

УДК 539.184+539.194

ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ОТ ЧИСЛА ЭЛЕКТРОНОВ

Т. К. Ребане

Точно решена вариационная задача о зависимости энергии E квантовомеханической системы от числа электронов N как непрерывно изменяющейся величины. Показано, что эта задача как для основного, так и возбужденных состояний сводится к задаче линейного программирования. Зависимость E от N при фиксированном расположении и при фиксированных зарядах ядер представляется функцией, график которой имеет вид ломаной линии, вершины которой расположены в точках с целочисленными $N = \nu$. В случае основного электронного состояния скачки производной $\partial E / \partial N$ при целочисленных $N = \nu$ равны разности $(I_\nu - A_\nu)$ потенциала ионизации и электронного родства ν -электронной системы. Арифметическое среднее от производных $(\partial E / \partial N)_{\nu-0}$ и $(\partial E / \partial N)_{\nu+0}$, вычисленных слева и справа от точки с целочисленным N , равно $(I_\nu + A_\nu) / 2$, т. е. электроотрицательности системы, определенной согласно Малликену. Результаты работы могут использоваться для разработки уточненных интерполяционных процедур, учитывающих указанные здесь скачки первой производной от E по N , при анализе экспериментальных значений энергий атомно-молекулярных систем, и применяться для надежных расчетов постоянных ядерного диамагнитного экранирования и потенциальных кривых молекул.

В в е д е н и е

В различных задачах современной теории атомов и молекул, связанных с их спектроскопическими свойствами, возникает проблема определения энергии системы E как функции непрерывно изменяющегося числа электронов N , а также задача расчета частной производной $\partial E / \partial N$. Приведем поясняющие примеры.

Из теоремы Гельмана—Фейнмана следует, что частная производная от электронной энергии системы, описываемой гамильтонианом

$$\hat{H} = - \sum_{j=1}^N \frac{\Delta_j}{2} - \sum_{j=1}^N \sum_{b=1}^M \frac{Z_b}{|r_j - R_b|} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

по заряду некоторого ядра Z равна

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{V(Z)}{Z}, \quad (2)$$

где $V(Z)$ — квантовомеханическое среднее энергии взаимодействия электронов с данным ядром. Здесь и ниже используется атомная система единиц: $|e| = \hbar = m = 1$. Формула (2) оказалась весьма плодотворной в расчетах ядерного диамагнитного экранирования в атомах [1-4] и молекулах [5, 6, 16], разработке эффективных интерполяционных методов определения потенциальных кривых молекулярных ионов [7], при определении вкладов кинетической энергии и различных составляющих потенциальной энергии в энергию молекул, а также при создании методов для определения строгих границ перечисленных здесь величин [8-13]. Поэтому значение простой формулы (2) трудно переоценить.

Интерполяция экспериментальных значений электронной энергии в изоэлектронном ряду с изменяющимся зарядом одного ядра позволяет вычислить производную $\partial E / \partial Z$ весьма точно (с точностью, учитывающей корреляционные эффекты), если известны энергии достаточно большого числа членов изоэлек-

тронного ряда. Однако в изоэлектронном ряду имеется только одна нейтральная система. Остальные члены ряда являются положительными или отрицательными ионами различной кратности, энергии которых, особенно в случае молекулы, плохо известны. Это довольно сильно ограничивает возможность практических расчетов $\partial E/\partial Z$ по энергиям изоэлектронных систем. Эту трудность можно обойти, если использовать представление о непрерывно изменяющемся числе электронов. Дифференциал электронной энергии при изменении заряда ядра и числа электронов равен тогда [14-16]

$$dE = \frac{\partial E}{\partial Z} dZ + \frac{\partial E}{\partial N} dN. \quad (3)$$

Пусть рассматривается ряд, состоящий из нейтральных систем, или ряд с фиксированной кратностью ионизации $q = \sum_b Z_b - N$. Тогда $dN = dZ$ и из (3) следует

$$\frac{\partial E}{\partial Z} = \frac{dE}{dZ} - \frac{\partial E}{\partial N}. \quad (4)$$

В левой части стоит интересующая нас производная $\partial E/\partial Z$, входящая в формулу (2), а в правой части dE/dZ — производная от электронной энергии, которая может быть вычислена интерполяцией энергий нейтральных систем (или систем с фиксированной кратностью ионизации q), сведения о которых весьма обширны. Поэтому единственную трудность представляет определение производной от энергии системы по числу электронов $\partial E/\partial N$, которая вычисляется при фиксированных зарядах и координатах ядер.

Из сказанного ясно, что знание производной $\partial E/\partial N$ является узловой проблемой в целом ряде практических задач определения физических свойств атомно-молекулярных систем, для решения которых привлекаются данные об энергиях нейтральных систем или систем с фиксированной кратностью ионизации. Для этого в свою очередь необходимо знать энергию E как функцию непрерывно изменяющегося числа N электронов.

Целью настоящей работы является строгий вывод непрерывной зависимости энергии атомно-молекулярной системы от числа электронов. Получаемые результаты могут применяться в различных задачах, часть из которых была отмечена в этом вводном параграфе.

Постановка вариационной задачи

Обратимся теперь к определению зависимости электронной энергии системы E при фиксированных зарядах и координатах ядер от непрерывно изменяющегося числа электронов N . Чтобы описывать ситуацию с переменным числом электронов, используем представление вторичного квантования.

Введем некоторую полную ортонормированную систему одноэлектронных спинорбиталей $f_k(\mathbf{r}, \sigma)$, $k = 1, 2, \dots$ и соответствующие ей операторы рождения a_k^+ и уничтожения a_k электрона в состояниях f_k . Обозначим через H_1 и H_2 одно- и двухэлектронную части гамильтониана (1)

$$H_1(\mathbf{r}) = -\frac{\Delta}{2} - \sum_{b=1}^M \frac{Z_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|}, \quad H_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{r_{12}}. \quad (5)$$

В представлении вторичного квантования оператор энергии (1) имеет тогда вид

$$\hat{H} = \sum_{k,l} a_k^+ a_l \langle k | H_1 | l \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n} a_k^+ a_l^+ a_m a_n \langle kl | H_2 | mn \rangle. \quad (6)$$

Оператор числа электронов $\hat{\nu} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k^+ a_k$ коммутирует с оператором энергии (6) и имеет целочисленные собственные значения $\nu = 0, 1, \dots$. Его собственные вектора удовлетворяют уравнению

$$(\hat{\nu} - \nu) \Omega_\nu = 0. \quad (7)$$

Собственные вектора оператора энергии, определяемые уравнением

$$(\hat{H} - E) \Omega_E = 0, \quad (8)$$

будут одновременно собственными векторами оператора $\hat{\nu}$. Поэтому

$$E = E_{\nu p}, \quad \Omega_E = \Omega_{\nu p(s)}. \quad (9)$$

Здесь целое число ν — число электронов, p — номер уровня энергии ν -электронной системы ($p = 0, 1, \dots$), индекс s различает состояния, когда уровень энергии $E_{\nu p}$ вырожден.

Пусть теперь число электронов нецелочисленно: $N \neq \nu$. Энергия основного состояния определяется тогда из вариационного принципа

$$E_0(N) = \min \langle \Omega | H | \Omega \rangle, \quad (10)$$

где пробные вектора подчинены дополнительным условиям

$$\langle \Omega | \Omega \rangle = 1, \quad \langle \Omega | \nu | \Omega \rangle = N. \quad (11a, б)$$

Разложив Ω по нормированным собственным векторам оператора числа электронов

$$\Omega = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} \Omega_{\nu}, \quad (12)$$

получим из (10), (11a, б) новую вариационную задачу

$$E_0(N) = \min \sum_{\nu=0}^{\infty} E_{\nu,0} x_{\nu}, \quad (13)$$

с дополнительными условиями

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} x_{\nu} = 1, \quad \sum_{\nu=0}^{\infty} \nu x_{\nu} = N. \quad (14a, б)$$

Для этого достаточно подставить (12) в (10), [учесть диагональность гамильтониана по числу электронов ν и принять во внимание, что

$$\langle \Omega_{\nu} | H | \Omega_{\nu} \rangle \geq \langle \Omega_{\nu,0} | H | \Omega_{\nu,0} \rangle = E_{\nu,0}, \quad (15)$$

где, согласно (9), $\Omega_{\nu,0}$ и $E_{\nu,0}$ — собственный вектор и энергия основного состояния системы с целым числом ν электронов. Через x_{ν} обозначены неотрицательные величины $x_{\nu} = |c_{\nu}|^2 \geq 0$. Минимум правой части (13) ищется относительно величин x_{ν} .

Мы получили задачу линейного программирования, где функцией цели является выражение $\sum_{\nu=0}^{\infty} E_{\nu,0} x_{\nu}$, которое требуется минимизировать по x_{ν} при естественных ограничениях $x_{\nu} \geq 0$ и дополнительных ограничениях (14a, б).

Экстремум функции цели достигается, когда число отличных от нуля величин x_{ν} равно числу дополнительных ограничений, т. е. в нашем случае основного состояния системы при любом нецелом N будут отличными от нуля две величины — x_{ν_1} и x_{ν_2} , а остальные x_{ν} будут равняться нулю. Этот результат носит весьма общий характер. Более подробную информацию о зависимости $E_0(N)$ можно получить, если учесть кулоновский характер взаимодействий в гамильтониане (1).

Случай систем с кулоновским взаимодействием

Рассмотрим электронную энергию основного состояния $E_{\nu,0}$ системы с целым числом ν электронов, описываемой гамильтонианом (1). Для связанных состояний электронная энергия $E_{\nu,0} \leq 0$. При этом, очевидно, $E_{00} = 0$. С ростом ν энергия системы $E_{\nu,0}$ убывает, достигая при некотором $\nu = \nu_0$ насыщения: ν_0 соответствует максимальной кратности отрицательного иона, который устойчив при заданном расположении и при заданных зарядах ядер. Когда $\nu > \nu_0$,

то добавляемые электроны уходят в сплошной спектр и энергия системы с ростом ν не меняется. Поэтому имеем

$$0 = E_{00} > E_{10} > \dots > E_{\nu_0 0} = E_{\nu_0+1, 0} = \dots \quad (16)$$

Неотрицательная разность $E_{\nu, 0} - E_{\nu+1, 0}$ представляет собой энергию ионизации основного состояния $I_{\nu+1}$ для $(\nu+1)$ -электронной системы и одновременно сродство к электрону A_ν для ν -электронной системы. Ввиду кулоновского отталкивания между электронами энергии ионизации и сродства убывают с ростом числа электронов

$$A_0 = I_1 > A_1 = I_2 > \dots > A_{\nu_0-1} = I_{\nu_0} > A_{\nu_0} = I_{\nu_0+1} = \dots = 0. \quad (17)$$

В более краткой записи (17) гласит

$$2E_{\nu, 0} \leq E_{\nu-1, 0} + E_{\nu+1, 0}. \quad (18)$$

Формулы (16)–(18) справедливы при всех целочисленных ν и ν_0 . Представим себе значения ν отложенными по оси абсцисс, а значения энергий $E_{\nu, 0}$ — по оси ординат. Тогда, соединив точки, соответствующие энергиям основного состояния $E_{\nu, 0}$ при разных целочисленных ν , прямолинейными отрезками, получим ломаную, которая своей выпуклостью обращена вниз при всех ν : это следует из (18). Поэтому прямая линия, проведенная через любые две соседние вершины ломаной, лежит всюду ниже ломаной (за исключением отрезка, соединяющего эти две вершины).

Аналитически это записывается в виде неравенства

$$E_{\nu_0} \geq E_{\nu_0} + (\nu - \nu_1)(E_{\nu_1+1, 0} - E_{\nu_1, 0}), \quad (19)$$

которое справедливо при всех целочисленных ν и ν_1 .

Вернемся теперь к минимизации выражения (13) для энергии системы с нецелым числом электронов N . Обозначим целую часть N через $[N]$. Из условий (14а, б) выразим две величины $x_{[N]}$ и $x_{[N]+1}$ через все остальные x_ν . Подставив результат в (13), получим для минимизируемой величины энергии основного состояния выражение

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=0}^{\infty} E_{\nu, 0} x_\nu &= (N - [N]) E_{[N]+1, 0} + ([N] + 1 - N) E_{[N], 0} + \\ &+ \sum'_{\nu} x_\nu [E_{\nu, 0} - E_{[N], 0} - (\nu - [N])(E_{[N]+1, 0} - E_{[N], 0})], \end{aligned} \quad (20)$$

где штрих означает, что в сумме отсутствуют члены с $\nu = [N]$ и $[N] + 1$. Из (19) видно, что все квадратные скобки под знаком суммы неотрицательны. Поэтому минимум энергии достигается, когда все $x_\nu = 0$ за исключением двух величин

$$x_{[N]} = [N] + 1 - N, \quad x_{[N]+1} = N - [N]. \quad (21)$$

Точный минимум выражения (20), определяющий энергию, как функцию числа электронов, равен

$$E_0(N) = (N - [N]) E_{[N]+1, 0} + ([N] + 1 - N) E_{[N], 0}. \quad (22)$$

С учетом (12) и определения величин $x_\nu = |c_\nu|^2$ найдем, что минимум энергии соответствует вектору состояния

$$\Omega_{\text{extr}} = \sqrt{[N] + 1 - N} e^{i\alpha_1} \Omega_{[N], 0} + \sqrt{[N] - N} e^{i\alpha_2} \Omega_{[N]+1, 0}. \quad (23)$$

В силу произвольности вещественных чисел α_1 и α_2 основное состояние системы при нецелых N бесконечнократно вырождено.

Мы получили точное решение задачи о зависимости энергии основного состояния системы от непрерывно изменяющегося числа электронов. Будучи выведенными при нецелых N , формулы (22) и (23) верны и при целых $N = \nu$. График найденной зависимости энергии основного состояния E_0 от N представ-

ляет собой ломаную, состоящую из отрезков прямых, соединяющих соседние по ν точки $E_{\nu,0}$ на плоскости ν, E .

Из (22) видно, что при нецелых N функция E_0 имеет однозначно определенную производную

$$\partial E_0 / \partial N = E_{[N]+1,0} - E_{[N],0} = -I_{[N]+1} = -A_{[N]}. \quad (24)$$

При целых $N = \nu$ производные от E_0 по N , вычисленные слева и справа от точки ν , выражаются через энергию ионизации I_ν и электронное сродство A_ν ν -электронной системы

$$(\partial E_0 / \partial N)_{N=\nu-0} = -I_\nu, \quad (\partial E_0 / \partial N)_{N=\nu+0} = -A_\nu. \quad (25)$$

Поэтому производная $\partial E_0 / \partial N$ при $N = \nu$, вообще говоря, не существует. В то же время частная производная $\partial E_0 / \partial Z$ по заряду некоторого ядра, вычисляемая при фиксированном числе электронов $N = \nu$, существует (и непрерывна). Из (4) с учетом (25) получим для нее два выражения:

$$\frac{\partial E_0(Z, \nu)}{\partial Z} = \frac{dE_0(Z, N)}{dZ} \Big|_{N=\nu-0} + I_\nu, \quad (26a)$$

$$\frac{\partial E_0(Z, \nu)}{\partial Z} = \frac{dE_0(Z, N)}{dZ} \Big|_{N=\nu+0} + A_\nu. \quad (26b)$$

Напомним, что d/dZ обозначает производную, вычисляемую при фиксированной кратности ионизации системы q , т. е. при $dN = dZ$.

Вычитание и сложение двух последних равенств дает соотношения

$$\frac{dE_0(Z, N)}{dZ} \Big|_{N=\nu+0} - \frac{dE_0(Z, N)}{dZ} \Big|_{N=\nu-0} = I_\nu - A_\nu, \quad (27)$$

$$\frac{\partial E_0(Z, \nu)}{\partial Z} = \frac{1}{2} \left[\frac{dE_0(Z, N)}{dZ} \Big|_{N=\nu-0} + \frac{dE_0(Z, N)}{dZ} \Big|_{N=\nu+0} + I_\nu + A_\nu \right]. \quad (28)$$

Формула (27) показывает, что производная от энергии по заряду ядра, вычисляемая вдоль ряда систем с фиксированной кратностью ионизации, имеет при целочисленных $N = \nu$ разрывы непрерывности, определяемые разностью энергии ионизации и электронного сродства. Эти скачки производной необходимо учитывать при аппроксимации экспериментальных данных об энергиях атомно-молекулярных систем с заданной кратностью ионизации. Между тем до сего времени для этой цели использовались непрерывно дифференцируемые аппроксимации [15, 16].

Формула (28) позволяет вычислить производную $\partial E_0 / \partial Z$ при фиксированном числе электронов и связанную с ней среднюю потенциальную энергию взаимодействия электронов с данным ядром (см. формулу (2)), если предварительно построить кусочно-гладкую интерполяционную функцию для зависимости энергии систем с заданной кратностью ионизации q от заряда данного ядра. Это открывает возможность для уточненных расчетов постоянных ядерного диамагнитного экранирования и потенциальных кривых молекул на основе экспериментальных данных об энергиях родственных систем.

Формулу (28) можно записать в виде

$$\frac{\partial E_0(Z, \nu)}{\partial Z} = \overline{\frac{dE_0(Z, N)}{dZ}} \Big|_{N=\nu} + \chi_\nu, \quad (29)$$

где $\overline{\frac{dE_0(Z, N)}{dZ}} \Big|_{N=\nu}$ есть арифметическое среднее значение производных dE_0/dZ , вычисленных слева и справа от точки $N = \nu$, а $\chi_\nu = (I_\nu + A_\nu)/2$ представляет собой электроотрицательность данной ν -электронной системы, определенную согласно Малликену [17].

Если грубо приближенно предположить, что $\overline{dE_0(Z, N)/dZ}$ совпадает с производной от непрерывно дифференцируемой аппроксимирующей функции по заряду ядра (при фиксированной кратности ионизации q), то формула (29) переходит в формулу Парра и соавторов [16, 18]:

$$\frac{\partial E_0(Z, \nu)}{\partial Z} \approx \frac{df(Z)}{dZ} \Big|_{\substack{N=\nu \\ q=\text{const}}} + \chi_\nu, \quad (30)$$

где $f(Z)$ — непрерывно дифференцируемая аппроксимирующая функция для энергий систем с заданной кратностью ионизации q . Однако в отличие от наших формул, формула (30) является не точной, а приближенной, так как производная от функции f по Z необязательно равна арифметическому среднему производных $(dE_0/dZ)|_{N=\nu-0}$ и $(dE_0/dZ)|_{N=\nu+0}$, которое входит в точную формулу (29). Поэтому предлагаемая здесь процедура кусочно-гладкой интерполяции энергий с учетом скачков производной (даваемых формулой (27)) и с последующим применением формул (28) или (29) является более точной, а с теоретической точки зрения — строго обоснованной.

Заметим еще, что в работе [18] была предпринята попытка определения зависимости энергии системы E от числа электронов N . Она не увенчалась успехом, так как использовался функционал Хээнберга и Кона [19]: последний содержит неизвестный «универсальный» функционал, учитывающий кинетическую энергию и энергию взаимного отталкивания электронов. Это не позволило найти в явном виде зависимость $E(N)$. Использованный нами простой подход, основанный на самых общих свойствах аппарата вторичного квантования, позволил получить простое и точное решение поставленной задачи для основного состояния системы.

Рассмотрим вкратце случай возбужденных состояний. Для первого возбужденного состояния останется в силе задача на минимум (11) при дополнительных условиях (12а, б), к которым теперь добавляется условие ортогональности пробного вектора Ω ко всем векторам Ω_{extr} , определяемым (при заданном N) формулой (23). Так как условие ортогональности должно выполняться при произвольных фазах α_1 и α_2 , то при всяком заданном целом N пробный вектор Ω не содержит теперь в своем разложении векторов состояний $\Omega_{[N],0}$ и $\Omega_{[N]+1,0}$. В результате найдем, что задачу на минимум (11) при дополнительных условиях (12а, б) следует решать в классе пробных векторов

$$\Omega = c_{[N]} \Omega_{[N],1} + c_{[N]+1} \Omega_{[N]+1,1} + \sum_{\nu}^{\infty} c_{\nu} \Omega_{\nu,1} \quad (31)$$

Штрих означает, что в сумме отсутствуют слагаемые с $\nu=[N]$ и $\nu=[N]+1$. В результате мы вновь приходим к задаче линейного программирования типа (13), (14а, б), но с новой функцией цели, в которой энергии основных состояний для систем с $\nu=[N]$ и с $\nu=[N]+1$ электронами заменены энергиями их первых возбужденных состояний. Аналогично путем учета условий ортогональности пробных векторов к векторам-экстремалиям всех ранее рассчитанных нижележащих состояний можно последовательно определить зависимость E от N для второго, третьего и т. д. возбужденных состояний.

Полученные здесь результаты носят весьма общий характер. В то же время они могут применяться в различных практических задачах, решение которых связано с интерполяционным расчетом производных типа $\partial E/\partial Z$ (определение составляющих потенциальной энергии атомно-молекулярных систем, постоянных ядерного диамагнитного экранирования, уровней энергии атомов и потенциальных кривых молекул) или $\partial E/\partial N$ (задача определения электроотрицательностей атомов и молекул в различных электронных состояниях, определение «химического потенциала» электронной оболочки). При этом как для основного, так и для возбужденных электронных состояний следует сперва решить соответствующую задачу линейного программирования (типа (13)—(14)), а затем использовать кусочно-гладкие интерполяционные функции, скачки первых производных которых определяются формулами типа (27). При этом, разумеется, учет дополнительных условий ортогональности модифицирует не только вид задачи линейного программирования, но и вид формулы, задающей скачки производной от интерполяционной функции, в случае рассмотрения возбужденных электронных состояний.

Поскольку все наши формулы теоретически строго обоснованы, то можно надеяться, что предлагаемые кусочно-гладкие интерполяционные процедуры будут заметно более точными, чем обычно используемые процедуры, основанные на непрерывно дифференцируемых интерполяционных функциях.

Литература

- [1] G. G. Hall. *Philosoph. Mag.*, 6, 249, 1961.
[2] G. G. Hall, D. Rees. *Proc. Phys. Soc.*, 79, 444, 1962.
[3] Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 16, 164, 1964.
[4] F. O. Ellison. *J. Chem. Phys.*, 40, 2421, 1964.
[5] Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 17, 1, 1964.
[6] Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 17, 825, 1964.
[7] Н. Н. Пенкина, Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 46, 454, 1979.
[8] Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 34, 846, 1973.
[9] Н. Н. Пенкина, Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 35, 793, 1973.
[10] Н. Н. Пенкина, Т. К. Ребане. *Вестн. ЛГУ*, № 16, 20, 1973.
[11] Н. Н. Пенкина, Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 39, 1062, 1975.
[12] Т. К. Ребане, Н. Н. Пенкина. *Препринт Института теоретической физики АН УССР*, Киев, 1976.
[13] Н. Н. Пенкина, Т. К. Ребане. *Опт. и спектр.*, 50, 251, 1981.
[14] R. Gaspar. *Int. J. Quant. Chem.*, 1, 139, 1967.
[15] R. Gaspar. *Int. J. Quant. Chem.*, 3, 723, 1969.
[16] N. K. Ray, R. G. Parr. *J. Chem. Phys.*, 73, 1334, 1980.
[17] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 3, 573, 1935.
[18] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke. *J. Chem. Phys.*, 68, 3801, 1978.
[19] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.*, B, 136, 864, 1964.

Поступило в Редакцию 9 марта 1981 г.