

01;02

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАРЯДОВ НА СВЯЗЯХ И ИНВЕРСИОННЫЙ ПЕРЕХОД В АММИАКЕ

© А.И.Мелькер, С.Н.Романов, А.Л.Эмирян

Ключевым моментом в молекулярно-динамическом моделировании является выбор межатомного потенциала [1]. В молекулярной динамике из первых принципов эта проблема решается следующим образом [2]. Для электронных степеней свободы численно интегрируются уравнения Лагранжа первого рода, в которых роль обобщенных координат играют волновые функции основного состояния, а неопределенные множители Лагранжа являются подгоночными параметрами. Одновременно вычисляется потенциальный рельеф для атомов, движение которых описывается уравнениями классической механики Ньютона. Такой подход, предложенный Каром и Парринелло в 1985 году, с успехом применяют при изучении атомных и электронных свойств неупорядоченных систем, где структура заранее неизвестна, однако для реализации этого метода необходимо обладать большими компьютерными ресурсами, что делает его недоступным для большинства исследователей.

Во многих случаях ограничения, налагаемые на систему атомов и электронов, известных до проведения компьютерных экспериментов из теоретических представлений или реальных экспериментов. Это позволяет построить более простую молекулярную динамику, чем та, которая была предложена Каром и Парринелло. В данной работе рассмотрена молекулярно-динамическая модель зарядов на связях, учитывающая как электронные, так и атомные степени свободы, для реализации которой достаточно персонального компьютера.

В качестве объекта исследований была выбрана молекула аммиака NH_3 , она имеет форму тригональной пирамиды с симметрией C_{3v} (рис. 1, а). Ковалентные связи между атомами азота и водорода описывались потенциалом Морзе:

$$\Phi(r) = \Phi_0(\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2 \exp(\alpha(r - r_0))),$$

где $r_0 = 1.01 \text{ \AA}$ — равновесное расстояние между атомами азота и водорода, $\Phi_0 = 1.2 \text{ эВ}$ — энергия диссоциации, $\alpha = 0.15 \text{ н/м}$ — силовая постоянная. Для учета ван-дер-Ваальсова взаимодействия между химически не-

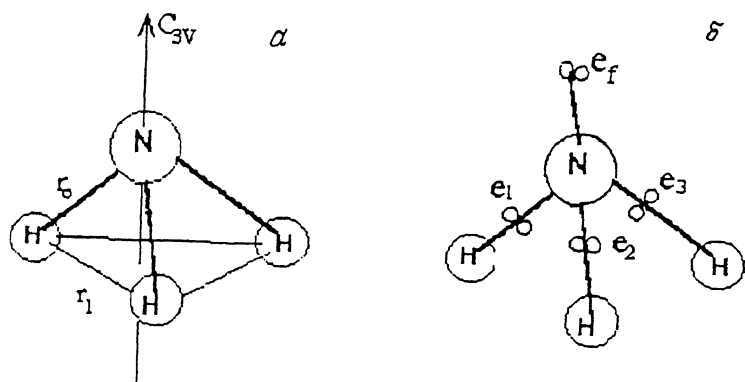


Рис. 1. Конфигурация молекулы аммиака (а) и расположение связывающих e_1, e_2, e_3 и несвязывающей e_f электронных пар (б).

связанными друг с другом атомами водорода также применялся потенциал Морзе с уменьшенным на порядок значением энергии диссоциации и равновесным расстоянием r , равным расстоянию между атомами водорода (рис. 1, а).

Такой подход учитывает вклад электронной подсистемы, если электроны все время находятся в основном состоянии, а возмущения в атомной подсистеме не слишком велики [1]. Чтобы иметь возможность изучать возбужденные состояния, возникающие при электронных переходах, в эту стандартную модель молекулярной динамики мы ввели отталкивание электронных пар валентной оболочки [3]. Известно, что в соединениях атомы азота обладают тремя связывающими (поделенными) и одной несвязывающей (неподеленной) электронными парами, которые максимально удалены друг от друга. Это отталкивание моделировалось потенциалом Кулона, при этом связывающие электронные пары мы размещали в центрах ковалентных связей, а неподеленную пару располагали примерно на таком же расстоянии от атома азота, на оси симметрии C_{3v} (рис. 1, б).

Классические уравнения движения для атомной и электронной подсистем численно интегрировались методом Нордсика пятого порядка точности с использованием методики, подробно описанной в наших предыдущих работах [4-5]. Принципиально новое отличие состоит в том, что ранее рассматривалась только атомная подсистема, теперь же одновременно исследуются обе подсистемы.

В начальный момент неподеленная пара электронов получала импульс, который моделировал возбуждение системы внешним электромагнитным излучением. Через некото-

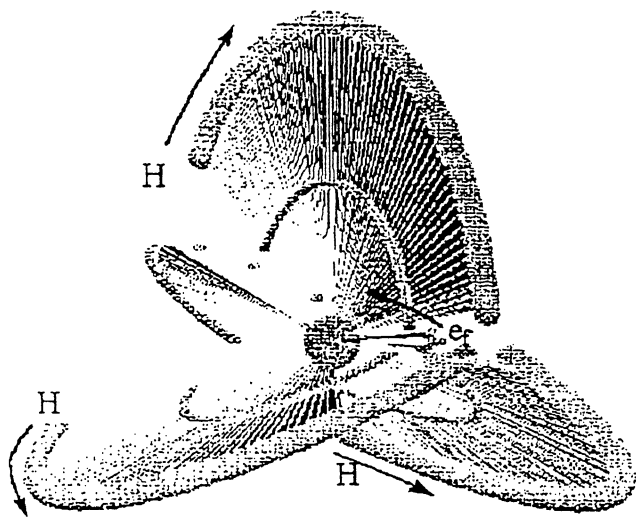


Рис. 2. Динамика инверсионного перехода в молекуле аммиака. Выталкивание неподеленной электронной пары e_p происходит только после того, как атомы водорода перейдут в новые положения динамического равновесия. Направления движения атомов водорода и неподеленной электронной пары обозначены стрелками.

рое время колебания электронной пары передавались атомам водорода, которые, подобно маятникам, закрепленным в точке расположения атома азота, приходили в движение с увеличивающейся амплитудой колебаний. Затем на короткий промежуток времени эти осцилляторы превращались в ротаторы, атомы водорода перебрасывались в новое положение, симметричное относительно плоскости, проходящей через атом азота, перпендикулярно оси C_{3v} ; когда атомы водорода, приобретя значительную скорость, начинали сближаться, неподеленная пара выталкивалась из сужающейся области пространства, заключенной между зарядами на связях (рис. 2).

Известно, что изменение ориентации молекул NH_3 имеет место в лазерах [7]; Принято считать, что это явление обусловлено туннельным эффектом, в котором участвуют атомы азота [8]. Из наших результатов следует, что этот динамический квантовый эффект имеет простое классическое объяснение и представляет собой резонанс электронных и атомных колебательных степеней свободы. Такие резонансы являются классически разрешенными и могут возникать в атомных системах, у которых есть внутренние степени свободы [9].

Все вышеприведенные результаты получены при помощи программы, которая позволяет визуально наблюдать изменения, происходящие в молекуле аммиак со временем в зависимости от начальных условий. Программа написана на языке Си и работает на любом IBM-совместимом компьютере под управлением операционной системе MS-DOS, копии программы имеются на кафедре физики металлов Санкт-Петербургского государственного технического университета.

Список литературы

- [1] Мелькер А.И. Моделирование эксперимента. М.: Знание, 1991. Сер. Физика. № 10. 64 с.
- [2] Buda F., Chiarotti G.L., Stich G., Car R., Parrinello M.J. // Non-Cryst. Solids. 1989. V. 114. Pt 1. P. 7-12.
- [3] Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 278 с.
- [4] Melker A.I., Vorobyeva T.V. // Polymer engineering and science. 1996. V. 36. N 2. P. 163-174.
- [5] Vorobyeva T.V., Melker A.I., Knudsen K.D., Elgsacter A. // Acta chemica Scandinavica. 1996. V. 50. P. 18-23.
- [6] Melker A.I., Vorobyeva T.V. // Nanobiology. 1996. V. 4(1) (in press).
- [7] Сигмен А. Мазеры. М.: Мир, 1966. 520 с.
- [8] Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
- [9] Миллер У. Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений / Под ред. Б. Олдера, С. Ферихаха, М. Ротенберга. М.: Мир. 1974. С. 320-353.

С.-Петербургский государственный
технический университет

Поступило в Редакцию
11 июля 1996 г.