

Явление предиссоциации – это распад возбуждённой молекулы, энергия которой меньше диссоциационного предела соответствующего возбуждённого электронного состояния. Оно имеет принципиально квантовый характер, и, как многие неадиабатические процессы в молекулах, обязана своим существованием наличию взаимодействия между электронной и ядерной составляющей системы, из-за чего использование стандартных методов, опирающихся на приближение Борна-Оппенгеймера, приводит к нефизическим результатам [1-3]. Существующие методы для их описания в рамках молекулярной динамики обсуждаются в работе [3], и цель текущей работы состоит в применении метода волновых пакетов.

Важность описания неадиабатических процессов в молекулах связана с их влиянием на поведение молекулярных систем в разогретых или облучённых средах. Они играют важную роль в протекании химических реакций, их кинетики, фемтохимии, исследованиях лазерной детонации и флуоресцирующих белков, а потому, в частности, с точки зрения молекулярной динамики являются одним из интересных вопросов.

В классической работе [1] изложено теоретическое описание процесса предиссоциации выводится формулы Ландау и Зинера для расчёта вероятности распада молекулы по этому каналу в единицу времени. Показывается, в частности, что учёт при рассмотрении явления приводящих к нему членов гамильтониана приводит к более точному выражению для вероятности предиссоциации – формуле Зинера, а формула Ландау является лишь одним из её предельных случаев.

В работе [2] предложен так называемый «полуклассический» метод для молекулярно-динамического расчёта процессов, включающих электронные переходы. Он применим при любом требуемом количестве электронных уровней, сохраняет энергию и электронную когерентность. В частности, метод хорошо описывает поведение электронов в том случае, когда гамильтониан системы допускает возможность предиссоциации молекулы. Это доказывается в работе [2] путём применения предложенного метода для моделирования поведения двухуровневых систем, для которых имеется точное квантовомеханическое решение. Одним из главных недостатков метода является то, что он не учитывает потерю когерентности электронов.

Работа [3] посвящена обзору различных методов, которые использовались для расчётов методом молекулярной динамики в применении к неадиабатическим эффектам. В том числе, в указанной работе рассматривается и метод, предложенный в работе [2], а также его применение в неадиабатическом методе Кар-Парринелло. Другим примером является метод волновых пакетов, применяемый в данной работе к рассмотрению ядер атомов, однако, естественно, требующий больших затрат машинного времени.

В докладе на основе работы [3] обсуждаются различные методы молекулярной динамики, применимые как для изолированных систем, так и для конденсированных сред. Кроме того, в докладе проводится анализ отдельных аспектов вышеописанных работ, с целью создания оригинального метода молекулярной динамики, позволяющего моделировать процесс диссоциации и другие неадиабатические процессы в молекулах. Будет также проведено сопоставление с работой, проводимой А. В. Немухиным, обзор которой он сделает на пленарном докладе сессии.

Литература:

1. *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. – Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: Физматлит, 2008. – 800 с.
2. *John C. Tully* Molecular dynamics with electronic transitions. – 1990. – J. Chem. Phys. – V. 93. – N. 2. – P. 1061-1071.
3. *Nikos L. Doltsinis, Dominik Marx* First principles molecular dynamics involving excited states and nonadiabatic transitions Journal of Theoretical and Computational Chemistry. – 2002 – V. 1. – N. 2. – P. 319-349.