

УДК 544.273

МОДЕЛИРОВАНИЕ В КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МАКРООБЪЕКТОВ. ЖИДКОСТИ

Л. А. Грибов

ЛЕВ АЛЕКСАНДРОВИЧ ГРИБОВ – доктор физ.-мат. наук, профессор лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). E-mail: l_gribov@mail.ru

На примере жидкости как макроскопического объекта рассмотрен вопрос о построении математической модели, которая, базируясь на одних и тех же параметрах, способна описать основные особенности двух разнородных экспериментов: вид изотерм реального газа и появление низкочастотных энергетических зон в конденсированной среде. Межмолекулярные взаимодействия описываются единой функцией и системой параметров стандартных для потенциальной функции Морзе. Появляется возможность управления моделью и решения обратных задач с целью получения усреднённых характеристик жидкости.

Ключевые слова: квантовая теория, макроскопические объекты, межмолекулярные взаимодействия.

MODELING IN QUANTUM THEORY OF MACROSCOPIC OBJECTS. LIQUIDS

L.A. Gribov

The issue of constructing a mathematical model of macroscopic objects is considered on the example of the liquid. Based on the same parameters the mathematical model is able to describe the main features of two different experiments: behavior of the isotherms of real gas and the emergence of low-frequency energy bands in a condensed medium. Intermolecular interactions are described by a single function and standard parameters of the Morse potential. This allows us to control the model and solve inverse problems in order to obtain the averaged characteristics of the liquid.

Keywords: quantum theory, macroscopic objects, intermolecular interactions.

Постановка задачи

Как известно, целью любого направления так называемой естественной науки является прогноз. Прогноз этот заключается в оценке действия того объекта, который представляет интерес для практики. Это позволяет, пользуясь определёнными правилами, ещё до проведения натуральных экспериментов сузить область поиска и тем самым эконо-

мить время и деньги, которые необходимо затратить на получение желаемого результата.

Каждая область науки содержит две взаимодополняющие (по Н. Бору) части: фундаментальные положения и то, что характеризуют термином инженерной надстройки. Отсутствие любой из этих составляющих делает прогноз либо очень затруднительным, либо практически бесполезным. Например, создание формализованных правил и алго-

ритмов априорной оценки действия сложного механического устройства невозможно, с одной стороны, без базы в виде уравнений движения (Ньютон, Лагранж, Гамильтон), а, с другой, без опирающегося на эту базу продолжения, превращающего фундаментальное знание в инженерное умение. Весь опыт работы в макромире показывает, что переход от знания к умению только путём математического совершенствования нереален и требует создания других алгоритмов на основе многих допущений, эмпирически найденных соотношений и т.д.

Нет никаких оснований думать, что инженерное умение, пригодное для работы в микромире, будет развиваться по какому-то другому пути.

Основа в виде квантовой теории создана. Возникает проблема перехода к надстройке. Это задача решается с помощью разного рода математических моделей, всегда улавливающих нечто главное при описании данного объекта или явления, но не перегруженных частностями.

Сошлёмся на авторитет одного из создателей квантовой теории П. Дирака:

«Если бы не инженерное образование, я, наверно, никогда не добился бы успеха в своей последующей деятельности, потому что достижение успеха требовало отказа от точки зрения, что следует иметь дело лишь с точными уравнениями и результатами, получаемыми логически из принятых на веру известных точных законов. Инженеры занимались поиском уравнений, пригодных для описания Природы. Им не было дела до того, как эти уравнения получены. Отыскав уравнения, инженер брался за логарифмическую линейку и получал необходимые ему результаты.

Все сказанное убедило меня, что инженерный подход – наилучший. Мы стремились к описанию Природы. Нам хотелось найти уравнения, которые описывали бы Природу, и лучшими оказывались обычно приближённые уравнения. Приходилось смиряться с отсутствием строгой логики и ограничивать себя придумыванием уравнений, которые были бы способны описывать Природу» [1].

Построение моделей и есть основное направление развития того, что стали называть математической или квантовой химией.

В данной статье приводится пример построения такой модели, которая описывает общие свойства важнейшего объекта – жидкости.

Теоретическая часть

Рассмотрим конденсированную систему связанных межмолекулярными взаимодействиями молекул. При подробном описании такой системы надо, во-первых, охарактеризовать каждую молекулу

как изолированную частицу с учётом её геометрической формы и потенциала, а, во-вторых, ввести характеристики взаимодействия молекул при конкретном взаимном расположении фигур сложной формы.

Ясно, что в результате модель будет содержать столь большое число параметров, к тому же нечётко заданных, что её практическая ценность будет близка к нулю.

Здесь уместно вспомнить рекомендацию Оккама о том, что не следует усложнять сущности без надобности. Надо, поэтому, найти такую модель жидкости как целостного объекта, которая передавала бы общие закономерности, не углубляясь в детали. Понятно, что решить такую проблему можно только на основе разного рода усреднений.

Обратимся к двум базовым экспериментам: об особенностях изотерм реальных газов и ИК спектров. В первом случае главным является появление на изотерме «волны» Ван-дер-Ваальса, а во втором – появление энергетической зоны и превращение узкополосных спектров индивидуальных молекул в широкополосные. При этом, конечно, надо учитывать связь микро и макроописаний объекта.

Ограничимся случаем одинаковых молекул и посмотрим, как это можно сделать.

Ранее [2] было предложено уравнение изотермы реального газа в форме:

$$P = \frac{RT}{V} - \Delta P.$$

Здесь P , V и T – обычные характеристики идеального газа и ΔP – поправка к величине давления, возникающая за счёт поверхностного натяжения при переходе газа в жидкость и образования устойчивого шара. Последнее верно в условиях отсутствия внешнего поля.

Согласно [2] величина

$$\Delta P = \frac{2nND\beta}{3\sqrt[3]{36\pi V^4}} \exp(\beta \cdot \Delta V)(1 - \exp(\beta \cdot \Delta V)).$$

В этой формуле n – число молекул первой координационной сферы, N – общее число молекул, D – энергия диссоциации для функции Морзе, характеризующей взаимодействие молекул, β – параметр ширины функции Морзе. Символами ΔV обозначена разность $V_0^{1/3} - V^{1/3}$, V_0 – критический объём.

Изотермы, построенные по этой формуле, принципиально отличающейся от традиционных, качественно имеют тот же вид, что и изотермы Ван-дер-Ваальса (рис. 1).

Формула для изотермы выведена для модели, в которой все молекулы имеют один усреднённый

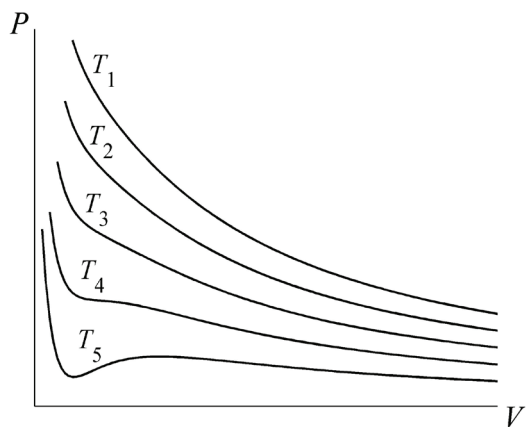


Рис. 1. Изотермы состояния реального газа при разных температурах: $T_1 > T_2 > \dots > T_5$.

Хорошо видно влияние на ход изотерм сил межмолекулярного взаимодействия

объём $v = V_0 / N$. Взаимодействия между ними характеризуются одной и той же функцией Морзе для координаты расстояния между центрами масс ближайших молекул. Здесь учтено, что главным фактором являются универсальные (Ван-дер-Ваальса) взаимодействия.

Перейдём теперь, используя положения в [2], к колебательному (ИК) спектру. Ясно, что детально описать колебательный центр жидкости с помощью приведённой выше упрощённой модели нельзя, но, как показано ниже, передать основные особенности спектра можно.

Рассмотрим этот вопрос. Воспользуемся криволинейными координатами и гамильтонианом в форме, в которой кинетический оператор выражается, подобно классике, в виде

$$\hat{T}_{\text{kin}} = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial'}{\partial q} T_p(q) \frac{\partial}{\partial q} + \Delta T(q).$$

Использованы матричные обозначения: $\partial'/\partial q$ и $\partial/\partial q$ – строка и столбец операторов дифференцирования, $T_p(q)$ – матрица кинематических коэффициентов, отвечающая классическому выражению кинетической энергии в импульсном (p) представлении ($T_{\text{kin}} = -1/2 p' T_p(q) p$) и $\Delta T(q)$ – зависящая от координат, но не содержащая оператора дифференцирования функция: недифференциальный кинетический оператор.

Слагаемое $\Delta T(q)$ можно, в принципе, учесть методом возмущений либо включить в потенциал так, чтобы конечный вид его имел характер «ямы». Это всегда можно сделать, учитывая общую модельность подхода.

Заметим, что, если с самого начала исключить в \hat{T}_{kin} слагаемое $\Delta T(q)$, то всё равно при наличии

«ямы» упрощённый оператор будет иметь дискретный набор собственных значений.

Квадратная симметричная матрица $T_p = \mathbf{B} M^{-1} \mathbf{B}'$, где \mathbf{B} – прямоугольная матрица связи скоростей атомов в лабораторной декартовой системе координат ($\dot{\mathbf{r}}$) и скоростей изменения криволинейных координат (\dot{q}): $\dot{q} = \mathbf{B} \dot{\mathbf{r}}$.

Введём следующие координаты: q_k – совокупность внутренних (естественных [3, 4]) координат для каждой из молекул и S_l – совокупность координат – расстояний между центрами масс пары связанных молекул. Матрица \mathbf{B} для всей группы атомов жидкости будет иметь блочный вид:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1 & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{B}_2 & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{B}_3 \\ \mathbf{S}_1 & -\mathbf{S}_2 & 0 \\ \mathbf{S}_1 & 0 & -\mathbf{S}_3 \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Для ясности учтены три молекулы. Здесь \mathbf{B}_1 , \mathbf{B}_2 и \mathbf{B}_3 – субматрицы для каждой молекулы, \mathbf{S}_1 , \mathbf{S}_2 и \mathbf{S}_3 – составляющие общей строки для связанных молекул: 1–2 и 1–3.

Столбцы матрицы (1) нумеруются по номерам молекул, а строки – по номерам пар связанных молекул. Матрица-строка общей матрицы \mathbf{B} для координаты связи центров масс пары молекул (1 и 2) с массами M_1 и M_2 равна:

$$\mathbf{S}_c = \left[\frac{1}{M_1} m_{1(1)} \mathbf{e}_c; \dots; \frac{1}{M_1} m_{l(1)} \mathbf{e}_c; \right. \\ \left. -\frac{1}{M_2} m_{1(2)} \mathbf{e}_c; \dots; -\frac{1}{M_2} m_{j(2)} \mathbf{e}_c \right] = [\mathbf{S}_1; -\mathbf{S}_2].$$

Символами $m_{i(1)}$ и $m_{j(2)}$ обозначены массы атомов в первой и второй молекулах, символом \mathbf{e}_c – направляющий вектор связи этих молекул.

Матрица M^{-1} в T_p будет содержать диагональные блоки. Каждый блок содержит массы всех атомов молекул в порядке их нумерации.

Построим с помощью матрицы \mathbf{B} в форме (1) общую для всего ансамбля молекул матрицу $T_p = \mathbf{B} M^{-1} \mathbf{B}'$ и учтём, что сумма элементов любой строки в матрицах \mathbf{B}_1 , \mathbf{B}_2 и \mathbf{B}_3 для внутренних координат данной молекулы равна нулю. Получится квазидиагональная матрица с блоками $T_{pk} = \mathbf{B}_k M_k^{-1} \mathbf{B}_k'$ (k – индекс молекулы) и блоком, отвечающим координатам-расстояниям между центрами масс атомов. Диагональные элементы в этом блоке равны (например, для пары молекул 1 и 2) приведённым массам $M_1^{-1} + M_2^{-1}$, а недиагональные

равны $M_1^{-1} \cos \left[\widehat{e_c^{(1,2)}, e_c^{(1,3)}} \right]$. В данном случае

первый атом является вершиной угла между векторами $e_c^{(1,2)}$ и $e_c^{(1,3)}$.

Переменные строго разделяются. Это позволяет, вводя потенциальные слагаемые W_k и U_c , записать общий гамильтониан ансамбля в форме

$$\hat{H} = \sum_k (\hat{T}_k + W_k) + (\hat{T}_c + U_c). \quad (2)$$

Выражение $\hat{T}_k + W_k$ соответствует обычному гамильтониану для колебаний k -й молекулы. Считаем, что W_k – отвечает гармоническому приближению.

Слагаемое $\hat{T}_c + U_c$ есть оператор для движения молекул относительно друг друга. Имеет смысл учитывать только взаимодействия молекул ближайшей координационной сферы. В составляющей, отвечающей ансамблю молекул, они описываются как материальные точки. Вся совокупность обладает упругими свойствами. Это даёт основание принять, что и пары близких молекул связаны упругими силами. В этом случае вместо координат S_l – расстояний между центрами масс целесообразно использовать координаты s_n – отклонения от некоторой промежуточной точки. Это не приведёт к изменению оператора кинетической энергии, но позволит ввести параболическую потенциальную функцию:

$$U_n = \frac{1}{2} f s_n^2.$$

Взаимодействия Ван-дер-Ваальса не случайно называются универсальными. Это даёт возможность для всех пар связанных одинаковых молекул считать их взаимодействия также одинаковыми. Параметр f (усреднённая силовая постоянная) может быть найден с помощью функции Морзе в ΔP .

Строение соответствующего кластера можно оценить, воспользовавшись методами молекулярной динамики. Недиagonальные силовые постоянные для координат 1–2, 1–3 и подобные можно не вводить.

Запишем оператор $\hat{T}_c + U_c$ в явном виде:

$$\begin{aligned} \hat{T}_c + U_c = & -\hbar^2 \sum_n M^{-1} \frac{\partial^2}{\partial s_n^2} + \frac{1}{2} f s_n^2 - \\ & - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\substack{n,l \\ n \neq l}} \frac{\partial'}{\partial s_n} \left[M^{-1} \cos \alpha \right] \frac{\partial}{\partial s_l}. \end{aligned}$$

Учтено, что для одинаковых молекул приведённая масса равна $2M^{-1}$, где M – масса молекулы. Симметричная матрица с нулевой диагональю $[M^{-1} \cos \alpha]$ имеет ненулевые недиагональные эле-

менты, зависящие от координат s_n . В случае трёх молекул (см. (1)) получим

$$M_1^{-1} \cos \left[\widehat{e_c^{(1,2)}, e_c^{(1,3)}} \right] = M_1^{-1} \cos \alpha_{23} \text{ и др.}$$

Исключить вариацию $\cos \alpha_{nl}$ и получить фиксированные значения уровней энергии, можно [5] воспользовавшись теоремой косинусов ($\cos \alpha_{23} = (s_{1-2}^2 + s_{1-3}^2 - s_{2-3}^2) / 2s_{1-2}s_{1-3}$). В результате (см. ниже) для первого слагаемого в (2) найдём при определении собственных чисел наборы дискретных уровней, отвечающих всем молекулам ансамбля, а для второго при очень большом числе молекул зону, состоящую из очень близко расположенных уровней энергии. При большом числе связанных молекул зона будет ограничена снизу почти нулевыми значениями уровней, а сверху – всегда конечным значением, зависящим от масс молекул и потенциалов взаимодействия.

Для простейшей системы цепочки связанных точек при большом их числе границы интервала достигают предельных значений $\omega_{\text{lim}}^2 = (1 \pm 2\tau)$ ($\omega^2 \pm 2f$). Здесь τ – матричный элемент кинематического взаимодействия между центрами масс молекул и f – элемент силового.

В общем случае такой простой формулы не получается, но физическая картина не меняется: существует интервал уровней энергии постепенно с увеличением сложности системы заполняющийся подуровнями.

Видно, что с точки зрения энергетических свойств жидкость будет, подобно твёрдому телу, обладать зонной структурой. Это означает, что в ней должны проявляться как квантовые, так и классические свойства.

В частности становятся возможными неупругие взаимодействия молекул, передача энергии в большую молекулу при «атаке» малой и накопление в большой энергии. Этот вопрос уже затрагивался в работе [6] и будет более подробно освещён в отдельной статье.

Первое слагаемое $\sum (\hat{T}_k + W_k)$ в операторе (2) относится к индивидуальным молекулам (индекс k). В нормальных координатах Q_k этот оператор есть сумма одномерных операторов гармонических осцилляторов. Если теперь индексом k пронумеровать все нормальные координаты всех молекул, то можно обсуждаемый оператор записать в виде:

$$\hat{H}_{\text{vib}} = \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_k^2} + \frac{1}{2} W_k Q_k^2 \right).$$

Во втором слагаемом выделим в матрице T_{pc} диагональ и образуем оператор

$$\hat{H}_c^{(0)} = \sum_n \left(-\hbar M^{-1} \frac{\partial^2}{\partial s_n^2} + \frac{1}{2} f s_n^2 \right).$$

Усредним оператор \hat{H} по собственным функциям оператора $\hat{H}_c^{(0)}$. Тогда первое слагаемое в операторе (2) не изменится, а во втором – недиагональные элементы оператора кинетической энергии станут постоянными. Тогда уровни энергии найдутся после решения задачи о колебаниях связанных точек – молекул с ненулевыми кинематическими взаимодействиями.

В целом для уровней энергии такого предельно упрощённого гамильтониана \hat{H} получим для одинаковых молекул

$$E = \sum_k \omega_k \left(v_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_n \omega_n \left(v_n + \frac{1}{2} \right).$$

Здесь ω_k – частоты всех нормальных колебаний совокупности молекул и v_k – соответствующие колебательные квантовые числа, ω_n – частоты колебаний ансамбля связанных молекул и v_n – квантовые числа.

Для основных переходов, когда только одно из квантовых чисел совокупности v_k и v_n принимает значение единицы, а все остальные равны нулю, получим дискретный набор уровней для молекул и большую совокупность близко расположенных значений энергий в пределах от минимума до некоторого максимума. Получится, таким образом, низкочастотная зона. Плотное заполнение зоны подуровнями появляется тогда, когда n велико. Появление энергетической зоны для жидкости (ансамбль связанных молекул) вполне отвечает эксперименту.

Обратим теперь внимание на то, что всегда будет получаться конкретный набор уровней, отвечающий выбранному набору связей между центрами масс молекул. Жидкость, однако, не однородна. Она всегда состоит из сгустков (кластеров), содержащих какое-то число молекул. На первом этапе превращения газа в жидкое состояние эти кластеры будут содержать небольшое число молекул. Затем доля сложных кластеров будет увеличиваться. Наблюдаемый спектр будет аддитивной суммой спектров кластеров с разным числом молекул. В разных кластерах плотность заполнения уровней низкочастотной зоны будет различной.

Для учёта взаимного влияния молекул (поляризуемость) при большом числе связанных молекул действие всех колебаний ансамбля молекул на уровень энергии, отвечающий внутренним колебаниям молекулы, будет определяться толь-

ко влиянием друг на друга ближайших молекул. Введём оператор для взаимодействия внутренних колебаний молекул и колебаний ансамбля центров масс. Каким бы он ни был, если число связанных молекул (размер кластера) будет невелико, то при флуктуациях действия ансамбля на уровни молекулы будет разным. Суммирование спектров разных кластеров приведёт к «размазыванию» уровней энергии колебаний молекул. Это тоже наблюдается экспериментально. В общем, получается, что рассмотренная очень простая модель жидкости отражает результаты двух важнейших наблюдений: ход изотермы реального газа и особенности колебательного спектра.

Выводы

Показано, что основные особенности колебательного (ИК) спектра жидкости произвольного строения могут быть установлены без использования экспериментальных данных, а с помощью только общих теоретических положений. При описании жидкости как макрообъекта появляются обобщённые параметры, с которыми можно связать как наблюдаемые особенности изотерм, так и ширину низкочастотной зоны. Подход может быть использован для определения средней энергии универсальных взаимодействий ближайших молекул, составляющих жидкость. Уширение спектральных полос для внутренних колебаний молекул в жидкости по сравнению с газом позволяет ввести характеристику распределения размеров кластеров.

В целом же описываемая модель жидкости не только с одной и той же точки зрения позволяет объяснить два, казалось бы, мало связанных явления, но и управлять решением с помощью, фактически, только параметров функции для ΔP . Тем самым создаются условия для постановки соответствующих обратных задач.

Литература

1. Дирак П.А. М. Воспоминания о необычайной эпохе. УФН. 1987. т. 153. № 1. с. 105–134.
2. Грибов Л.А. Журнал структурной химии. 2006. т. 47. № 2. с. 291–294.
3. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Издание второе. М.: Наука. 1972. 699 с.
4. Грибов Л.А. Колебания молекул. М.: КомКнига. 2009. 544 с.
5. Грибов Л.А., Прокофьева Н.И. Журнал структурной химии. 2015. т. 56. № 4. с. 801–803.
6. Баранов В.И., Грибов Л.А., Деметьев В.А., Михайлов И.В. Геохимия. 2016. № 11. с. 1046–1054.