

Раздел 4. Можно ли верить полученным результатам

Содержание

Потенциал взаимодействия атомов сталкивающихся молекул GG (Гук + Гаусс)

Параметризация потенциала

Проверка работоспособности потенциала

Согласуется ли приведенная выше классическая картина столкновения молекул водорода с представлениями квантовой

Вопрос о достоверности новых результатов и выводов обычно ставится при защите диссертаций. И решается с лёгкостью. Подзащитный кандидат бодро отвечает на этот риторический вопрос, полагающийся ему в соответствии с инструкциями ВАК, так:

- В проведенном нами исследовании использованы известные апробированные теории такой-то научной дисциплины, известные методики эксперимента разработки авторитетных институтов, аттестованные приборы ведущих мировых фирм, стандартные материалы высшей чистоты и ХемОфис, а также общепринятые вычислительные алгоритмы для первичной обработки данных на ПК и суперкомпьютер с лицензионным программным обеспечением Гамесс и Гауссиан.

У оппонентов по этому поводу претензии возникнуть не могут. И это не шутка.

При защите докторской диссертации, где по положению ВАК должно быть отражено заложенное автором новое научное направление, подзащитный может отчитаться с подобной же легкостью так:

- Полученные нами с помощью наших же оригинальных методик и предложенной нами новой техники эксперимента новые экспериментальные данные подтверждены в многочисленных контрольных работах зарубежных коллег в институтах с мировой известностью. Что же касается сделанных нами выводов и новых положений, то на их основе нами и зарубежными коллегами разработаны новые разделы теории для нашей научной дисциплины, и на основе этих теорий получены предсказания, вполне удовлетворительно оправдавшиеся на практике.

Три оппонента и одна ведущая организация дружно сдаются. Шутка.

Отчитаемся и мы, придерживаясь этой схемы имени ВАК.

Полученные нами с помощью наших же оригинальных методов компьютерного имитационного эксперимента новые прогностические данные не подтверждены пока никем. И не могут быть пока по следующим веским причинам.

1. Несмотря на то, что молекулярная динамика, отметившая недавно пятидесятилетний юбилей, достигла впечатляющих высот, мы не нашли готовых программ МД, учитывающих реальную форму летающей в пространстве молекулы, чтобы подробно описать процесс ее столкновения с другой молекулой. Имеется одно приятное исключение, ХемОфис, где можно задать реальные структуры близко расположенных молекул и затем увидеть, как они разлетаются под действием сил отталкивания ван дер Ваальса. Но задать начальные скорости сближения молекул там нельзя. Не те задачи у этой могучей системы, включая программы раздела ММ2. Нам пришлось написать собственные программы молекулярной динамики, о которых пока никто не знает.

2. Мы категорически не хотим пользоваться чисто классическими представлениями химиков-теоретиков о процессе перестройки молекулярных структур в промежуточном комплексе путем перевала комплекса через седловую точку потенциальной поверхности. Хотя бы потому, что совершенно уверены в неадекватности этих воззрений квантовой природе молекулы и промежуточного реакционного комплекса. Кроме того, могучие квантово-химические программы, позволяющие найти эту седловую точку, никак не связывают перевал комплекса со временем. А химическая кинетика, которую мы хотим воспроизвести в компьютерной имитации, есть описание процесса во времени. Мы располагаем собственной последовательной квантовой теорией такого процесса. Но никто, кроме нас, пока этой теорией не пользуется.

Что же касается общих для физики и химии представлений о взаимодействии хаотически движущихся молекул, то мы пользуемся надежно установленным законом ван дер Ваальса, который на макроскопическом уровне адекватно описывает изотермы вблизи критической точки вещества, а на микроскопическом уровне интерпретируется как проявление универсальных сил притяжения молекул на больших расстояниях и отталкивания на малых. Это и приводит к модели комплекса ван дер Ваальса для столкнувшихся молекул. Однако мы и здесь отступаем от хоженных дорог, но уже не по физическим соображениям, а по техническим причинам.

Дело в том, что имеющиеся аналитические формы потенциалов, способных адекватно описать потенциальную яму ван дер Ваальса, содержат такие параметры, которыми трудно управлять, связывая их с заданными физическими условиями для газа или жидкости. Эти потенциалы также не всегда удобны для вычислений. Мы ввели новую аналитическую форму потенциала, которая будет обоснована ниже. Но эта форма потенциала пока также никому неизвестна. А на ней основаны самые существенные результаты моделирования столкновений молекул.

Таким образом, мы в соответствующих разделах отчитываемся в принятых нами обоснованиях для новых методов компьютерных имитаций химической кинетики. Но этими обоснованиями пока никто, кроме нас, не руководствуется. Поэтому мы надеемся только на получение достаточного согласия наших прогнозов с уже известными данными химических опытов. Тогда мы сможем предложить научной общественности всю совокупность полученных результатов и выводов для широкого обсуждения. А пока принятая здесь форма отчета о проделанной работе позволяет нам показывать промежуточные результаты исследования и заменять неудачные фрагменты отчета более удачными по мере их поступления. И уже по ходу дела мы будем сами судить о достоверности получаемых результатов, а также приглашаем заинтересованных специалистов выносить и сообщать нам их суждения. Мы заранее всем признательны.

С другой, не ВАКовской стороны, мы неожиданно для себя обнаружили, что не одиноки в своих поисках. В одной из работ, которую можно прочесть в переводе с латыни, Михайло Васильевич Ломоносов предъявил миру вполне адекватную умозрительную картину устройства материи. По Ломоносову, материя складывается из летающих в пространстве и сталкивающихся частиц, похожих на шестеренки. Частицы в столкновениях зацепляются, прокатываются друг по другу, теряя или приобретая скорости (теперь мы сказали бы - энергии). К сожалению, у Ломоносова не было тогда средств для вывода из этой концепции следствий, сравнимых с результатами макроскопического эксперимента, физического или химического.

Судя по проведенным в данном отчете результатам, у нас такие средства теперь есть.

Теперь мы предвосхищаем два очень серьезных вопроса от наших потенциальных оппонентов:

1. Почему вы ввели новое выражение для атом-атомного потенциала взаимодействия несвязанных атомов и насколько обоснованы параметры этого потенциала.
2. Какое право вы имеете пользоваться классической механикой для анализа поведения принципиально микроскопического ансамбля молекул.

Попытаемся дать ответы на эти непростые вопросы.

Потенциал взаимодействия атомов сталкивающихся молекул GG (Гук + Гаусс)

Имеется в виду, что взаимодействуют атомы, принадлежащие двум различным молекулам, входящим в столкновение. Взаимодействие будем считать ван дер Ваальсовым. На сравнительно больших дистанциях между атомами по сравнению с химическими расстояниями любые два атома притягиваются друг к другу. На малых расстояниях – отталкиваются. Вместе с отдельными парами атомов притягиваются или отталкиваются обе молекулы как твердые тела.

Ради упрощения модели будем считать, что атом любого типа окружен сферой вДВ радиуса 0.5 \AA . Если два атома лишь соприкасаются своими сферами вДВ, то энергию взаимодействия будем полагать равной нулю. Сила взаимодействия также равна нулю. Следовательно, дистанция между атомами в 1 \AA считается равновесной. Эта дистанция $d_0 = 1 \text{ \AA}$ является параметром потенциала.

Выражение для потенциальной энергии U будем конструировать как кусочное.

На дистанциях $d \leq d_0$ энергия отталкивания $U_r = \frac{1}{2} u_q (d - d_0)^2$.

Силовая постоянная u_q является единственным параметром потенциала отталкивания. В плане построения гибких моделей это очень удобно. Силовой постоянной легко придавать ясный физический смысл. При необходимости ее величину можно изменить, не затрагивая других параметров полной потенциальной энергии. Физические неудобства и преимущества этого представления потенциала отталкивания обсудим позже. Заодно отмечаем, что удобной обобщенной координатой является выражение $q = (d - d_0)$.

Потенциал притяжения U_a должен быть по форме похож на потенциал Морза в его соответствующей части. Но аналитический вид потенциала Морза неудобен для сопряжения с параболическим потенциалом отталкивания. Воспользуемся половиной перевернутой кривой Гаусса. Получим

$$U_a = a(1 - \exp(-(d - d_0)^2 / 2s^2)).$$

У этой части потенциала два параметра, имеющие привычный математический смысл. Им легко придать прозрачный физический смысл. Параметр a есть высота потенциального барьера. Это величина кинетической энергии атома, необходимая для его выхода из потенциальной ямы. Параметр s определяет ширину области притяжения. Если $(d - d_0) > 4s$, то потенциал становится равным высоте потенциального барьера и постоянным, а сила притяжения равной нулю.

Никаких затруднений со сшивкой двух частей потенциала не возникает. Они сшиваются автоматически и по значению энергии, и по первой производной. Вторая производная испытывает разрыв при $q = (d - d_0) = 0$. Но при интегрировании уравнений движения эта производная не нужна.

Полный вид потенциала показан на графике. Здесь пока параметры произвольны. Это качественный вид потенциала.

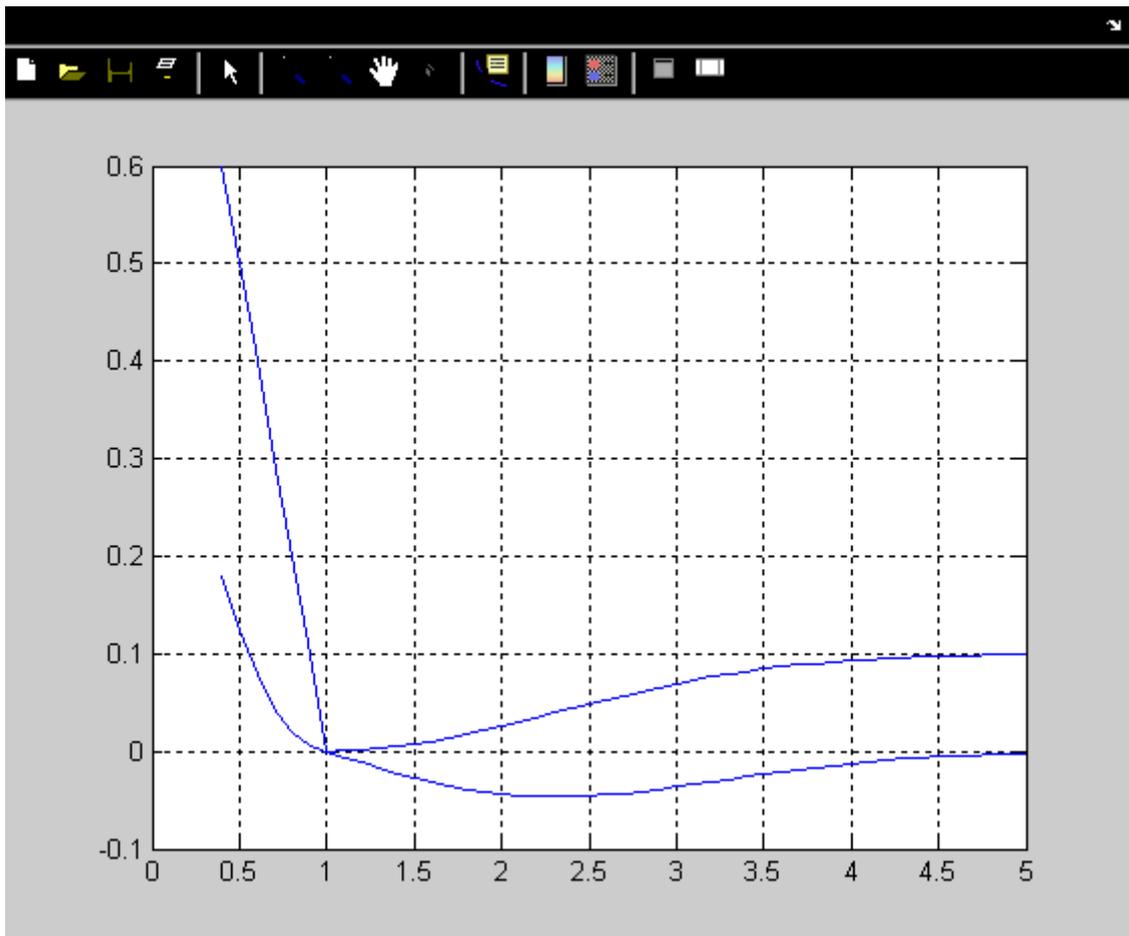


Рис. Потенциальная энергия и сила взаимодействия двух несвязанных атомов.

Параметризация потенциала

Потенциал отталкивания должен остановить молекулу, налетающую хотя бы одним атомом на непроходимую стенку, сменяя при этом вДВ-сферу атома не более, чем на $\Delta r = 0.2 \text{ \AA} = 0.2e-8 \text{ см}$.

Средняя тепловая энергия хаотического движения любой молекулы в равновесной системе $E_k = k_B T$.

$$U_r = \frac{1}{2} u_q \Delta r^2 = k_B T.$$

$$u_r = 2k_B T / \Delta r^2; \quad u_q = 2 * 1.38e-16 * 300 / (0.2e-8)^2 = 2.07e+4 \text{ erg/sm}^2 \text{ (din/sm)}.$$

Сила отталкивания $f_r = u_q \Delta r$, $\Delta r \text{ см}$.

Потенциал притяжения должен обеспечивать глубину потенциальной ямы, куда будет уловлена молекула с тепловой энергией, меньшей теплоты испарения $k_B T_v$.

$$U_{a4s} = k_B T_v = 1.38e-16 * 150 = 2.07e-014 \text{ erg}.$$

Ширина ямы в сторону притяжения равна $4s$ (4 Gaussian sigma). Пусть $s = 1 \text{ \AA} = 1e-8 \text{ см}$. Тогда силу притяжения будем считать исчезающей на расстоянии $4e-8 \text{ см}$.

Итого

$$U_r = \frac{1}{2}u_r(\Delta r)^2 \quad \Delta r - \text{сжатие вДВ сферы атома, см}$$

$$U_a = U_{a4s}(1 - \exp(-(\Delta r)^2/2s^2)); \Delta r - \text{удаление от поверхности сферы, см.}$$

$$f_r = u_r(\Delta r) \quad \Delta r - \text{сжатие вДВ сферы атома, см}$$

$$f_a = U_{a4s} * (-\exp(-(\Delta r)^2/2s^2) * (-0.5/s^2) * 2 * \Delta r) =$$

$$= (U_{a4s}/s^2) * \exp(-(\Delta r)^2/2s^2) * \Delta r \quad \Delta r - \text{удаление от поверхности сферы, см.}$$

$$f_r = 2.07e+004 * (d - 1e-8) \quad d - \text{расстояние между атомами, см.}$$

$$f_a = (2.07e-014/1e-016) * \exp(-(d - 1e-8)^2/2e-016) * (d - 1e-8)$$

Или то же самое, если расстояния выразить в \AA .

$$f_r = 2.07e-4 * (d - 1) \text{ дин,} \quad d - \text{расстояние между атомами, \AA.}$$

$$f_a = (2.07e-6) * \exp(-(d - 1)^2/2) * (d - 1) \text{ дин,} \quad d - \text{\AA.}$$

Для построения алгоритмов молекулярной динамики крайне важно, что у нас силы вДВ имеют аналитическое выражение. Это избавляет нас от необходимости вычислять сначала полную потенциальную энергию для всех пар атомов, а затем дифференцировать ее по координатам атомов для нахождения сил, как это делается в ХемОфисе. Мы на каждом шаге интегрирования будем перебирать все пары атомов сталкивающихся молекул и для каждой пары, для которой дистанция между атомами меньше 4 \AA , будем вычислять силу и умножать ее значение на единичный вектор, направленный от первого атома ко второму. Затем все силы сложим векторно для получения равнодействующей. Ее будем использовать для вычисления ускорения центра масс молекулы и для момента силы, определяющего угловое ускорение молекулы.

Для многоатомных молекул картина столкновений должна строиться с суммарным потенциалом. Потенциальная энергия системы из двух молекул есть сумма по энергиям парных взаимодействий атомов, находящихся на подходящих расстояниях друг от друга.

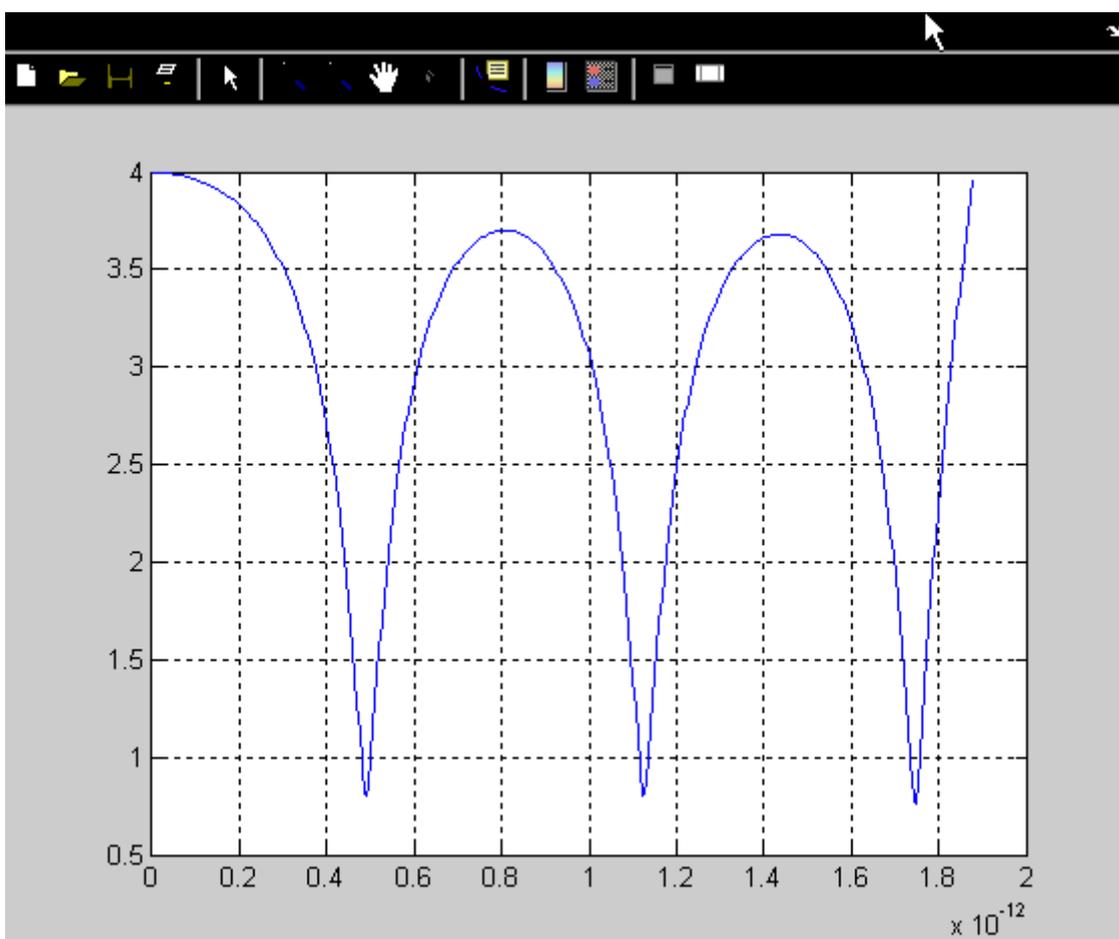
Проверка работоспособности потенциала

Будем строить картину относительного движения двух молекул водорода в системе их общего центра масс. Обе молекулы лежат в одной плоскости и параллельны друг другу. Начальные условия:

Дистанция между центрами масс молекул - 4 \AA .

Скорости центров масс направлены к общему центру масс и имеют каждая ничтожную величину 2 см/с.

Условие выхода из процесса интегрирования: дистанция при удалении молекул друг от друга превысила 4 Å. Это ошибочное условие. При такой относительной скорости обе молекулы находятся в потенциальной яме и не могут из нее выйти. Но известно из опыта молекулярной динамики, что при длительном интегрировании быстро накапливаются ошибки вычислений. Это позволит в данном случае остановить процесс. Результаты приведены на графике. По оси абсцисс отложено время движения в с, по оси ординат – дистанция между центрами масс молекул водорода, Å.



Хорошо видно, как молекулы почти жестко ударяются друг о друга, а затем плавно удаляются и снова сближаются. Это картина резко ангармоничных колебаний.

Выводы

Сконструированный выше потенциал позволил получить физически ожидаемую картину движения холодных молекул в яме вДВ.

Следовательно, от этого потенциала можно ожидать реальной пользы при исследовании соударений молекул с целью прояснения картины подготовки акта реакции.

Теперь хочется знать, согласуется ли приведенная выше классическая картина столкновения молекул водорода с представлениями квантовой физики. Для этого надо получить решение квантовой задачи о движении частицы с такой же приведенной массой в данной потенциальной яме, учитывающей все атом-атомные взаимодействия. Точное интегрирование уравнения Шредингера вызывает затруднения, поэтому используем приближенный метод решения, обоснованный Ландау и Лившицем в третьей главе книги *Нерелятивистская квантовая механика*.

Для приближенного определения уровней энергии и волновых функций в яме мы попытались разработать способ, не требующий решения уравнения Шредингера. Нас вдохновлял пример Н. Бора, который нашел правильную энергию орбитального движения электрона в атоме. Он просто учел выражение для длины волны де Бройля.

Для отработки способа применим его сначала к параболической потенциальной яме и сравним наши результаты с известными точными.

Зададимся значением потенциальной энергии U , проведем линию уровня полной энергии E и отметим на оси абсцисс точки x_1 и x_2 , соответствующие условию $E = U$. Расстояние $l = x_2 - x_1$ есть классическая длина пробега любой частицы в яме при данной энергии. Максимальная скорость v частицы в яме не зависит от формы ямы и равна

$$v = \sqrt{\frac{2U}{m}}.$$

Средняя скорость в параболической яме меньше в корень из двух. Будем использовать такую среднюю скорость и в ямах других форм.

$$v = \sqrt{\frac{U}{m}}.$$

Потребуем, чтобы на длине l уложилось n полуволен де Бройля. В выражение волны де Бройля подставим среднюю скорость частицы. Получим

$$l = n\lambda / 2 = \frac{hn}{2mv} = \frac{hn}{2\sqrt{mU}}.$$

Решение полученного уравнения будем искать подбором, опираясь на график и результаты расчетов.

Проверим предложенный способ на примере параболической ямы. В силу симметрии ямы $l = 2x_0$. Учтем, что $U = \frac{1}{2} kx_0^2$.

$$x_0^2 = \frac{\sqrt{2}hn}{4\sqrt{mk}}$$

Умножив на $\frac{1}{2} k$, получим

$$E = U = \frac{1}{2} kx_0^2 = \frac{\sqrt{2}hn}{8} \sqrt{k/m} = \frac{\sqrt{2}hn2\pi\nu}{8} = 1.1h\nu(n)$$

Зависимость от массы и от крутизны параболы получилась правильной. По величине энергия завышена на 10 %. Не так уж грубо. Но надо учесть, что в глубине ямы, где каждая яма похожа на параболу, наше квантовое число $n=1$ надо разделить на 2. Поэтому рабочая процедура для любой несимметричной ямы должна быть такой:

Найти решение уравнения

$$l = \frac{h(n)}{2\sqrt{mU}}$$

Здесь квантовое число имеет смысл числа полуволен синусоиды, укладывающихся на расстоянии между поворотными точками в яме.

Разделить полученное значение энергии на 1.1 . Разделить на n и умножить на $n-0.5$. Величину n определять в ходе построения лесенки уровней энергии, двигаясь вверх от самого нижнего уровня.

Теперь применим изобретенный инженерный способ к рассмотренному выше примеру.

Поиск решений уравнения ведется на материале следующего графика

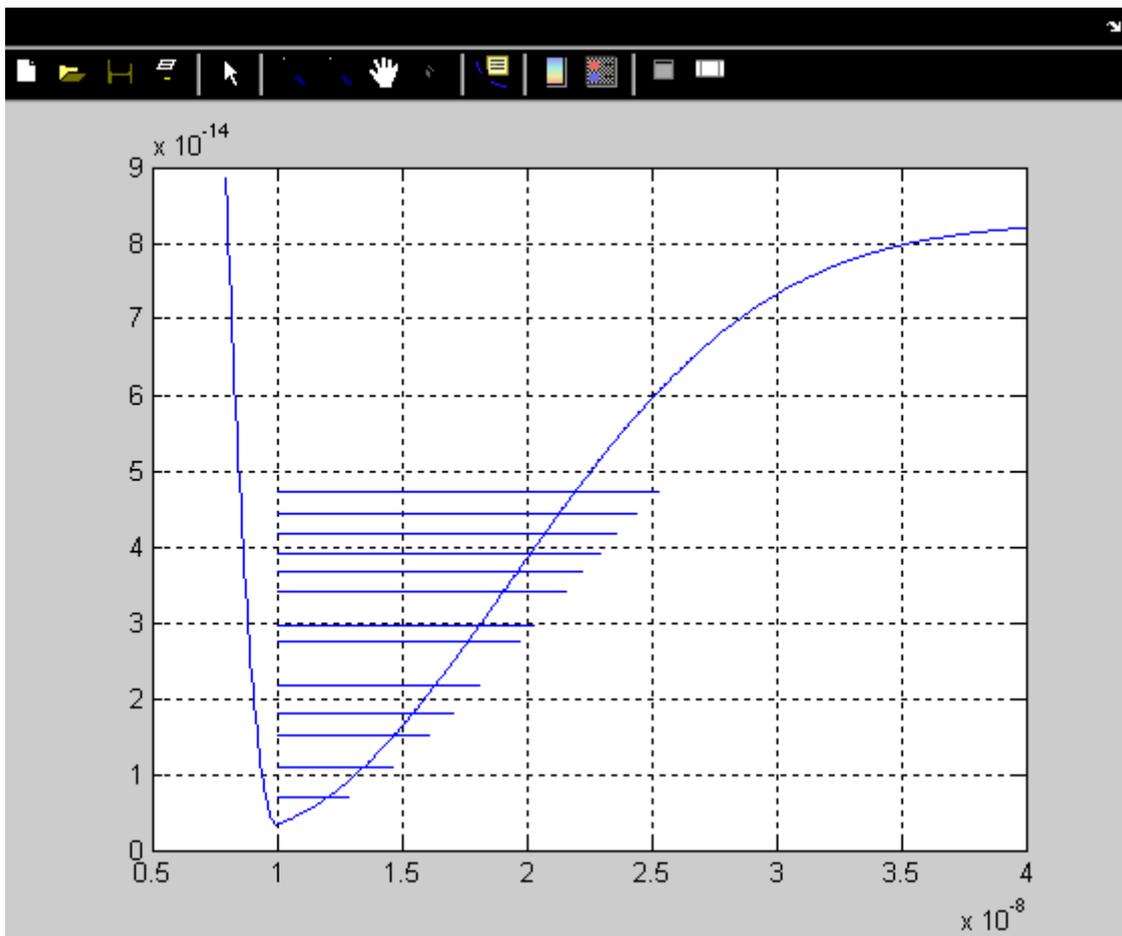


Рис. Уровни энергии и длины пробега

Таблица энергий стационарных состояний в яме Гаука-Гаусса

Квантовое число, полувольт	Энергия, 10^{-14} эрг	Длина пробега, Å
13	4.712	1.535
12	4.436	1.450
11	4.168	1.370
10	3.909	1.300
9	3.660	1.230
8	3.419	1.165
7	2.964	1.040
6	2.750	0.980
5	2.161	0.815
4	1.814	0.715
3	1.502	0.615
2	1.101	0.475
1	0.691	0.295

Более высокие уровни энергии при данной точности расчета определить не удастся в силу тесноты расположения уровней. В верхней части ямы получается практически непрерывный спектр энергий. Однако из найденных решений задачи уже многое проясняется. Видно, что даже на самом низком уровне энергии молекулы водорода совершают относительные движения с размахом 0.3 \AA , значительно превышающим привычные нам нулевые смещения

атомов в колебаниях молекул. На высоких уровнях размахи становятся значительно большими, чем размеры самих молекул. Это можно считать признаком правильности классического способа описания движений в такой яме, чем мы и пользовались.

Важно также, что молекулы в яме могут потерять очень большой квант энергии, передав начальную энергию отталкивания новых молекул окружающей среде. Потерянная энергия может перейти либо во вращательную энергию, либо в колебательную при очень высоких температурах. И то, и другое способствует инициированию обратной реакции либо реакции присоединения. Далее будет показано, какую важную роль играют вращения молекул в создании благоприятных условий для реакций.

Если в сложной реакции будут выброшены не нейтральные молекулы водорода, а ионы, то колебания в яме приведут к появлению обычных колебательных спектров. Однако эти спектры будут сложными и прихотливыми, поскольку расстояния между уровнями нерегулярны.

Все эти наблюдения за полученными результатами вселяют уверенность, что классическая картина столкновений молекул с учетом их вращений не противоречит квантовой природе рассматриваемых систем. Следовательно, с помощью построенных программ анализа столкновений мы сможем найти какие-то правила, которым эти столкновения подчиняются. Всё это ради предсказания кинетики сложных разветвленных реакций.

Обратим внимание читателя на использование нами в описанных примерах легчайших молекул водорода. При переходе к анализу более массивных молекул применение классических уравнений движения окажется еще более адекватным природе реакционных комплексов. Тем самым, неприятные вопросы предполагаемых оппонентов снимаются.