это отражение моего личного многолетнего опыта, моей практики создания компьютерных программ, моей практики использования предложенных вычислительных методов.

В конце концов, это плод коллективного труда, как и всё сделанное в науке. Мне посчастливилось работать в составе научной школы Л.А. Грибова, где многие годы шел непрерывный процесс генерации и отбора положений теории, пригодных для практического использования. Превращая эти положения в вычислительные алгоритмы и программы, я тут же передавал их в руки коллег. И сразу же получал практические замечания, позволявшие мне улучшать тактико-технические свойства этих программ. Нет особого смысла выражать благодарности всем коллегам-пользователям моих программ, поскольку каждое такое замечание возвращалось к автору замечания в форме нового, улучшенного варианта программы. И мой коллега видел, как его труд по освоению не совсем совершенной программы выливался в новые удобства решения его собственных практических задач. Коллега бывал признателен, прежде всего, самому себе.

Органическая молекула это принципиально сложный природный объект. Химия и физика изучают его с самых разных точек зрения. Почти все эти аспекты, естественно, оказываются взаимосвязанными. Связующим звеном здесь оказываются внутримолекулярные колебания. Неудивительно, что в составе школы Л.А. Грибова все исследователи, развивавшие различные аспекты физики и химии органических молекул, были вынуждены пользоваться программами моделирования колебательных состояний молекул. Неудивительно, что в этом процессе выделился комплекс программ, общий для всех прикладных задач, решавшихся в школе. Будучи не только программистом-автором этого комплекса, но и физиком по совместительству, я участвовал в обсуждении тех более сложных проблем жизни органической молекулы, к решению которых надо было идти, оттолкнувшись от прогноза картины колебаний молекулы. В процессе таких обсуждений возникали различные недоумения, которые раздражали своей неясностью, неопределенностью постановки вопроса. Следы таких же неясностей мне приходилось наблюдать на многочисленных конференциях по молекулярному моделированию. Мне кажется, что я пришел к более четкой постановке части таких вопросов. У меня также сложилось впечатление (скорее всего, ложное), что я нащупал ответы на эти вопросы. Поэтому чисто технические заметки, как я визуалью моделирую колебания молекул, иногда перемежаются лирическими отступлениями. В таких отступлениях я вспоминаю, к слову, некоторые странные вопросы из дискуссий. Я предлагаю мои ответы.

На этом предисловие, в сущности, кончилось. Последующий текст посвящен как раз таким неясным, но острым вопросам. Они показались мне кардинальными для гипотетического коллеги, которому предстоит решать – читать дальше данную книгу, или нет; проработать ее, чтобы присмотреться к моему опыту моделирования колебаний, или нет; заставлять ли своего аспиранта работать с этой книгой, или нет.

И посленее. В сущности, это технические заметки для меня самого. Если я забуду, какова наилучшая методика расчета по какой-то программе, то я подсмотрю в соответствующем тексте, как я делал это несколько лет назад. Я эти действия подробно запротоколировал.

К потенциальным читателям я обращаюсь с предложением – посмотрите, как я это делаю. И решайте, будете ли вы делать это так же, и будете ли делать вообще.

Зачем предсказывать, как вибрируют атомы в молекулах, если этого никто никогда не увидит в эксперименте?

Действительно, квантовая физика утверждает, что в микромире нет определенных форм механических движений, траекторий. Это в макромире мы можем проследить за скоростью v гири, подвешенной на пружинке, одновременно регистрируя растяжение x этой пружинки. И если мы не очень сильно дернем за гирику, то результаты наблюдений будут прекрасно согласовываться с теоретическими предсказаниями:

Построив графики этих функций, мы получим траекторию движения интересующей нас частицы. Вот такую форму движения принято называть колебанием. А в микромире Природа позволяет нам лишь многократно зондировать пространство, строить гистограмму случаев обнаружения частицы в заданной окрестности координаты x и, наконец, сопоставлять эту гистограмму с теоретическим законом вероятности таких случайных событий. Конечно, нам хочется наглядно представить себе картину событий в микромире, и мы говорим – частица «размазана» в пространстве в соответствии с таким-то законом распределения вероятностей, поэтому никто не может угадать положение частицы в наперед заданный момент. Мы привыкли так говорить, но не решаемся сказать, что в мире молекул нет никаких колебаний ядер атомов; есть только разным образом распределенное в пространстве ядерное вещество.

Пожалуй, и не следует так говорить, а то можно договориться до утверждения, что в молекуле нет вообще никаких ядерных движений, что есть только расплывшееся по пространству ядерное вещество. А из ядерной физики мы хорошо знаем, что вещество атомного ядра отнюдь не склонно расплываться. Ядро это очень компактный сгусток материи.

Уточним наши возможности описания ситуации ядер на примере молекулы водорода H_2 . Пусть нам в мысленном эксперименте удалось совместить начало декартовой системы координат с центром масс и связать ось x с осью молекулы. Будем зондировать пространство в окрестностях координат $x_1 = -0.4$ и $x_2 = +0.4$ Å, изображая результаты в виде гистограмм. Получим что-то вроде рисунка 1.

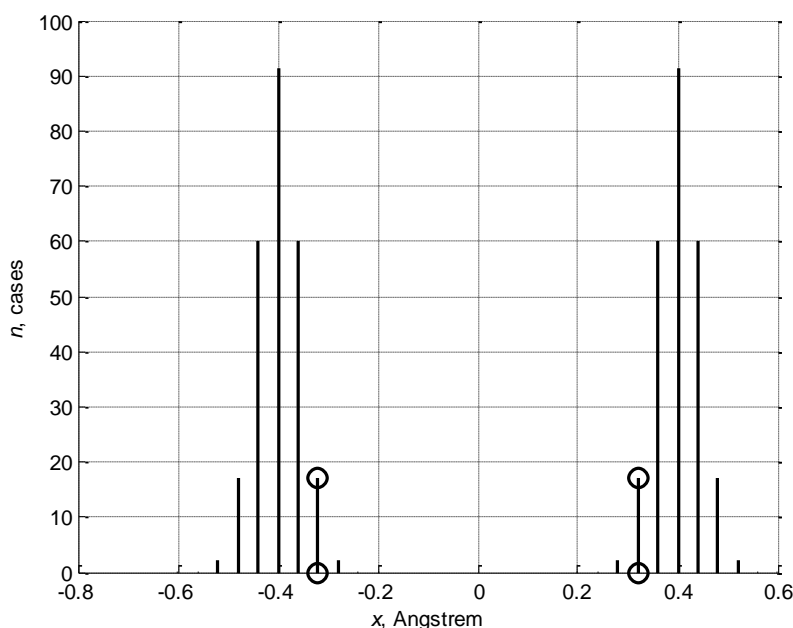


Рис. 1. Гистограмма случаев обнаружения протонов на оси молекулы водорода при зондировании пространства некими микрочастицами в мысленном эксперименте. Температура $T = 0$ К.

Самое замечательное в таком эксперименте будет обнаружено, если рассеяние зондирующих частиц на протонах будут одновременно регистрировать два детектора, включенных в схему совпадений. Окажется, что два протона путешествуют по случайным областям пространства строго согласованным образом, что их координаты всегда связаны соотношением $x_1 = -x_2$ (два таких согласованных кармана гистограммы маркированы кружками). Иначе и быть не может, поскольку при любых движениях ядер молекулы ее центр масс обязан оставаться на месте. На эту особенность существования ядер атомов в молекуле впервые обратил внимание молодой Л.А. Грибов, за что получил горячее одобрение от отцов-основателей теории М.А. Ельшевича и Б.И. Степанова.

Итак, ядра атомов в молекуле непрерывно движутся, и их движения скорее закономерны, чем случайны. Мы лишь не можем никакими средствами непрерывно отслеживать проявления этих закономерностей. Однако можно представить себе несколько моделей таких движений. Эти модели будут обладать различными достоинствами и недостатками. Ни одна из моделей не будет давать полного представления о характере ядерных движений в молекуле, но различные модели могут и должны дополнять друг друга. В полном соответствии с принципом дополнительности Бора и на пользу нам, если мы хотим извлечь практическую пользу из теории колебаний молекул.

Одна из моделей является квантово-механической и позволяет предсказать вероятность распределения ядерного вещества в молекуле. Она прекрасно работает в различных приложениях, но не дает наглядных представлений о ядерных движениях. Вторая модель строится на основе наглядных представлений о движениях в классической системе многих связанных частиц, но некоторые черты этой модели не согласуются с экспериментом. Классическая модель должна быть дополнена некоторыми элементами квантовой физики, поскольку без этого она в ряде приложений дает неадекватные прогнозы. На основе такой дополненной классической модели и строится вполне адекватная теория колебаний молекул. Между двумя моделями имеется множество мостиков, в полном соответствии с принципом соответствия, на котором зиждется наше умение пользоваться странными законами квантовой физики.

Покажем некоторые соответствия между двумя моделями. Сделаем это на конкретном примере молекулы водорода. Обе модели описывают систему из двух ядер, обладающую одной колебательной степенью свободы, которая характеризуется изменением расстояния между протонами. С этим изменением связывают обобщенную координату q , выражающуюся через смещения протонов Δx_1 и Δx_2 как $q = \Delta x_2 - \Delta x_1$.

Квантовая модель предсказывает дискретные уровни полной колебательной энергии E молекулы

$$E_v = \nu \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

где E измеряется в см^{-1} и выражается через частоту ν квантовых переходов между колебательными состояниями молекулы и колебательное квантовое число $v = 0, 1, 2, 3 \dots$. Каждому колебательному состоянию соответствует свой закон распределения вероятностей $w(q)$ координаты q . Значение плотности вероятности $w(q)$ подсчитывается как квадрат колебательной волновой функции

$$w(q) = \psi^2(q),$$

где

$$\psi(q) = N_v H_v(\beta q) \exp\left(-\frac{1}{2} \beta^2 q^2\right). \quad (2)$$

Здесь N_v – нормировочный множитель, H_v – полином Эрмита степени v , β – множитель, зависящий от частоты ν и позволяющий иметь дело с безразмерным аргументом βq в правой части формулы. Рисунок 2 дает какое-то представление об особенностях квантовой модели.

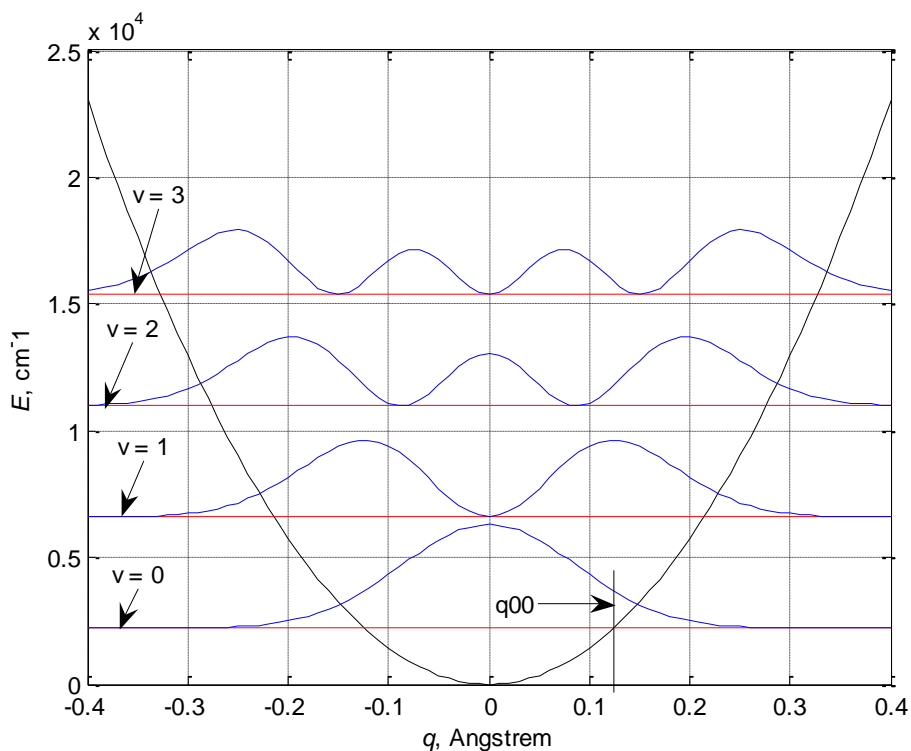


Рис. 2. Уровни колебательной энергии молекулы водорода и соответствующие плотности вероятности колебательной координаты q .

Энергия перехода $\Delta E = E_v - E_{v-1}$ между любыми соседними уровнями составляет 4400 см^{-1} , энергия самого нижнего уровня $E_0 = 2200 \text{ см}^{-1}$; колебательная энергия не может быть нулевой, поскольку никакая микрочастица не может находиться в состоянии покоя. Кривые плотности вероятности $w(q)$ изображены, конечно, не в масштабе энергий, но пронормированы так, что площадь под каждой кривой равна единице.

Классическая модель ядерных движений в молекуле H_2 (двух связанных материальных точек) способна обладать любой колебательной энергией, в том числе, и нулевой. Это никуда не годится, поэтому потребуем, чтобы классическая модель учитывала лишь дискретные колебательные энергии по формуле (1). Свяжем массы $m_1 = m_2 = 1$ а.е.м. этой модели пружинкой с такой жесткостью k , чтобы колебательная координата изменялась по гармоническому закону $q(v) = A_v \sin 2\pi vt$ с той же частотой $\nu = 4400 \text{ см}^{-1}$, равной частоте квантовых переходов между колебательными состояниями молекулы. Тогда A_v определятся из условия, что потенциальная энергия молекулы $\frac{1}{2}kA_v^2 = E_v$. Если мы отложим $q(v) = \pm A_v$ на каждом уровне колебательной энергии, то все эти классические поворотные точки колебательных движений лягут на параболу $\frac{1}{2}kq^2$, изображенную на рисунке 1. Говорят, что изображающая нашу классическую систему

условная «частица» с приведенной массой $M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1}{2} = \frac{1}{2}$ а.е.м. колеблется в

гармонической потенциальной яме, характеризуемой силовой постоянной k . На самом же деле, в классической модели две материальные точки гармонически колеблются в противоположных фазах вокруг координат $x_1 = -0.4$ и $x_2 = +0.4 \text{ \AA}$ с амплитудами A_v . В квантовой модели оба протона как-то асимметрично танцуют в окрестностях координат $x_1 \pm \frac{1}{2}q$ и $x_2 \pm \frac{1}{2}q$, соблюдая

изображенные на рисунке 2 законы распределения вероятностей для q при различных ν и закон сохранения импульса. Тем самым, устанавливается соответствие между двумя рассмотренными моделями, а также соответствие между этими модельными представлениями и результатами мысленного эксперимента, изображенными на рисунке 1. Если мы натянем непрерывную кривую на каждую из двух гистограмм рисунка 1 и пронормируем полученные кривые, то они будут прекрасно согласовываться с законом распределения вероятностей (2) для $q/2$.

Из рисунка 2 видно, что квантовая условная «частица» не очень обращает внимание на классические поворотные точки и успешно выбирается за пределы гармонической потенциальной ямы. Тем не менее, квантовую колебательную модель молекулы H_2 также принято характеризовать как модель одномерного осциллятора, движущегося в гармонической потенциальной яме. Параметрами квантовой модели являются чисто классические величины, которые могут быть измерены в классических экспериментах. Это приведенная масса осциллятора M ; частота квантовых переходов ν , определяемая из колебательных спектров молекулы; вычисляемая крутизна параболической потенциальной ямы $k = 4\pi^2\nu^2 M$. И еще один важный классический параметр учитывается в модели, тоже вычисляемый. Это классическая амплитуда колебания при $\nu = 0$. Ее обозначают q_{00} . Первый нолик означает, что это параметр классической модели. Второй нолик означает, что этот классический параметр характеризует квантовое состояние с $\nu = 0$. Таковы гримасы не совсем самостоятельной и самодостаточной квантовой механики. Если вам покажется, что я употребляю слишком непочтительные термины в применении к квантовой механике, то почитайте также первый параграф книги Л.Д. Ландау и Е.М.Лифшица «Квантовая механика. Нерелятивистская теория». Там вы найдете утверждение –

«Формулировка же основных положений квантовой механики принципиально невозможна без привлечения механики классической».

Для модели двухатомной молекулы справедлива формула $q_{00} = 8.2 \sqrt{\frac{1}{2M\nu}} \text{ \AA}$. Для молекулы H_2 $M = 0.5$ а.е.м., $\nu = 4400 \text{ см}^{-1}$, и $q_{00} = 0.12 \text{ \AA}$ (см. [1], стр. 576, формула 20.28). Оказывается, что множитель β в (1) есть просто $\frac{1}{q_{00}}$.

Важность понимания физического смысла этого классического параметра будет видна, если просмотреть многочисленные монографии по теории колебаний молекул. Всюду (кроме книги М.А. Ельяшевича [1]) приведена формула (2) без ясных указаний, как вычислять параметр β . Всюду воспроизводится рисунок 2 без указания масштабов осей абсцисс и ординат. В учебниках по квантовой физике дается формула для вычисления параметра β через множество универсальных физических постоянных, но без графической иллюстрации физического смысла параметра $\beta = \frac{1}{q_{00}}$. То есть, теория дается в общем виде. А увидеть количественную картину

ситуации ядер в молекуле мы бессильны. Если же нам требуется провести конкретные расчеты для модели конкретной молекулярной системы с использованием закона (2), если мы хотим ощутить работоспособность квантовой физики на практике, то нам не обойтись без численного значения параметра β . А ясное понимание физического смысла этого параметра дает только классическая картина колебаний ядер в молекуле.

Таким образом, на примере модели двухатомной молекулы мы видим, что странная квантовая картина строго согласованных ядерных движений подозрительно похожа на красивую и ясную картину колебаний двух грузиков, соединенных пружинкой. Мы убеждаемся, что без заимствования параметров из классической модели невозможно построить работоспособную квантовую модель поведения ядер в молекуле. Вот почему имеет смысл заниматься полуклассическими эмпирическими моделями. Придется предсказывать, как дрожат атомы в молекуле, если мы хотим получать теоретические результаты, сопоставимые с экспериментом и, тем самым, начинать что-то понимать в таком эксперименте.

Конечно, рассмотренная здесь колебательная модель молекулы водорода сама по себе никому не интересна. Она понадобилась лишь для наглядной иллюстрации соответствия между квантовыми и классическими представлениями в данной предметной области. Теория колебаний молекул нужна для анализа событий в сложных молекулярных системах, состоящих из десятков и тысяч атомов. Для таких систем никто не способен представить себе квантовую картину распределения ядер атомов, размазанных в пространстве. Классическая же картина колебаний системы связанных материальных точек всегда допускает наглядное представление, вплоть до получения анимационной картины всех механических явлений в этой системе. В данной книге будет рассказано, как строятся такие наглядные картины. Для количественного и адекватного решения различных прикладных задач достаточно дополнить классическую картину колебаний ядер квантовыми характеристиками системы. Как это делается, в данной книге также будет показано.

Зачем надо моделировать колебательные состояния сложных молекул?

Когда-то химики-органики тратили огромное количество сил и средств на съемку ИК и КР спектров простых и сложных соединений, как синтетических, так и природных. Опубликованы

многочисленные атласы таких спектров, собраны большие компьютерные базы таких данных. Это бесценные хранилища химической и физической информации. По внешнему виду каждый такой спектр напоминает карниз крыши, откуда свисают многочисленные сосульки различной длины и толщины. К сожалению, на сосульках спектрометр ничего не пишет, кроме положения на шкале частот в см^{-1} . А хотелось бы сразу получать важную для химии структурную информацию – эта полоса поглощения сигнализирует о наличии в веществе большого количества группировок CH_3 , а эта позволяет подозревать наличие группы OH . Для такой интерпретации колебательных спектров многоатомных органических молекул и была создана теория колебаний молекул. Химик-спектроскопист мог вообразить предполагаемую структуру нового соединения, затем с помощью численного моделирования предсказать спектральные проявления этой структуры, затем сравнить прогноз с полученным спектром. Результаты сходятся, – значит, структура угадана; не сходятся, – значит надо думать дальше.

Однако, думать трудно и вредно. Появилась спасительная идея. Раз в компьютере хранится обширная коллекция спектров, то можно автоматически профильтровать эту коллекцию по маске только что зарегистрированного спектра и, тем самым, отобрать наиболее похожие спектры уже известных соединений. Скорее всего, неизвестное новое соединение во многом похоже на результат такого поиска. Академик В.А. Коптюг в свое время выдвинул концепцию – ИК спектр органического соединения есть отпечаток пальцев структуры данной молекулы.

Пока на основе этой концепции строились со скрипом различные экспертные системы, в спектроскопии произошли драматические события. Главное из них это выход на передний план ЯМР спектроскопии, позволяющей более просто распознавать структуры сложных органических соединений, чем ИК спектроскопия. В результате, новые, весьма эффективные экспертные системы строятся теперь на основе анализа спектров ЯМР.

Была еще одна важная сфера применения теории колебаний молекул в химии. На основе решения обратных задач теории – так подобрать силовые и электрооптические параметры колебательной модели молекул, чтобы теоретический спектр хорошо воспроизводил спектральный эксперимент – химики-теоретики получали физическую информацию о потенциалах взаимодействия атомов в составе конкретной молекулы, о распределении зарядов вдоль валентных связей. Тем самым они проясняли для себя конкретные особенности химических связей разного типа. Теперь, с развитием квантовой химии и обслуживающей ее вычислительной техники, химикам показалось удобнее и проще получать такие же данные с помощью программы Гауссиан или ей подобных.

В результате всех описанных драматических событий может показаться, что надобность в моделировании колебательных состояний сложных органических молекул как-то сама собой отпала.

Однако, физическая теоретическая мысль не стоит на месте. И экспериментальная тоже. Возникли новые сферы применения техники моделирования колебаний сложных и очень сложных молекул.

В эксперименте обнаружилось, что в ближней ИК области спектра сложные органические молекулы дают значительно более отчетливые признаки своих структурных особенностей. Например, в БИК спектрах можно без предварительной пробоподготовки отличить лекарство, произведенное серьезной фармацевтической фирмой, от такого же лекарства, выпущенного халтурщиками. В традиционной ИК спектроскопии различий не видно. Но беда БИК-спектроскопии в том, что для интерпретации ее данных требуется продвинуть теорию и расчетные методы в область кратных и составных частот, рассчитываемых с учетом заметного ангармонизма внутримолекулярных потенциалов. Значит, теоретикам и нам, специалистам по визуальному моделированию колебаний молекул, есть что делать. Это почти неосвоенная нами

меняется со временем эта линейная комбинация. Изменение полной плотности вероятности резонансного состояния системы из двух изомеров оказывается периодическим. Система бесконечно долго может качаться с круговой частотой ω от состояния Изомер 1 к состоянию Изомер 2 и обратно, пока вынужденный или спонтанный переход в более низкое вибронное состояние не закрепит состояние Изомер 1 либо состояние Изомер 2. Во втором случае изомер-изомерный переход состоится. В первом случае – не повезло. Ничего не поделаешь, ведь микромир это вероятностный мир. Мы можем только пытаться предсказывать вероятности каких-то событий в этом мире.

Вот это и есть задача новой физической теории химических реакций. В квантовой системе, про которую известно или предполагается, что она может находиться в двух изомерных состояниях, надо априори определить вероятность перехода между этими состояниями. Для этого строятся модели двух пространственных изомеров, для которых решаются задачи об их электронных и колебательных состояниях. Ищутся резонансные уровни энергии. Для каждого такого уровня теоретически определяется частота ω квантовых биений. Вероятность перехода определяется разностью энергий низших вибронных состояний двух изомеров и значением частоты ω .

Если частота квантовых биений очень мала, то и вероятность перехода мала. Например, получилось, что $\omega = 1/1$ миллион лет. Ясно, что никакой смертный химик не сможет увидеть результат такого перехода. Пока система будет лениво перебираться из состояния Изомер 1 в Изомер 2, система успеет высветиться и закрепиться в состоянии Изомер 1. Однако, геохимик, мыслящий миллионами и миллиардами лет существования Земли, видит результаты таких медленных реакций.

Далее. Частота ω квантовых биений определяется интегралом перекрытия колебательных волновых функций двух изомеров на резонансном энергетическом уровне. Что такое интеграл перекрытия, можно пояснить рисунком 4.

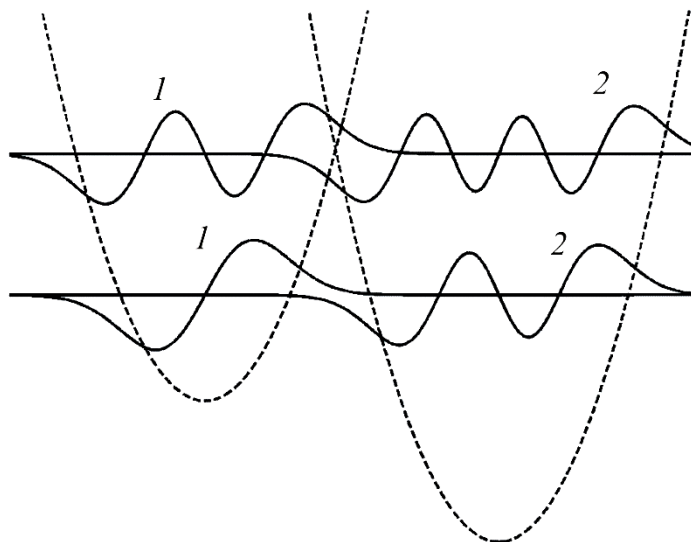


Рис. 4. Перекрытие колебательных волновых функций двух изомерных форм молекулы в сечении потенциальных ям по направлению одной из координат Q .

На рисунке 4 схематически изображены две потенциальные ямы, в которых движутся ядра двух изомерных форм молекулы. При переходе от модели одной формы к другой ямы деформируются

и сдвигаются как по шкале энергий, так и по шкале колебательных координат. Ямы многомерны, поэтому на схеме мы можем изобразить только сечение двух ям вдоль одной из нормальных координат Q . Пусть нашлось два резонансных уровня полной энергии системы. На этих уровнях построены графики колебательных волновых функций по формуле (2). Интеграл перекрывания не имеет смысла вычислять по всей области определения координаты Q , поскольку почти во всей этой области то функция ψ_1 , то ψ_2 равны нулю. Подынтегральное выражение $\psi_1\psi_2$ будет отлично от нуля только в узкой области вблизи поворотных точек классических колебательных движений ядер. Из рисунка 4 видно, что на верхнем резонансном уровне интеграл перекрывания волновых функций может быть отличен от нуля. На нижнем резонансном уровне такой интеграл практически равен нулю. Что прекрасно согласуется с фундаментальным химическим законом Аррениуса – при повышении температуры химическая реакция идет охотнее.

Итак, последовательная квантовая теория химических реакций качественно согласуется со всем огромным опытом практической химии. Видно, что энергетические условия чрезвычайно важны. Некоторые реакции требуют активации. Любая реакция, закрепляя вещество в новом изомерном состоянии, ведет к выделению в пространство излишней энергии, величина которой называется энергией химической связи. Это видно из схем на рисунках 3 и 4. Однако выяснилось, что энергетические соотношения определяют необходимые условия реакции. А вот достаточные условия реакции зависят от характера колебательных состояний двух участников реакции. Нижний резонансный уровень на рисунке 4 вполне подходит для совершения легкого безызлучательного перехода от изомера 1 к 2. Да и яма у изомера 2 более глубокая, что позволяет этой форме хорошо закрепиться после излучения системой лишней энергии. Только вот интеграл перекрывания на этом уровне почти нулевой. Реакция не пойдет, достаточных условий для нее нет!

Мы говорили об изомерных формах молекулярной системы лишь ради ясности изложения. Для реакций присоединения или разложения ничего нового теория не дает и не требует. В этих реакциях атомный состав системы также не меняется, поэтому мы можем считать состояние компактной системы до реакции изомером 1, а после реакции – изомером 2. Другое дело, что участники этих реакций еще должны столкнуться и разлететься, но это уже, действительно, другое дело.

Теперь ясно, что физическая теория химических реакций не может обойтись без квантовых моделей колебательных состояний молекул. Интеграл перекрывания колебательных волновых функций не рассчитаешь без явного задания этих самых функций. Придется их, эти модели создавать. Но очень хочется, чтобы эти модели были наглядными, а не принимали вид формул, изображающих многомерные волновые функции. Глядя на такие формулы, трудно что-либо понять.

Я думаю, что следует идти по такому методическому пути. На первом этапе создадим классические колебательные модели участников реакции. Понаблюдаем за классическими колебательными движениями в форме компьютерных анимационных картин. Увидим, приближаются ли определенные атомы к тем местам, где они должны попасть в новые для них потенциальные ямы и там закрепиться. Оценим такие критические дистанции прямым вычислением. При этом увидим, что из многочисленных нормальных колебаний только некоторые колебания приводят к перемещению нужных атомов в нужные части молекулярного пространства. Тогда только для этих направлений в пространстве нормальных координат следует рассчитать интегралы перекрывания колебательных волновых функций двух пространственных форм молекулярной системы. Это избавит от необходимости подсчитывать интеграл перекрывания высокой мерности, с чем для сложной системы не справится никакой суперкомпьютер. В итоге получим строгую количественную оценку вероятности интересующей нас реакции.

Возможно дальнейшее упрощение предложенной методики, если нам достаточно сделать полуколичественную оценку вероятности реакции. Взглянем еще раз на рисунок 2. Обратим внимание на форму плотности вероятности $w(q)$ вблизи поворотных точек классических колебаний на разных энергетических уровнях. Эта форма всюду одинакова. Мы видели на рисунке 4, что при вычислении интеграла перекрытия нет смысла заглядывать глубоко внутрь потенциальных ям двух участников реакции. Значит, для областей действительного перекрытия волновых функций можно подобрать приближенную формулу, по которой и подсчитывать вклады от отдельных направлений по нормальным координатам в полный интеграл перекрытия.

Опять получается, что имеет смысл заниматься визуальным моделированием колебаний молекул.

Почему хорошо моделировать колебательные состояния молекул в вычислительной среде MatLab?

Конечно, можно и в любой другой среде. В системе программ ChemOffice можно очень просто сгенерировать модель сложной молекулы и посмотреть анимацию молекулярной динамики при заданной температуре. Но попробуйте задать простой вопрос – а как будет колебаться эта модель при $T = 0$ К, но при ее возбуждении светом двух лазеров с частотами ν_1 и ν_2 ? Такой вопрос волнует фотохимиков. Что ответит ChemOffice? Ничего. В системе MatLab вся кухня вычислений и программирования совершенно открыта для добавления к основным программам, описанным в этой книге, любых новых функций для прояснения новых вопросов прикладной теории колебаний молекул. Читателю этой книги и пользователю опубликованных в ней программ такое свойство среды MatLab может оказаться приятным и полезным. В этой среде программировать самостоятельно очень легко и просто. И если даже читатель не найдет здесь готовой процедуры для ответа на вопрос о влиянии двух лазеров на характер колебаний исследуемой модели, то он легко напишет несколько строк в командном окне MatLab и получит нужный ему ответ.

Мой же интерес связан с желанием опубликовать все алгоритмы теории колебаний молекул, разработанные мной за многие годы работы в рамках научной школы Л.А. Грибова. Теория Грибова изложена на языке матричной алгебры. Следовательно, язык программирования, встроенный в систему Matrix Laboratory фирмы MatWorks, является родным для компактного изложения алгоритмов, использованных при построении программ визуального моделирования колебательных состояний молекул. Программы на этом языке читать легче, чем на любом другом языке программирования высокого уровня. Поэтому я надеюсь, что опубликованные здесь тексты программ послужат основой для дальнейшего развития вычислительного инструментария физики колебаний молекул. Ибо мой опыт показывает, как легко добавлять вычислительные схемы решения новых задач к данному основному ядру программ. При этом можно не ревизовать основные алгоритмы и систему передачи данных между различными частями всей системы программ.

Что надо предварительно знать тому, кто примется за работу с этой книгой?

Наилучшие результаты ожидают того, кто умеет программировать в среде MatLab. Такой научный работник сумеет полностью разобраться в архитектуре данных и процедур, принятой в данной книге. Это позволит ему самостоятельно извлечь любые промежуточные данные, возникающие

при расчете колебаний исследуемой молекулярной модели, дополнить приведенные здесь программы своей процедурой обработки этих данных, и, тем самым, решить какую-то совершенно новую прикладную или даже фундаментальную задачу.

Более скромные результаты получит тот, кто умеет запускать на счет готовые m-скрипты и функции, а также управлять файловой системой и рабочей областью среды MatLab. Такой работник найдет здесь полные инструкции и тестовые примеры, с помощью которых можно быстро научиться искусству визуального моделирования колебаний молекул. Преимущество предлагаемой здесь системы расчетных средств перед другими (даже нашего происхождения) состоит в возможности очень гибко организовывать процесс вычислений. Пользователь программ имеет возможность самостоятельно намечать оптимальный план вызова процедур и определять способы ввода данных, не вникая во внутреннее устройство используемых процедур.

Следовательно, я не должен и не буду объяснять читателю правила обращения со средой MatLab. Считается, что любые ссылки на действия в этой среде понятны читателю. Если же кто-то, незнакомый с системой MatLab, соблазнится содержанием этой книги, то ему придется предварительно обратиться к одному из многих руководств по MatLab 6.x или старше.

Более неприятное требование к предварительной подготовке пользователя состоит в необходимости знакомства с теорией колебаний молекул и с колебательной спектроскопией в целом. Если я и буду пояснять какие-то термины и положения из этой области знаний, то скорее в порядке напоминания.

Принятая в книге система обозначений согласована с монографией Л.А. Грибова «Колебания молекул» [4]. Вернее, при подготовке и изданию этой монографии я предложил Грибову систему обозначений, наиболее подходящую для перевода всех основных формул теории на язык программирования MatLab. Грибов благосклонно согласился, имея в виду будущее опубликование всех наших основных алгоритмов на языке MatLab. Теперь эта идея реализуется.

Таким образом, если в каком-то серьезном курсе молекулярной спектроскопии лектор будет базироваться на материалах монографии Л.А. Грибова «Колебания молекул» [4], то приведенная в настоящей книге система программ может служить основой вычислительного практикума к такому лекционному курсу. Можно быть уверенным, что терминология и формулы в двух частях курса будут хорошо согласованы.

Если же кто-то из научных работников будет вынужден самостоятельно знакомиться с теорией и практикой моделирования колебаний молекул, то я могу рекомендовать две ранние книги Л.А. Грибова [5, 6], которые представляют краткое и ясное введение в данную область знаний. Я осваивал эту область знаний именно по этим книгам.

Что могут дать затраченные усилия?

Лучше будет, если скажу, что дали затраченные усилия мне.

После университета мне представлялось, что теоретическая физика состоит из формул и некоторых смутных соотношений (эта ситуация обсуждалась выше на примере физического смысла параметра $\beta = \frac{1}{q_{00}}$). Формулы надо было уметь выводить, но не то чтобы употреблять.

Скорее, полагалось видеть в них некий общий смысл, который и складывается в общую картину мира.

Занявшись программостроением в теории колебаний молекул, я обрел новое измерение в моей личной картине микромира. Теперь я знаю, насколько близко в ангстремах подходит ядро к новому возможному сайту в молекуле при изгибных колебаниях ее скелета. Я знаю, насколько далеко в ангстремах простирается вероятность выхода ядра за пределы потенциальной ямы при возбуждении именно данного нормального колебания. Это дает мне возможность без громоздких вычислений оценить вероятность того, что ядро свалится в новую для него локальную яму. Тут же я узнаю, какая должна быть температура вещества, или какой должна быть частота лазерного излучения, чтобы данная реакция, сводящаяся к перепрыгиванию ядра в новую яму, состоялась с заметной вероятностью. Все это видение происходит в результате работы с числами, а не с формулами; с графиками, где по осям отложены ангстремы и конкретные плотности вероятностей, а не с абстрактными рисунками из учебников.

Более того, теперь я интимно соприкасаюсь с современной натурфилософией, у истоков которой стоят работы И.Р. Пригожина. В тех работах на термодинамическом уровне сформирована идея о творческом потенциале хаотического теплового движения – от хаоса к упорядоченному миру. Из моих занятий молекулярным моделированием видно, что эта же идея реализуется и на микроскопическом уровне.

Квантовый ансамбль невзаимодействующих атомных ионов и электронов (холодная плазма) являет собой картину хаотического движения частиц. Между столкновениями они движутся почти свободно. Каждая частица может быть описана волной де Бройля, в любой момент времени она может оказаться в любой точке пространства. Хаосом управляют лишь законы сохранения. На индивидуальную свободу частицы почти никто не посягает. Но стоит двум протонам и двум электронам случайно образовать химическую связь в молекуле H_2 , как свободе, хаосу конец. Оба протона согласованно танцуют на почтительном расстоянии друг от друга. Оба электрона танцуют большую часть времени в пространстве между протонами. Возникает строгий порядок, свойственный веществу. Мы не способны его полностью себе представить, опираясь на результаты грубых классических измерений. Но этот порядок достаточно хорошо просматривается в рисунках 1 и 2, в формулах (1) и (2). Он будет просматриваться в красивых анимационных картинах колебаний ядер в сложных молекулярных моделях, которые мы будем строить и анализировать с помощью предлагаемых здесь программ. Колебания крупных молекул это картина строго упорядоченного мира, который и способен быть устойчивым лишь в непрерывных колебаниях.

Если мы доберемся до моделирования химических превращений, то увидим, что Природа накладывает очень серьезные ограничения на возможные превращения молекул. Согласно идее академика Э.М. Галимова [7], именно такие ограничения ведут к упорядочению химического органического мира, вплоть до самопроизвольного возникновения добиологического генетического кода. Эта идея основана на обширных химических и биофизических знаниях. Она разработана до такой степени подробности, что мы смогли подвергнуть ее глубокой формализации и логически проверить работоспособность сценария возникновения генетического кода с помощью имитационной программы [8].

Можно высказать лозунг – микромир благосклонен к самопроизвольному возникновению нового порядка. На латыни можно выразить данное свойство в форме изречения

ANNUIT COEPTIS NOVUS ORDO SECLORUM

Так написано на большой государственной печати США. Различные смыслы этого изречения и сопровождающая его символика на банкноте в 1 \$ US подробно растолкованы в книге Дэна Брауна [9].

Литература

1. М.А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001
2. Л.А. Грибов. От теории спектров к теории химических превращений. М.: URSS, 2001/
3. Л.А. Грибов, В.И. Баранов. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига/ URSS, 2006
4. Л.А. Грибов. Колебания молекул. М.: ЛКИ URSS, 2008
5. Л.А. Грибов. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. М.: АН СССР, 1963
6. Л.А. Грибов. Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул. Л.: Издательство ЛГУ, 1965
7. Э.М. Галимов. Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М.: URSS, 2001
8. В.А. Дементьев. Компьютерное моделирование процесса возникновения генетического кода. В сборнике «Проблемы зарождения и эволюции биосферы»/ Под ред. Э.М. Галимова. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», URSS, 2008
9. Dan Brown/ The lost symbol. L.: Bantam, 2010