

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ ГОМОЯДЕРНЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

Н. Н. Пенкина и Т. К. Ребане

Предложен эффективный метод приближенного расчета адиабатических потенциальных кривых гомоядерных молекулярных ионов. Метод основан на сочетании масштабного преобразования координат с интерполяцией энергий изоэлектронных молекулярных систем по параметру взаимодействия электронов. Рассчитаны ионы He_3^{2+} , Be_3^{2+} , C_3^{2+} , O^{2+2} , Ne_3^{2+} . На потенциальных кривых систем He_3^{2+} , Be_3^{2+} , C_3^{2+} и O_3^{2+} предсказано существование минимума и максимума. С помощью параболической аппроксимации потенциальной ямы найдены соответствующие этому приближению частоты гармонических колебаний и произведена оценка числа квазистационарных колебательных уровней энергии и времен их жизни.

Знание адиабатических потенциальных кривых (АПК) молекулярных ионов важно для многих задач физики молекул, плазмы, а также атомных и молекулярных столкновений.

Здесь предлагается эффективный метод приближенного расчета АПК двухатомных гомоядерных молекулярных ионов. Метод основан на интерполяции энергий изоэлектронных молекулярных систем по параметру взаимодействия электронов. Он напоминает процедуру, примененную Кереселидзе и Фирсовым [1] к исследованию свойств двухэлектронного иона He_3^{2+} , но отличается повышенной точностью и гибкостью, которые достигаются использованием дополнительной информации о свойствах молекулярных систем. Источником такой информации служит обобщенная теорема Гельмана—Фейнмана [2, 3]. В результате удается создать простую, но весьма точную процедуру расчета АПК молекулярных ионов, в том числе и многоэлектронных систем, для которых метод Кереселидзе и Фирсова неприменим ввиду его слишком больших погрешностей.

Перейдем к изложению нашего метода. N -электронная гомоядерная молекула (или молекулярный ион) с зарядами ядер $Z_a = Z_b = Z$ описывается в адиабатическом приближении электронным гамильтонианом

$$H(\mathbf{r}; Z, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \Delta_k - Z \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_a|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_b|} \right) + \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{kj}}, \quad (1)$$

где \mathbf{R}_a и \mathbf{R}_b — радиус-векторы ядер и \mathbf{r} — совокупность электронных координат. Обозначим через $E(Z, R)$ низшее собственное значение оператора (1) некоторого определенного типа симметрии. Пусть для системы с $Z = Z_0$ (назовем ее «эталонной» системой) функция $E(Z_0, R)$ известна. Поставим задачу приближенного определения функции $E(Z, R)$. [Заметим, что знание $E(Z, R)$ эквивалентно знанию АПК, так как последняя вычисляется по формуле $W(Z, R) = E(Z, R) + Z^2/R$]. Введем в рассмотрение вспомогательный гамильтониан, содержащий параметр λ , регулирующий величину кулоновского взаимодействия электронов

$$\tilde{H}(\mathbf{r}; \lambda, Z_0, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \Delta_k - Z_0 \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_a|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_b|} \right) + \lambda \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{kj}}. \quad (2)$$

Его низшее собственное значение обозначено через $\varepsilon(\lambda, Z_0, R)$. При $\lambda=1$ гамильтониан (2) совпадает с гамильтонианом реальной молекулы, а при $\lambda=0$ он описывает систему с выключенным взаимодействием электронов. Поэтому

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon(1, Z_0, R) &= E(Z_0, R), \\ \varepsilon(0, Z_0, R) &= \bar{E}(Z_0, R). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь $\bar{E}(Z_0, R)$ есть сумма энергий занятых в соответствии с принципом Паули спин-орбиталей в молекуле с невзаимодействующими электронами. С помощью масштабного преобразования она выражается через аналогичную сумму для молекулярного иона H_2^+

$$\varepsilon(0, Z_0, R) = Z_0^2 \varepsilon(0, 1, Z_0 R). \quad (4)$$

Совершив в (1) масштабное преобразование электронных координат с коэффициентом Z_0/Z , получим операторное равенство

$$H(Z_0 \mathbf{r}/Z; Z, R) = (Z/Z_0)^2 \bar{H}(\mathbf{r}; Z_0/Z, Z_0, ZR/Z_0). \quad (5)$$

Отсюда следует

$$E(Z, R) = (Z/Z_0)^2 \varepsilon(Z_0/Z, Z_0, ZR/Z_0). \quad (6)$$

Чтобы найти искомую величину $E(Z, R)$, нужно знать функцию $\varepsilon(\lambda, Z_0, R)$ при $\lambda=Z_0/Z$. В работе [1], посвященной частному случаю расчета АПК основного состояния иона He_2^{2+} , использовалась процедура, соответствующая линейной интерполяции ε по λ . Оказалось, что найденная АПК лежит ниже точной, рассчитанной в [4]. Этот результат легко понять, так как [5]

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \lambda^2} \leq 0. \quad (7)$$

Неравенство (7) может быть доказано, например, с помощью теории возмущений. Оно означает, что ε является выпуклой функцией λ . Поэтому линейная интерполяция величины $\varepsilon(\lambda)$ по любым двум значениям $\varepsilon(\lambda_1)$ и $\varepsilon(\lambda_2)$ дает для нее нижнюю границу, а линейная экстраполяция — верхнюю границу.¹

Хотя линейная интерполяция обеспечивает умеренную точность расчета АПК двухэлектронного молекулярного иона, она становится слишком грубой в применении к многоэлектронным системам. Например, для иона O_2^{2+} линейная интерполяция по λ приводит к АПК, монотонно убывающей с ростом R . В то же время ясно, что в области действия обменных сил образуется тройная химическая связь между ионами O^+ . Поэтому на АПК системы O_2^{2+} должен быть глубокий минимум. Этот качественный вывод подтверждается результатами, получаемыми с помощью уточненного метода, излагаемого ниже.

Чтобы повысить точность метода, необходимо отказаться от линейной интерполяции. Это требует дополнительной информации о зависимости ε от λ . Применив теорему Гельмана—Фейнмана [2, 3] к вспомогательному гамильтониану (2), получим

$$\frac{\partial \varepsilon(\lambda, Z_0, R)}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial \bar{H}}{\partial \lambda} \right\rangle = \left\langle \sum_{k>j}^N \frac{1}{r_{kj}} \right\rangle_{\lambda, Z_0} \quad (8)$$

Правая часть равна энергии электростатического взаимодействия электронов, вычисленной с собственной функцией оператора (2). При $\lambda \neq 0$

¹ Заметим, что из свойства выпуклости функции $\varepsilon(\lambda)$ [формула (7)] следует также простой способ построения верхней границы АПК. Действительно, пусть известны значения $\varepsilon(\lambda_1)$ и $\varepsilon(\lambda_2)$ в двух точках $\lambda=\lambda_1$ и $\lambda=\lambda_2$. Тогда легко показать, что кривая $\varepsilon(\lambda)$ лежит всюду ниже ломаной, образованной касательными, проведенными к $\varepsilon(\lambda)$ в точках λ_1 и λ_2 . При этом вне промежутка $[\lambda_1, \lambda_2]$ эта верхняя граница заведомо точнее, чем верхняя граница, получаемая линейной экстраполяцией по значениям $\varepsilon(\lambda_1)$ и $\varepsilon(\lambda_2)$.

(например, при $\lambda=1$), формулу (8) можно с помощью теоремы вириала [6] записать в виде

$$\left. \frac{\partial \varepsilon(\lambda, Z_0, R)}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1} = 2E(Z_0, R) + R \frac{\partial E(Z_0, R)}{\partial R} + 2Z_0 \left\langle \sum_{k=1}^N \frac{1}{|r_k - R_a|} \right\rangle_{Z_0, R} \quad (9)$$

Если известны характеристики «эталонной» молекулы, входящие в правую часть, то можно найти и величину $\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1}$, знание которой позволит уточнить процедуру расчета путем замены линейной интерполяции квадратичной.²

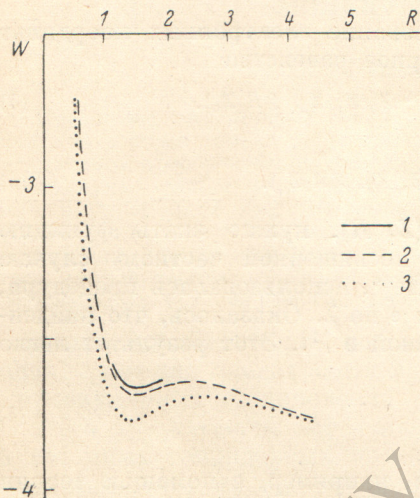
Целесообразность описанного уточнения интерполяционной процедуры мы проверили на примере иона He_2^{2+} . Необходимые характеристики

«эталонной» системы, в данном случае нейтральной молекулы H_2 , заимствовались из прецизионного расчета [7]. Поскольку значения $v(Z_0, R) \equiv$

$$\equiv \left\langle \sum_{k=1}^N \frac{1}{|r_k - R_a|} \right\rangle$$

приводятся в [7] только при $R \leq 4$ ат. ед., на больших межъядерных расстояниях эта величина вычислялась по приближенной формуле [8], широко применяемой в теории ядерного магнитного экранирования

$$v(Z_0, R) \approx v_{\text{атом.}}(Z_0) + \frac{Z_0}{R} \quad (10)$$



Сопоставление точной и приближенных потенциальных кривых основного состояния He_2^{2+} .

1 — прецизионный расчет [4], 2 — квадратичная интерполяция по λ , 3 — нижняя граница [1].

изображена на рисунке вместе с ее нижней границей из работы [1] и прецизионной кривой Колоса и Рутана [4] (последняя сосчитана только в области вблизи минимума). Из рисунка видно, что АПК He_2^{2+} , найденная нами с помощью квадратичной интерполяции, проходит заметно ближе к точной АПК, чем потенциальная кривая, полученная в [1] линейной интерполяцией. Уточнение значения энергии при переходе от линейной интерполяции к квадратичной составляет в области минимума точной АПК в среднем 0.07 ат. ед. (≈ 2 эВ).

Этот результат подтверждает целесообразность использования нелинейной интерполяционной процедуры, учитывающей дополнительную информацию о свойствах изоэлектронных систем.

Описанный здесь уточненный метод интерполяции по λ был применен нами к расчету АПК двузарядных положительных молекулярных ионов Be_2^{2+} , C_2^{2+} , O_2^{2+} и Ne_2^{2+} . АПК изоэлектронных с этими ионами «эталонных» систем — нейтральных молекул Li_2 , B_2 , N_2 и F_2 — определялись с использованием функции Хьюльберта и Хиршфельдера [10] на основе спектроскопических констант D_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e и α_e , приведенных в [11]. При этом в каждом отдельном случае нейтральная молекула бралась в основном состоянии, симметрию которого обозначим через Γ . Тогда для исследуемого иона получалось также состояние типа Γ при условии, что

² Дальнейшее уточнение метода может быть достигнуто, если известны величины ε или $\partial \varepsilon / \partial \lambda$ при некоторых других значениях параметра λ . Тогда можно аппроксимировать зависимость $\varepsilon(\lambda)$ полиномом более высокой степени.

использовалась электронная конфигурация системы с невзаимодействующими электронами, соответствующая заданной симметрии. Значения $\epsilon(0, 1, R)$ вычислялись с помощью таблиц Пика [9], а величины $\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial \lambda} \right|_{\lambda=1}$ находились по формуле (9) в сочетании с формулой (10). Характерные параметры вычисленных с помощью квадратичной интерполяции АПК двузарядных положительных ионов He_2^{2+} , Be_2^{2+} , C_2^{2+} , O_2^{2+} и Ne_2^{2+} приведены в табл. 1.

Таблица 1
Основные параметры потенциальных кривых двузарядных положительных молекулярных ионов

Молекула	Состояние	Положение минимума R_e , ат. ед.	Положение максимума R_1 , ат. ед.	D_{eff} , эВ	W_{min} , ат. ед.	Энергии продуктов диссоциации W_{∞} , ат. ед.	
						$W_{\infty}^{\text{теор.}}$	$W_{\infty}^{\text{эксп.}}$
He_2^{2+}	$1\Sigma_g^+$	1.34	2.40	1.20	-3.6917	-4.000	-4.000
Be_2^{2+}	$1\Sigma_g^+$	5.85	7.00	0.04	-28.5269	-28.6437	-28.6534
C_2^{2+}	$3\Sigma_g^-$	3.20	4.90	0.94	-74.6824	-74.8091	-74.8872
O_2^{2+}	$1\Sigma_g^+$	2.15	3.75	5.27	-149.0263	-149.0508	-149.2242
Ne_2^{2+}	$1\Sigma_g^+$	—	—	—	—	-256.3823	-256.5235

Потенциальные кривые всех рассмотренных нами ионов типа A_2^{2+} имеют много общих черт. На бесконечности АПК принимает значение W_{∞} , равное сумме энергий двух ионов A^+ , на которые распадается система A_2^{2+} . На больших расстояниях между ионами A^+ действуют практически только силы кулоновского отталкивания. Поэтому все рассматриваемые АПК имеют асимптотику вида $W \sim W_{\infty} + 1/R$. Сначала АПК монотонно повышается при уменьшении R . Затем, при дальнейшем сближении ионов начинают давать вклад силы обменного взаимодействия («химические» силы), и, как правило, на АПК в некоторой точке $R=R_1$ появляется максимум. С убыванием R растет энергия кулоновского отталкивания ядер, что приводит к появлению на АПК минимума, расположенного при $R=R_e$ и лежащего на величину D_{eff} ниже максимума.³ Чтобы можно было судить о характере этого минимума, в табл. 1 приведены наряду со значениями R_e , R_1 и D_{eff} рассчитанные нами энергии (W_{min}) в точке минимума АПК. Во всех рассмотренных здесь случаях двузарядных положительных ионов АПК в точке минимума проходит выше рассчитанного диссоциационного предела $W_{\infty}^{\text{теор.}}$. Следовательно, эти ионы, вообще говоря, не могут быть устойчивыми относительно распада по схеме $A_2^{2+} \rightarrow A^+ + A^+$ и являются «квазимолекулами». В табл. 1 вместе с теоретическими значениями $W_{\infty}^{\text{теор.}}$, полученными в соответствии с нашей интерполяционной процедурой в пределе разъединенных атомов, приводятся также экспериментальные значения энергии продуктов диссоциации $W_{\infty}^{\text{эксп.}}$. Разности теоретических и экспериментальных значений W_{∞} позволяют в известной мере судить о точности интерполяционной процедуры. Сравнение $W_{\infty}^{\text{теор.}}$ и $W_{\infty}^{\text{эксп.}}$ показывает, что абсолютная погрешность ее мала. К тому же такая процедура мало влияет на форму АПК, приводя в основном к некоторому сдвигу всей потенциальной кривой вдоль оси ординат, что не сказывается на рассчитанных значениях R_e , R_1 и D_{eff} .

Из табл. 1 видно, что величина D_{eff} , т. е. отсчитываемая от минимума АПК высота барьера, сильно меняется при переходе от одной системы к другой. В сущности, высота барьера определяется конкуренцией обмен-

³ Единственное исключение составляет в нашем случае ион Ne_2^{2+} , АПК которого монотонно повышается при уменьшении R и не обнаруживает ни максимума, ни минимума.

ных сил притяжения и кулоновских сил отталкивания. Обменные силы в основном связаны с числом неспаренных валентных электронов у каждого из ионов A^+ . Этот факт позволяет качественно объяснить различия в высотах потенциальных барьеров на АПК разных молекулярных ионов. В Be_2^{2+} и Ne_2^{2+} связь может образовываться только одной парой электронов. В случае Ne_2^{2+} этого недостаточно, чтобы скомпенсировать кулоновское отталкивание ионов Ne^+ (АПК не имеет ни максимума, ни минимума), а в случае Be_2^{2+} этого хватает на образование очень неглубокой потенциальной ямы, в ионе He_2^{2+} связь тоже одиночная, но образуется более глубокая потенциальная яма: это объясняется отсутствием внутренних оболочек, перекрывание которых могло бы ослабить обменные силы притяжения. В ионе O_2^{2+} образуется тройная связь (как и в изоэлектронной нейтральной молекуле N_2). В результате на АПК O_2^{2+} появляется глубокий минимум. Наконец, в системе C_2^{2+} связь «промежуточна» между простой и тройной связью.⁴ В соответствии с этим величина D_{eff} также промежуточна между D_{eff} для Be_2^{2+} и O_2^{2+} .

Таблица 2

Частоты колебаний и времена жизни квазистационарных состояний
двухрядных положительных молекулярных ионов

Молекула	Состояние	Частота гармонических колебаний ω_e , см ⁻¹	Число квазистационарных колебательных уровней n	Времена жизни уровней τ_i , с
He_2^{2+}	$1\Sigma_g^+$	3292	3	$\tau_3 \sim 10^{-12}$ $\tau_2 \sim 10^{-4}$ $\tau_1 \sim 10^3$
Be_2^{2+}	$1\Sigma_g^+$	219,5	1	$\tau \sim 10^{-10}$
C_2^{2+}	$3\Sigma_g^-$	877,9	9	$\tau_9 \sim 10^{-14}$ $\tau_8 \sim 10^{-7}$ $\tau_7 \sim 1$
O_2^{2+}	$1\Sigma_g^+$	1975	22	$\tau_{22} \sim 10^{-14}$ $\tau_{21} \sim 10^{-4}$ $\tau_{20} \sim 10^6$

Так как минимумы АПК для рассмотренных ионов лежат выше предела диссоциации, то они могут находиться только в квазистационарных колебательных состояниях, имеющих конечные времена жизни. Оценку числа квазистационарных уровней мы произвели с помощью параболической аппроксимации потенциальной ямы с использованием известной формулы для уровней энергии гармонического осциллятора. Соответствующие этому приближению частоты колебаний ω_e молекулярных ионов A_2^{2+} , числа квазистационарных колебательных уровней и времена их жизни τ_n приведены в табл. 2. Для каждого из ионов приведены времена жизни только трех верхних колебательных уровней; при понижении номера квазистационарного колебательного уровня его время жизни очень быстро растет, так как растет экспоненциальный член в формуле

$$\tau_n = \frac{1}{2} \tau_0 \exp \left\{ 2 \int \sqrt{2m(U - E_n)} dr \right\}, \quad (11)$$

где $\tau_0 = 2\pi/\omega_e$ период собственных колебаний гармонического осциллятора, E_n — колебательный уровень энергии, U — функция, описывающая барьер, и интеграл берется по промежутку, где $U \geq E_n$. Расчеты показали, что времена жизни целого ряда колебательных уровней ионов He_2^{2+} , C_2^{2+} и O_2^{2+} настолько велики ($\tau > 10^2$ с при $n=1$ для He_2^{2+} , при $n < 7$ для C_2^{2+} и при $n \leq 20$ для O_2^{2+}), что эти состояния «квазимолекул» мало чем отличаются от стационарных состояний «истинных» молекул.

⁴ Ион C_2^{2+} изоэлектронен молекуле B_2 . Так как атом В из основной одновалентной электронной конфигурации $1s^2 2s^2 2p$ легко промотируется в трехвалентное состояние с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$, то кратность связи в B_2 несколько неопределенна (см. [12]).

Полученные результаты показывают, что предложенная нами уточненная процедура интерполяции энергий изоэлектронных систем по параметру взаимодействия электронов представляет собой надежный и эффективный способ приближенного расчета адиабатических потенциальных кривых молекулярных ионов.

Литература

- [1] Т. М. Кереселидзе, О. Б. Фирсов. ЖЭТФ, *65*, 98, 1973.
- [2] H. Hellmann. Einführung in die Quantenchemie, 285. Wien, Deuticke, 1937.
- [3] R. P. Feynman. Phys. Rev., *56*, 340, 1939.
- [4] W. Kolos, S. C. J. Roothaan. Revs. Mod. Phys., *32*, 219, 1960.
- [5] Т. К. Ребане, Н. Н. Пенкина. Препринт Ин-та теоретической физики АН УССР, ИТФ-76-110Р, Киев, 1976.
- [6] V. Fock. Zs. Physik, *63*, 855, 1930.
- [7] W. Kolos, L. Wolniewicz. J. Chem. Phys., *43*, 2429, 1965.
- [8] W. H. Flygare, J. Goodisman. J. Chem. Phys., *49*, 3122, 1968.
- [9] J. M. Peek. Research Report on the $^2\Sigma_g^+$ and $^2\Sigma_u^+$ states of the hydrogen molecular ion. Sandia Laboratory. Albuquerque, April 40 p, 1965.
- [10] H. M. Hulburt, J. O. Hirschfelder. J. Chem. Phys., *9*, 61, 1941.
- [11] «Spectroscopic Data. Vol. 2. Homonuclear diatomic molecules». IFI/Plenum New York—Washington—London, 585 p, 1976.
- [12] Ч. Коулсон. Валентность, 426. «Мир», М., 1965.

Поступило в Редакцию 17 июля 1978 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ