

УДК 681.3:539.184

Бесчастнов О.Н., Зданович В.В. О некоторых машинных методах идентификации электронных спектров, получаемых с использованием синхротронного излучения // Научное приборостроение. Л.: Наука, 1987.

Рассмотрены принципы идентификации электронных спектров, основанные на использовании методов расчета электронных состояний атомов и молекул. Все методы разделены на две группы по трудоемкости расчетной схемы. Показана возможность объединения рассматриваемых методов в автоматизированную систему, облегчающую исследователю интерпретацию результатов экспериментов. Библиогр. 10 назв. Ил. 1.

О.Н.Бесчастнов, В.В.Зданович

О НЕКОТОРЫХ МАШИННЫХ МЕТОДАХ ИДЕНТИФИКАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ,
ПОЛУЧАЕМЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В настоящее время разработаны методы исследования вещества, основанные на применении электронных спектрометров, в которых возбуждающим воздействием является излучение, образующееся в накопителе синхротрона. Это направление считается весьма перспективным в связи с большой интенсивностью синхротронного излучения (СИ), обладающего практически непрерывным спектром от инфракрасной до рентгеновской области, а также острой направленностью и высокой степенью линейной и круговой поляризации [1].

С помощью электронных спектрометров решается достаточно широкий круг задач и при интерпретации результатов экспериментов зачастую требуется процеливать большой объем вычислений. Исследователь вынужден обрабатывать результаты на универсальной ЭВМ, расположенной на значительном удалении от прибора. Это существенно увеличивает суммарное время, затрачиваемое на проведение экспериментов. Появление мини-ЭВМ, обладающих большими быстродействием и оперативной памятью, предоставляет исследователю возможность производить оперативную интерпретацию результатов экспериментов непосредственно на встраиваемой в прибор мини-ЭВМ путем сравнения вычисленного спектра с экспериментальным. Исходя из этого, представляется актуальным выявить те модели, которые целесообразно обчислять на мини-ЭВМ уже сейчас и в ближайшем будущем. Критериями отбора физических моделей являются возможность их обчета на мини-ЭВМ, а также частота применения в физико-химических расчетах.

Следует отметить, что расчеты на моделях часто носят весьма приближенный характер, во-первых, в силу малой точности самой модели, а во-вторых, из-за того, что численный метод решения уравнения зачастую не гарантирует сходимости к какому-либо решению. Поэтому все подобные расчеты должны происходить в режиме диалогового взаимодействия исследователей с системой.

Все вычисления по согласованию теоретических данных с экспериментальными можно условно разделить на две группы. В первую входят простейшие расчеты по заданным физическим формулам. Ко второй группе можно отнести вычисления по физическим моделям, обычно связанные с нахождением численным методом приближенного решения

дифференциального уравнения в частных производных.

В экспериментах с использованием СИ количество эмпирических и полуэмпирических формул практически необозримо, так как каждая из них соответствует небольшому классу химических веществ, а зачастую и всего лишь одному соединению [2-4].

В качестве примера можно привести эффективный метод идентификации молекулярной орбитали, соответствующей данному пику в спектре, по угловому распределению интенсивности фотоэлектронного пика I [2] :

$$I = 1 + \frac{1}{2} \beta \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta - 1 \right),$$

где β — функция энергии фотоэлектрона и характера молекулярной орбитали;
 θ — угол между направлением падающего фотона и испускаемого фотоэлектрона. Теоретические расчеты параметра β показывают, что его значение зависит от исследуемого вещества, при этом удовлетворительное согласие с экспериментом наблюдается только для водорода и ацетилена. Тем не менее приведенная формула часто используется для интенсивности фотоэлектронов при воздействии СИ. Учитывая это, целесообразно предоставить исследователю возможность использовать в диалоговом режиме указанную зависимость для аппроксимации результатов экспериментов по методу наименьших квадратов. Подобные зависимости могут вводиться исследователем в ЭВМ или выбираться из соответствующего банка простых физических моделей. При этом должна осуществляться аппроксимация результатов экспериментов путем подбора входящих в выбранные зависимости параметров.

Удобство работы на приборе будет определяться количеством эмпирических и полуэмпирических формул, включенных в систему, а также гибкостью и универсальностью программных средств, с помощью которых осуществляется аппроксимация. Наличие эмпирических формул не исключает необходимости использования теоретических методов расчета спектров, так как они являются более совершенными методами идентификации.

Большинство расчетов электронных спектров связано с поисками приближенного, а если возможно, то и точного решения уравнения Шредингера [5-7]. Точно решить это уравнение удается лишь в ряде простейших частных случаев, и фактически решение сводится к вычислениям по формулам, которые относятся к первой группе. Результаты этих расчетов могут помочь при идентификации спектров, полученных при воздействии СИ на твердый образец, используются также более сложные модели, связанные с аппроксимацией решения уравнения Шредингера [8, 9]. Все приближенные методы решения этого уравнения, которые применяются в квантовой химии, делятся на два больших класса. Первый включает методы, основанные на теории возмущения, второй — на вариационном методе. Конечным результатом во всех этих расчетах является получение собственных значений энергии и собственных функций, определяющих структуры электронного спектра.

Теория возмущений предполагает, что на атомы или молекулы действует слабое внешнее электромагнитное поле, зависящее или не зависящее от времени. В случае применения СИ электромагнитное поле настолько велико, что методы теории возмущений в общем случае не дают результатов, удовлетворительно согласующихся с экспериментом. По этой причине большинство приближенных методов решения уравнения Шредингера, пригодных для дальнейших расчетов теоретических электронных спектров, в случае использования СИ основывается на вариационном принципе. Суть его заключается в минимизации среднего значения энергии $\bar{\mathcal{E}}$ системы частиц, что приводит к следующему требованию: вариация $\delta(\bar{\mathcal{E}})$ должна обращаться в нуль

$$\delta(\mathcal{E}[\varphi])=0 \quad (1)$$

для всех допустимых вариаций $\delta \varphi$ функций φ , удовлетворяющих дополнительному условию $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$. Следует отметить, что для экстремального значения энергии $\mathcal{E}(\varphi)$ условие (1) является необходимым, но не достаточным. Поэтому окончательное суждение о результатах вычислений обязательно остается за исследователем. Успех или неуспех применения вариационного принципа зависит от выбора класса функций, которые могут быть волновыми. Указанный выбор в значительной степени произволен. Отсюда следует, что при работе в диалоговом режиме должна иметься возможность быстрого ввода тех или иных пробных функций в программу вычислений по вариационному принципу.

Все вариационные методы бывают двух типов. К первому типу относятся те, в которых задачу с большим числом степеней свободы сводят к описанию функции, построенной из функций, зависящих от меньшего числа переменных. Примером такого подхода является приближение по методу Хартри-Фока. Ко второму типу методов можно отнести те, которые используют имеющуюся информацию о свойствах искомой волновой функции.

Рассмотрим сначала первый тип методов на примере метода Хартри-Фока. Как известно [8], в этом методе задача нахождения волновой функции сводится к получению составляющих функций, которые находятся решением системы уравнений методом итераций. При этом приходится неоднократно вычислять многомерные интегралы. Поэтому лишь в простейших случаях многоэлектронных атомов задача может быть решена на ЭЕМ типа СМ-4. Решение осуществляют следующим образом. Вводят начальные волновые функции, затем вычисляют интеграл энергии, исходя из которого решают численно волновое уравнение. Полученные волновые функции сравнивают с начальными. При несовпадении полученные волновые функции используются в качестве начальных. Процесс повторяют до самосогласования. Следует отметить, что процесс может не сходиться, и поэтому требуется контроль со стороны оператора.

При использовании методов второго типа необходимо быть уверенным в том, что можно выбрать волновую функцию в определенном функциональном виде. Наиболее распространенным среди этих методов является метод Ритца. В нем искомую функцию представляют в виде линейной комбинации конечного числа функций f_i полной системы функций (не обязательно ортонормированной)

$$\varphi(M) = \sum_{i=1}^M f_i C_i^{(M)}$$

Коэффициенты $C_i^{(M)}$, от которых функция зависит линейно, определяются из вариационного принципа методом наименьших квадратов. Задача сводится к вычислению M^2+1 интегралов (обычно многомерных) и поиску действительных корней векторного уравнения. Она может быть решена на мини-ЭЕМ и требует следующих действий от оператора: указания оператора Гамильтона, которым описывается взаимодействие электронных оболочек, исходных констант и функций f_i . Изменяя число M , получают новые собственные значения и собственные функции, которые сравнивают с полученными при предыдущем значении M . Оператор сам принимает решение, увеличивать ли число M еще на единицу или окончить вычисления. Отметим, что сходимость по собственным значениям не всегда означает сходимость волновых функций.

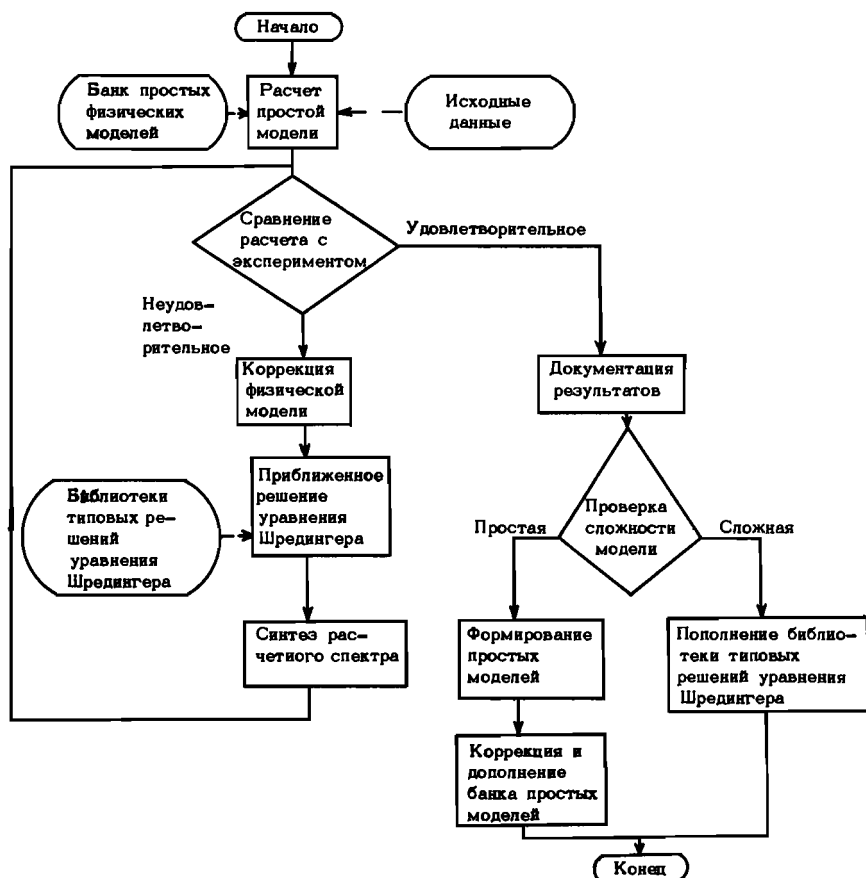
Упрощение задачи расчета спектров достигается введением так называемых Хюккелевских приближений [10]. Эти приближения могут быть использованы в химии,

особенно на качественном уровне, при планировании и интерпретации экспериментов. Суть этого метода заключается в следующем: в уравнении Шредингера учитываются только коротко действующие силы, что позволяет разбивать многоэлектронную систему на одноэлектронные. В этом случае количество вычисляемых интегралов сокращается до двух и не требуется вычислять корни векового уравнения, так как они прямо следуют из его записи.

Учитывая трудоёмкость расчета электронных спектров, целесообразно включать в автоматическую систему банк типовых решений уравнения Шредингера, который должен корректироваться и пополняться по мере получения решений, дающих удовлетворительное совпадение с экспериментом.

В тех случаях, когда исследователю удается по результатам решения уравнения Шредингера получить простую математическую зависимость, удовлетворительно описывающую конкретный физический эксперимент, она может быть включена в банк простых физических моделей и в дальнейшем использована при расчетах спектров.

Общая структурная схема системы обработки с использованием физических моделей показана на рисунке. На каждом этапе исследователь может выбирать рациональ-



Структурная схема системы обработки с использованием физических моделей.

ный метод расчета путем общения с ЭВМ в режиме диалога.

На основании вышесказанного можно сделать вывод, что в настоящее время целесообразно создавать программное обеспечение электронных спектрометров, обеспечивающее исследователю помощь при идентификации спектров. С этой целью в программное обеспечение следует включать следующие алгоритмы:

- аппроксимации экспериментальных данных простыми зависимостями, задаваемыми исследователем;
- вычисления собственных значений и собственных функций линейных операторов;
- синтеза спектра по найденным собственным значениям и собственным функциям системы частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синхротронное излучение. Свойства и применения / Под ред. К. Кунца, М., 1981. 528 с.
2. Карлсон А. Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л., 1981. 142 с.
3. Акимов А.Г., Зимин П.А., Розенфельд И.Д. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 5. С.119-121.
4. Михайлов Г.М., Бороцько Ю.Г. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1982. № 6. С.85-90.
5. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника и В. Декейсера. М., 1981. 466 с.
6. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности / Под ред. Х. Ибаха. Рига, 1980. 316 с.
7. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами: Пер. с англ. / Под ред. А.Л. Бучаченко. М., 1980. 304 с.
8. Введение в квантовую химию / Под ред. С. Нагакура, Т. Накацума. М., 1982. 264 с.
9. Цюликс Л. Квантовая химия. Т. I. Основы и общие методы / Пер. с нем. М., 1976. 512 с.
10. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры. Т. I / Под ред. Дж. Сигал. М., 1980. 328 с.

О.В.Павлюк, В.В.Россигов

К ТЕХНОЛОГИИ РАЗРАБОТКИ ДИАЛоговых СИСТЕМ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ

В настоящее время широкое распространение получили проблемно-ориентированные диалоговые системы (ДС), используемые как средство общения между людьми и автоматизированными системами в самых разных областях человеческой деятельности, в том числе автоматизации научных исследований и аналитических приборов. Разработка оригинальной ДС – процесс весьма трудоемкий как в проектировании, так и в реализации и требует, как правило, привлечения квалифицированных аналитиков и программистов. Кроме того, учет эргономических и психологических факторов при разработке ДС обусловлен присутствием человека и вносит в этот процесс дополни-