

УДК 539.196,536.94

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ ОН-ГРУППЫ ФЕНОЛА

© 2020 г. Г. П. Михайлов*

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Уфимский государственный авиационный технический университет”, Уфа, Россия

*E-mail: gpmihailov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2019 г.

После доработки 19.12.2019 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Методом молекулярной динамики с использованием квантово-классического подхода проведены расчеты времени перераспределения кинетической энергии атомов по внутримолекулярным колебательным модам (нижней границы V-V-обмена энергией) молекулы фенола в зависимости от энергии возбуждения валентного колебания гидроксильной группы.

DOI: 10.31857/S0367676520050221

ВВЕДЕНИЕ

Эффект внутримолекулярного колебательного перераспределения (intramolecular vibrational redistribution, IVR) – фундаментальное явление, присущее любой многоатомной молекуле, если она достаточно сильно возбуждена [1]. Несмотря на определяющую роль экспериментальных методов исследования IVR [2–4], важны методы молекулярной динамики (МД) позволяющие получать уникальную информацию о процессах IVR [5–8]. Результаты расчетов методом МД зависят от выбора внутримолекулярных силовых полей, и поэтому важно использование квантово-классических подходов. Цель работы – исследование временной эволюции флуктуаций кинетической составляющей колебательной энергии молекулы фенола от степени колебательного возбуждения валентного колебания гидроксильной группы и оценка нижней границы времени внутримолекулярного обмена энергией между модами (τ_{VV}).

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

С использованием программного пакета Nureg Chem [9] был реализован квантово-классический подход, состоящий в решении уравнения Шредингера методом Хартри–Фока в полуэмпирической параметризации РМ3 на каждом временном шаге метода МД. Предварительно проводилось моделирование при $T = \text{const}$ (термостат Берендсена, значение постоянной времени релаксации 0.1 пс и временной шаг 0.5 фс) оптимизированной структуры молекулы фенола для достижения

температуры 300 К. Далее задавали начальное возмущение длины связи О–Н и в режиме сохранения полной энергии рассчитывали суммарную кинетическую энергию колебаний E_k всех атомов (энергии поступательного движения молекулы и вращения вокруг центра масс устанавливались равными нулю) в течение нескольких десятков пикосекунд. Флуктуации полной энергии не превышали 0.01% от равновесного значения. Среднеквадратичная относительная флуктуация энергии E_k определяется выражением [10]

$$(D[E_k])^{1/2} / \langle E_k \rangle = (C_V k T^2)^{1/2} / \langle E_k \rangle, \quad (1)$$

где C_V – теплоемкость при постоянном объеме, k – постоянная Больцмана, $D[E_k]$ – дисперсия суммарной кинетической энергии колебаний (Дж²). Для суммарной кинетической энергии колебаний многоатомной молекулы $\langle E_k \rangle = 1/2 N_{vib} k T$ и $C_V = 1/2 N_{vib} k$, ($N_{vib} = (3N - 6)$ – число возбужденных колебательных мод молекулы, N – число атомов), поэтому

$$N_{vib}(t) = (2 \langle E_k \rangle^2) / D[E_k]. \quad (2)$$

Разбивая временной интервал на подынтервалы и рассчитывая $D[E_k]$, на каждом из них можно получить зависимость числа возбужденных колебательных мод от времени [11] и провести оценку момента времени, при котором возбуждено полное число колебательных мод $3N - 6$, т.е. получить минимальное значение времени τ_{VV} .

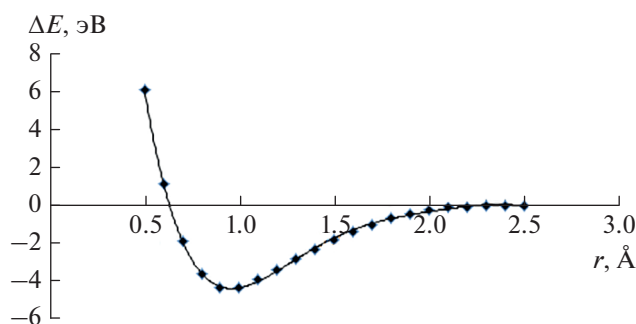


Рис. 1. Зависимость энергии связи О–Н от межатомного расстояния в молекуле фенола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе возбуждения выделяемого колебания после превышения некоторой граничной величины E_{st} (E_{st} – граница стохастизации, см., например, [3]) запасенная в нем энергия равновесным образом перераспределяется по остальным колебаниям молекулы. Анализ матрицы нормальных координат молекулы фенола показал, что вклад растяжения связи О–Н в $\nu(\text{OH})$ (3880 см^{-1}) составляет 92.8%. Изменение длины связи О–Н позволяет задавать значение энергии возбуждения, используя зависимость энергии связи О–Н от межатомного расстояния (рис. 1). Полученная зависимость хорошо аппроксимируется ангармоническим потенциалом Морзе:

$$U(r) = D_e [1 - \exp(-\alpha(r - r_0))]^2,$$

где $D_e = 4.1 \text{ эВ}$ – энергия диссоциации, $\alpha = 2.17 \text{ \AA}^{-1}$ – параметр, определяющий кривизну потенциала в минимуме. С течением времени длина связи О–Н убывает и стремится к равновесному значению. С другой стороны, наблюдается возбуждение связей С–Н с заметной задержкой по времени. С течением времени дисперсия суммарной кинетической энергии колебаний уменьшается (рис. 2а) и увеличивается число возбужденных колебаний (рис. 2б), рассчитанное по формуле (2). Анализ зависимости числа возбужденных колебаний от времени позволяет выделить две характерные области, а именно, область возбуждения $3N - 6$ колебаний и переход в область колебательного квазиконтинуума, в которой происходит стохастизация колебательного движения. Оценена энергия стохастизации E_{st} для молекулы фенола, примерно 1.0 эВ, т.е. низкоэнергетическая граница перехода в область колебательного квазиконтинуума. Для частично замещенной дейтерием молекулы фенола энергия стохастизации равна 1.2 эВ. Найденные значения

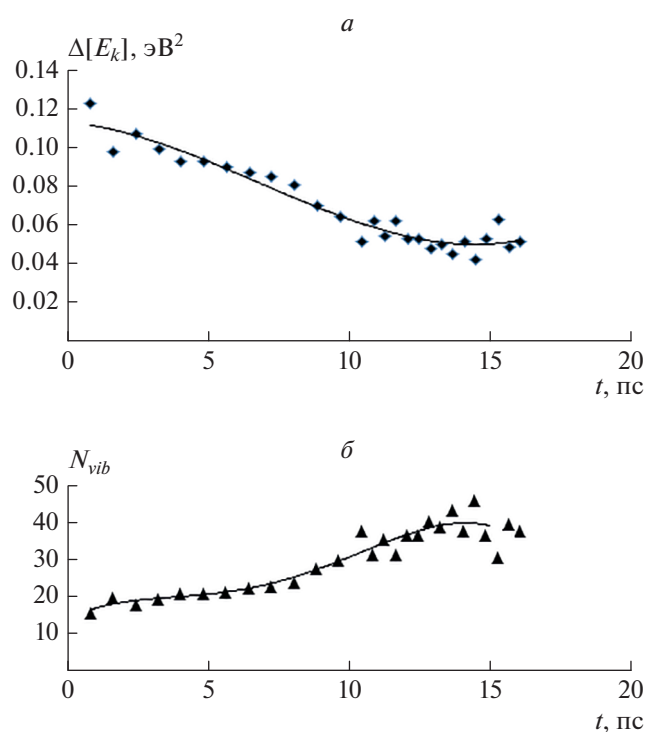


Рис. 2. Зависимость дисперсии кинетической энергии атомов (а) и числа возбужденных колебательных мод в молекуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (б) от времени (энергия возбуждения $\Delta U = 1 \text{ эВ}$).

энергии стохастизации молекулы фенола находятся в соответствии с величинами E_{st} для многоатомных молекул (4–15 атомов), которые составляют $(3-8) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ (0.4–1 эВ) [3]. В табл. 1 представлены рассчитанные значения времени перераспределения кинетической энергии по внутримолекулярным колебательным модам молекул фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и частично замещенного дейтерием фенола $\text{C}_6\text{D}_5\text{OH}$ в зависимости от энергии колебательного возбуждения связи О–Н, которая определялась как разница полных энергий $\langle E_{tot} \rangle$ возбужденной молекулы и молекулы при $T = 300 \text{ К}$. С увеличением энергии ΔU время τ_{IVR} для молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{D}_5\text{OH}$ уменьшается. Времена IVR из высокочастотных валентных колебаний связи О–Н молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_6\text{D}_5\text{OH}$, полученные методом двойного ИК-УФ-резонанса с временным разрешением, равны, соответственно, 14 и 80 пс [12]. Различие между рассчитанными значениями τ_{IVR} и экспериментальными временами IVR обусловлено, вероятнее всего, регистрацией в эксперименте дополнительных каналов перераспределения колебательной энергии, а именно, колебательно-поступательного (VT-) и колебательно-вращательного (VR-) обменов.

Таблица 1. Рассчитанные энергии возбуждения ΔU , равновесные значения кинетической $\langle E_k \rangle$, потенциальной $\langle E_{pot} \rangle$, полной $\langle E_{tot} \rangle$ энергий (энергии приводятся в эВ), колебательной температуры $\langle T_{vib} \rangle$ и времени перераспределения кинетической энергии по колебательным модам τ_{VV}

Молекула	ΔU	$\langle T_{vib} \rangle$, К	$\langle E_{kin} \rangle$	$\langle E_{pot} \rangle$	$\langle E_{tot} \rangle$	τ_{VV} , пс
C ₆ H ₅ OH	—	300	0.5	−61.2	−60.7	—
	1.0	580	1.0	−60.7	−59.7	12 ± 1
	1.4	730	1.2	−60.5	−59.3	11 ± 1
	2.1	910	1.5	−60.2	−58.6	9.6 ± 1
	2.5	1030	1.7	−60.0	−58.2	5.0 ± 1
C ₆ D ₅ OH	—	300	0.5	−61.5	−61.0	—
	1.3	600	1.0	−60.7	−59.7	27 ± 2
	1.8	745	1.3	−60.4	−59.2	14 ± 2
	2.4	900	1.5	−60.2	−58.6	11.5 ± 2

Примечание. Рассчитанные значения являются средним арифметическим, полученным из трех временных траекторий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование временной эволюции флуктуаций кинетической составляющей колебательной энергии на примере молекулы фенола. Установлено, что время τ_{VV} фенола уменьшается при росте энергии колебательного возбуждения ОН-группы в результате ангармоничности и интерференции колебаний и значительно увеличивается для частично замещенной дейтерием молекулы фенола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации проекта № 16.1969.2017/4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 75. № 5. С. 734; Makarov A.A., Malinovsky A.L., Ryabov E.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. № 5. P. 698.
2. Yoo H.S., McWhorter D.A., Pate B.H. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 1380.
3. Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А. // УФН. 2012. Т. 182. С. 1047; Makarov A.A., Malinovsky A.L., Ryabov E.A. // Phys. Usp. 2012. V. 55. P. 977.
4. Компанец В.О., Лохман В.Н., Пойдашев Д.Г. и др. // ЖЭТФ. 2016. Т. 149. С. 723; Kompanets V.O., Lokhman V.N., Poydashev D.G. // JETP. 2016. V. 122. P. 621.
5. Käß G., Schröder C., Schwarzer D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 271.
6. Bastida A., Soler M.A., Zunig J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 11450.
7. Nguyen P.H., Park S., Stock G. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. Art. № 025102.
8. Farag M.H., Bastida A., Ruiz-Lopez M.F. et al. // J. Phys. Chem. B. 2014. V. 118. P. 6186.
9. <http://www.hyper.com/>.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит, 2001. 616 с.
11. Селезнев А.А., Алейников А.Ю., Бригинас И.В. // Хим. физика. 2008. Т. 27. С. 5; Seleznev A.A., Aleinikov A.Yu., Briginas I.V. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2008. V. 2. P. 147.
12. Yamada Y., Ebata T., Kayano M., Mikami N. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 7400.