

УДК 539.2

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ ИОНОВ

С. А. Позднеев

Представлены методы определения потенциалов двухатомных молекулярных систем и их ионов, выполнены расчеты потенциальных кривых двухатомных молекул водорода, гелия, благородных газов и их ионов.

Исследование и построение зависимостей потенциальной энергии от расстояния между ядрами в двухатомных молекулах имеет фундаментальное значение при поиске активных сред в квантовой электронике, спектроскопии, плазмохимии, теории конденсированных сред, теоретической биологии и т.д. [1-5]. Кроме этого, потенциальные кривые двухатомных молекул являются основой для построения поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) химически реагирующих систем, причем именно в этих практически важных приложениях точность и простота аналитических выражений для двухатомных потенциалов определяет эффективность применения ППЭ для динамических расчетов сечений, констант скоростей и энергообмена в химических реакциях [2-6].

Особую значимость парные потенциалы приобретают при построении эталонных многочастичных задач квантовой механики, основанных на математически корректных уравнениях квантовой теории рассеяния в системе многих тел, для решения которых в качестве исходных данных необходимы заряды, массы и парные потенциалы взаимодействия между частицами, определяющие в основном точность получаемых решений [7, 8]. К таким задачам относятся многие задачи ядерной, атомной и молекулярной физики, такие как рассеяние протона (нейтрона) на дейтоне, рассеяние электрона на двухатомной молекуле, где взаимодействие налетающего электрона с электронами и ядрами молекулы-мишени заменяют взаимодействием с атомами молекулы в целом, считая атомы силовыми центрами и т.д.

Наличие подробной информации об этих потенциалах позволило бы отказаться от случайных блужданий в поисках соединений, обладающих заданными свойствами.

При выборе методов и средств определения зависимостей потенциальной энергии от расстояния между ядрами молекулы необходимо учитывать то, что, с одной стороны, эти методы должны быть достаточно корректны, чтобы получать количественные результаты, а с другой стороны, допускали бы практическое приложение для расчетов реальных молекул. Однако в настоящее время подробный расчет реальных молекул ограничен возможностями современных ЭВМ, применяемыми численными методами и т.д.

Поэтому работы по исследованию методов расчета потенциальных кривых реальных молекул необходимо проводить по следующим направлениям:

1. Разработка принципиально новых методов расчета [2, 3, 10];
2. Усовершенствование существующих методов, алгоритмов и программного обеспечения [2, 3, 8, 9];
3. Разработка специализированных вычислительных систем типа *IBM-AP, FPS, GRAPE, DAP* [11, 12, 14], оптических и нейро-ЭВМ [13] и т.д. для проведения подобных расчетов.

В общем случае для определения зависимости потенциальной энергии от расстояния между ядрами необходимо решить уравнение Шредингера для системы из M ядер и N электронов, которое имеет вид:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где

$$H(r, R) = -1/2 \sum_{k=1}^N \Delta_k - 1/2 \sum_{a=1}^M \Delta_a/m_a - \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^M Z_a / |r - R| + \\ + \sum_{k>j}^N 1/|r_k - r_j| + \sum_{a>b}^M Z_a Z_b / |R_a - R_b| \equiv T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}, \quad (2)$$

Z_a и m_a – зарядовое число и масса a -го ядра, V_{en} , V_{ee} , V_{nn} – электрон-ядерное, межэлектронное и межъядерные взаимодействия.

Определив волновую функцию $\Psi(r, R)$ из (1), все физические характеристики молекулы находят как математические ожидания соответствующих операторов $\langle L \rangle = \int \Psi L \Psi^* d\tau dv$. Число переменных, необходимых для решения задачи (1), равно $n = 3(N + M - 1)$. Например, для атома водорода $N = 1$, $M = 2$, $n = 3$, и задача может быть решена. Для H_2^+ – $N = 1$, $M = 2$ и $n = 6$, т.е. необходимо решать уравнение

в частных производных в шестимерном пространстве, что в настоящее время представляет значительную трудность.

Поэтому все практически важные результаты в теории молекул получены на основе применения следующих приближенных методов для решения уравнения (1).

1) Адиабатическое приближение, являющееся основным приближением при расчетах молекул [2, 3, 10, 15-17]. Упрощенная формулировка этого приближения состоит в том, что энергетические уровни молекулы определяются при равновесной конфигурации ядер. Данное приближение основано на том, что отношение массы электрона к массе ядра имеет порядок $10^{-3} - 10^{-5}$ и поэтому можно изучать движение электронов, считая, что перемещение ядер происходит бесконечно медленно.

2) Методы [10-18], в которых соотношения между различными свойствами молекул или физическими величинами определяются без решения уравнения Шредингера и определения волновых функций (ВФ). Для этого применяется теорема вириала и масштабные преобразования, которые позволяют использовать общие закономерности квантово-механических систем при изменении масс и зарядов частиц, входящих в гамильтониан (2).

3) Построение эмпирических потенциалов при помощи метода эталонного молекулярного потенциала [1, 18-22], той или иной аппроксимации таблично заданных парных потенциалов [20-23], построения парных потенциалов на основе параметров, определяемых характеристиками изолированных атомов, составляющих молекулу [22, 23]. Особенность такого подхода определяется тем, что атом не теряет свою индивидуальность в молекуле при взаимодействии с другими атомами и эффективные размеры атомов в молекуле всегда меньше, чем расстояния между ними, причем именно это и позволяет ввести параметр малости, необходимый при расчетах потенциальных кривых при всех межъядерных расстояниях.

Адиабатическое приближение

В этом приближении решение точной $3(N + M - 1)$ -мерной задачи (1) заменится решением двух задач: 1) $3N$ -мерной задачи о движении электронной оболочки в поле закрепленных ядер; 2) $3(M - 1)$ -мерной задачи о движении ядерного остова.

Аналитических результатов в этом приближении получено мало, но оно все же упрощает задачу вследствие понижения размерности исходных уравнений. В этом приближении точная ВФ заменяется приближенной:

$$\Psi(r, R) \cong \psi(r, R)\chi(R), \quad (3)$$

где

$$\int |\psi(r, R)|^2 d\tau = 1, \quad \int |\chi(R)|^2 dv = 1.$$

Далее постулируется [2, 10, 15-17], что

$$H_e(r, R)\psi(r, R) = E_e(R)\psi(r, R), \quad (4)$$

где электронный гамильтониан зависит от координат ядер:

$$H_e(r, R) = -1/2 \sum_{k=1}^N \Delta_k - \sum_{k=1}^N \sum_{a=1}^M Z_a / |r_k - R_a| + \sum_{k>j}^N 1 / |r_k - r_j| \cong T_e(r) + V_e(r, R).$$

Собственные значения (4) определяют приближенные значения энергий уровней молекулы.

Для нахождения ВФ ядерной подсистемы $\chi(R)$ обычно используется вариационный принцип, т.е. ищется стационарное значение математического ожидания оператора полной энергии (2) относительно вариаций нормированной функции $\chi(R)$ при условии, что $\psi(r, R)$ удовлетворяет уравнению (4). В результате имеем уравнение:

$$[-1/2 \sum_{a=1}^M \Delta_a / m_a + \sum_{a>b} Z_a Z_b / |R_a - R_b| - E_e(R) + B(R)]\chi(R) = E_{ad}(R)\chi(R), \quad (5)$$

где

$$E_{ad}(R) = \int \chi^*(R)\psi^*(r, R)H_e(r, R)\chi(R)\psi(r, R)dv d\tau,$$

$$B(R) = -1/2 \int \psi^*(r, R) \sum_a \psi(r, R) / m_a dv d\tau$$

— так называемая поправка Борна [10, 15-17], которой в расчетах обычно пренебрегают.

Таким образом, в адиабатическом приближении имеем

$$[-1/2 \sum_{a=1}^M \Delta_a / m_a + W(R)]\chi(R) = E_{ad}(R)\chi(R),$$

где

$$W(R) = \sum_{a>b}^M Z_a Z_b / |R_a - R_b| + E_e(R).$$

Необходимо отметить следующее:

1) Адиабатическая потенциальная энергия $W(R)$ содержит в себе существенный вклад от кинетической энергии электронов $E_c(R)$. Поэтому необходимо различать адиабатическую потенциальную энергию и потенциальную энергию молекулы, которая является суммой всех кулоновских взаимодействий в молекуле и вычисляется с ВФ (3), зависящей как от электронных, так и ядерных координат.

2) Адиабатическое приближение является достаточно упрощенным методом описания движения электронов и ядер в молекуле, так как в этом приближении не учитываются возмущающее действие оператора кинетической энергии ядер на электронную волновую функцию и эффекты "отдачи" ядер при смещении электронов, что является определяющим при определении колебательного и вращательного магнитных моментов молекулы и неприменимо, если собственные значения (4) вырождены или близки к вырождению [2, 3, 10, 15-17]. Кроме того, постоянный электрический дипольный момент у изотопически асимметричных молекул и связанный с ними электронно-колебательный спектр возникает также вследствие отдачи ядер.

Для решения (4) существует достаточно большое число методов, которые различаются как способом построения ВФ, так и приближениями, применяемыми при таком построении [1-19]. Наиболее универсальным приближением является метод Хартри-Фока [2, 3, 15-19], в котором ВФ представляется в виде детерминанта Слейтера. Для системы из N электронов, расположенных на $n = N/2$ орбиталях φ , ВФ в одноэлектронном приближении может быть представлена в виде

$$\psi = \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \cdots & \varphi_n(1)\alpha(1) & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_2(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\beta(2) & \cdots & \varphi_n(2)\alpha(2) & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \varphi_1(N)\alpha(N) & \varphi_1(N)\beta(N) & \cdots & \varphi_n(N)\alpha(N) & \varphi_n(N)\beta(N) \end{vmatrix},$$

причем именно этот определитель является единственной функцией, обладающей требуемыми свойствами симметрии. Таким образом, данное приближение позволяет установить вид ВФ, для которой следует искать решение уравнения (4). Очевидно, что в общем случае ВФ должна быть представлена в виде линейной комбинации детерминантов Слейтера ψ_i , соответствующих различным вариантам заполнения орбиталей – различным электронным конфигурациям $\psi = \sum_i a_i \psi_i$. Очевидно, что это одноэлектронное приближение полностью пренебрегает взаимодействием $1/r_{ij}$, учитывающим корреляцию электронов, и определяет только форму ВФ многоэлектронной системы.

Для решения уравнения (4) можно применить вариационный принцип:

$$\int \psi^* H \psi dv = \min, \quad \text{при условии} \quad \int |\psi|^2 dv = 1.$$

Экстремальные значения этого функционала и определяют уровни энергии, причем для получения энергии основного состояния при варьировании функционала необходимо допустить к сравнению все ВФ, обладающие необходимыми свойствами [15-17]. Для определения возбужденных состояний кроме условия нормировки необходимо учесть и условие ортогональности ВФ более низких состояний, включая и основное.

При варьировании возможны два подхода:

1) Варьировать a_i , зафиксировав φ при помощи достаточно большого числа членов ряда (метод валентных связей).

2) Ограничиться небольшим числом членов разложения, но каждую φ представлять в виде, допускающем изменение ее формы (метод молекулярных орбиталей). В этом случае орбитали, соответствующие одноэлектронным состояниям электрона в слое, выбираются в виде линейной комбинации атомных орбиталей: $|\psi_i\rangle = \sum_{\mu=1}^P c_{i\mu} |\varphi\rangle$, где P – размерность базиса, которая является произвольной величиной и определяется в основном из соображений сходимости. Обычно в качестве базиса выбирают одноэлектронные функции атомов молекулы – атомные орбитали. В рамках этого приближения задача сводится к решению уравнений конечной размерности, совпадающей с размерностью выбранного базиса.

Например, в случае молекулы H_2 полная ВФ является линейной комбинацией четырех ВФ вида [17]: $\psi = \sum_{i=1}^4 c_i \varphi_i$, где

$$\varphi_1 = \begin{vmatrix} \phi_a(1)\mu_+(1) & \phi_a(2)\mu_+(2) \\ \phi_b(1)\mu_+(1) & \phi_b(2)\mu_+(2) \end{vmatrix}, \quad \varphi_2 = \begin{vmatrix} \phi_a(1)\mu_+(1) & \phi_a(2)\mu_+(2) \\ \phi_b(1)\mu_-(1) & \phi_b(2)\mu_-(2) \end{vmatrix},$$

$$\varphi_3 = \begin{vmatrix} \phi_a(1)\mu_-(1) & \phi_a(2)\mu_-(2) \\ \phi_b(1)\mu_+(1) & \phi_b(2)\mu_+(2) \end{vmatrix}, \quad \varphi_4 = \begin{vmatrix} \phi_a(1)\mu_-(1) & \phi_a(2)\mu_-(2) \\ \phi_b(1)\mu_-(1) & \phi_b(2)\mu_-(2) \end{vmatrix}.$$

Здесь μ_+ , μ_- – спиновые функции. Характеристическое уравнение для определения энергии является уравнением четвертой степени и имеет один простой корень, соответствующий ВФ $\varphi_2 + \varphi_3$, и один тройной корень, соответствующий ВФ $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$. В случае однократно ионизованной молекулы гелия (He_2^+) имеем следующие ВФ [15-17]:

$$\varphi_1 = \begin{vmatrix} \phi_a(1)\mu_+(1) & \phi_a(2)\mu_+(2) & \phi_a(3)\mu_+(3) \\ \phi_a(1)\mu_-(1) & \phi_a(2)\mu_-(2) & \phi_a(3)\mu_-(3) \\ \phi_b(1)\mu_+(1) & \phi_b(2)\mu_+(2) & \phi_b(3)\mu_+(3) \end{vmatrix}$$

описывает состояния, в котором два электрона с противоположно ориентированными спинами находятся у ядра a , а третий электрон – у ядра b ,

$$\varphi_2 = \begin{vmatrix} \phi_b(1)\mu_+(1) & \phi_b(2)\mu_+(2) & \phi_b(3)\mu_+(3) \\ \phi_b(1)\mu_-(1) & \phi_b(2)\mu_-(2) & \phi_b(3)\mu_-(3) \\ \phi_a(1)\mu_+(1) & \phi_a(2)\mu_+(2) & \phi_a(3)\mu_+(3) \end{vmatrix}$$

соответствует состоянию, в котором ядра a и b поменялись местами. ВФ φ_3 и φ_4 получаются из φ_1 и φ_2 при помощи замены μ_1 на μ_2 , т.е.

$$\varphi_3 = \varphi_1(\mu_+ \rightarrow \mu_-), \quad \varphi_4 = \varphi_2(\mu_+ \rightarrow \mu_-).$$

В этом случае имеем уравнение четвертой степени, которое имеет два отличных от нуля двойных корня, соответствующих ВФ $\varphi_1 + \varphi_2$ и $\varphi_3 + \varphi_4$, причем в общем случае нормированная ВФ имеет вид:

$$\phi_{nl}(r) = -[(n-l-1)!]^{1/2}/(n+l)(2Z/n) \exp(-Zr/n)(2Zr/n)L_{n+l}^{2l+1}(2Zr/n).$$

Необходимо еще раз отметить, что основная особенность проведения расчетов электронно-возбужденных состояний состоит в том, что ВФ этих состояний должны быть ортогональны всем ВФ, соответствующим более низким уровням.

Результаты расчетов потенциальных кривых возбужденных состояний молекулы He_2^+ представлены на рис.1, 2.

Метод масштабных преобразований

Теорема вириала и связанное с ней масштабное преобразование в сочетании с вариационным принципом и соотношением выпуклости для энергии квантово-механической системы позволяют получить [10, 18] соотношения, которые связывают между собой энергетические характеристики родственных квантово-механических систем, переходящих друг в друга при изменении параметров в операторах энергии – зарядов и масс частиц, а в адиабатическом приближении – координат ядер. Основное достоинство этих методов заключается в том, что для их применения не нужно знание ВФ, необходимы

только энергии двух или нескольких эталонных систем, подобных исследуемой. Эти методы позволяют по известным свойствам (экспериментальным или надежным расчетным данным) одних систем предсказывать свойства родственных систем.

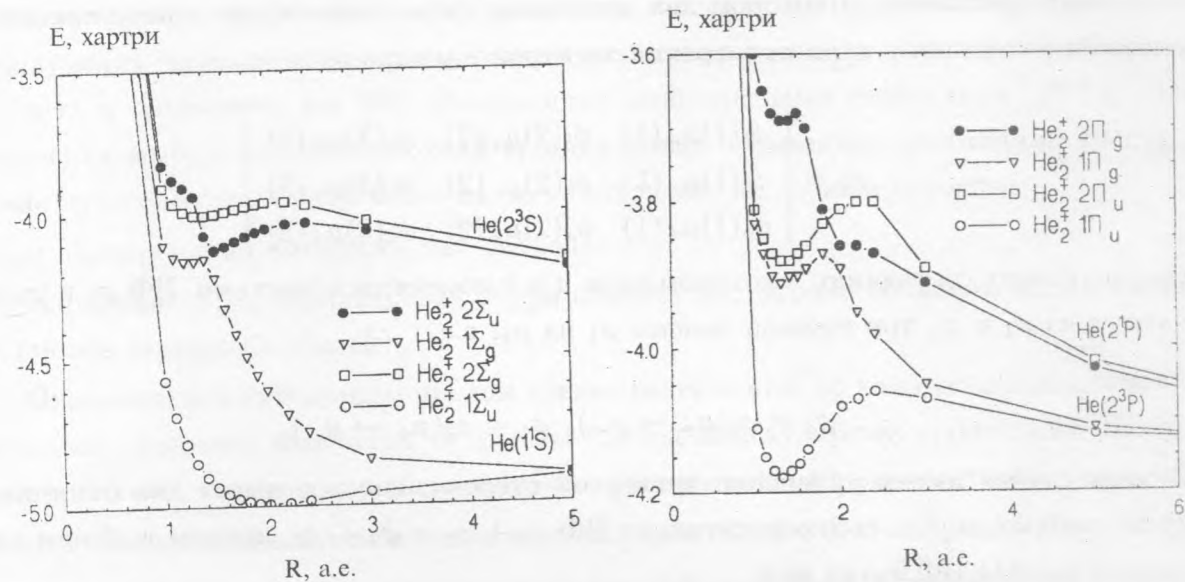


Рис. 1. Потенциальные кривые состояний $2\Sigma_u^+$ и $2\Sigma_g^+$ молекулы He_2^+ . ——— результаты расчетов настоящей работы; точки — результаты расчетов [24] методом MCSCF [3].

Рис. 2. Потенциальные кривые состояний $2\Pi_u$ и $2\Pi_g$ молекулы He_2^+ . Обозначения те же, что и на рис. 1.

Подобные теории, позволяющие определить зависимость энергии и других физических свойств квантово-механической системы от параметров, входящих в гамильтониан, без явного нахождения волновых функций для конкретной атомно-молекулярной системы, являются чрезвычайно полезными в практических приложениях. Рассмотрим двухатомную молекулу с N электронами и зарядами ядер Z_a и Z_b . В адиабатическом приближении электронный гамильтониан имеет вид [10, 18]:

$$H_e(r, R, Z_a, Z_b) = 1/2 \sum_{k=1}^N \Delta_k - \sum_{k=1}^N (Z_a / |r_k - R_a| + Z_b / |r_k - R_b|) + \sum_{k>j} 1/r_{jk} \quad (6)$$

и зависит от R и Z как от параметров. Произведя масштабное преобразование гамильтониана H_e и умножив координаты всех электронов на α , получим:

$$H_e(\alpha r, R, Z_a, Z_b) = -1/2\alpha^2 \sum_{k=1}^N \Delta_k - \\ - \sum_{k=1}^N (Z_a / |\alpha r_k - R_a| + Z_b / |\alpha r_k - R_b|) + 1/\alpha \sum_{k>j}^N 1/r_{kj}. \quad (7)$$

Очевидно, что его собственные функции (СФ) те же, что и H_e , а нормированные СФ $\Psi_\alpha = \alpha^{3N/2} \Psi$. Оператор изоэлектронной молекулы получается из (6) заменой Z_a на Z'_a и Z_b на Z'_b . С учетом (7) получим соотношения

$$H_e(r, Z'_a, Z_b, R/\alpha) = \alpha^2 H_e(\alpha r, R, Z_a, Z_b) + (1 - \alpha) \sum_{k>j} 1/r_{jk} + \\ + (\alpha Z_b - Z'_b) / |\alpha r_k - R_b| + \alpha \sum_{k=1}^N (\alpha Z_a - Z'_a) / |\alpha r_k - R_a|, \quad (8)$$

которые справедливы при любом положительном значении α .

В силу вариационного принципа математическое ожидание (8) будет не меньше низшего собственного значения изоэлектронного гамильтониана с Z'_a, Z'_b и может быть выражено через характеристики молекулы с Z_a, Z_b – электронную энергию, потенциальную энергию электронов

$$V(Z_a, Z_b, R) = \int |\Psi|^2 \left[- \sum_{k=1}^N (Z_a / |r_k - R_a| + Z_b / |r_k - R_b|) + \sum_{k>j}^N 1/r_{jk} \right] d\tau,$$

и средние значения электростатического потенциала

$$v_a = - \int |\Psi|^2 \sum_{k=1}^N 1/|r_k - R_a| d\tau; \quad v_b = - \int |\Psi|^2 \sum_{k=1}^N 1/|r_k - R_b| d\tau.$$

В результате имеем:

$$E_e(Z'_a, Z'_b, R/\alpha) \leq \alpha^2 E_e(Z_a, Z_b, R) + \alpha(1 - \alpha)v_e + \alpha(Z'_a - Z_a)v_a + \alpha(Z'_b - Z_b)v_b. \quad (9)$$

Данное неравенство превращается в равенство в случаях:

1. $\alpha = 1, Z'_a = Z_a; Z'_b = Z_b$, т.е. молекулы совпадают.
2. Член с оператором взаимодействия электронов отсутствует, а заряды ядер пропорциональны друг другу: $\alpha = Z'_a = Z'_b/Z_b$. Этот случай реализуется для одноэлектронных

систем при условии пропорционального изменения зарядов обоих ядер и, таким образом, равенство реализуется для систем H_2^+ и He_2^{3+} , HeH^{2+} и $BeHe^{5+}$ и т.д.

На основании (9) можно получить различные неравенства, связывающие значения диамагнитного экранирования, полной электронной энергии и т.д.

Например, для N -электронного гомоядерного молекулярного иона и эталонной молекулы с тем же числом электронов имеем:

$$E_e(Z, Z, R) \leq 6\alpha\gamma^{-2}(Z' - Z)\sigma_a^d(Z', Z, R') + \\ + (2 - \alpha)E_e(Z', Z, R') + (1 - \alpha)R'\partial E_e/\partial R' |_{R'=\alpha R}. \quad (10)$$

В случае иона He_2^{++} эталонной системой является H_2 . В этом случае на основе (10) имеем: $E_{He_2^{++}} \leq [\alpha(-6\gamma^{-2}\sigma_H^d(R') |_{H_2} + (2 - \alpha)E(R') |_{H_2} + (1 - \alpha)R'\partial E/\partial R' |_{H_2}] |_{R'=\alpha R} + 4/R$. В случае He_2^+ - эталонная молекула H_2^- , и тогда имеем

$$E_{He_2^+} \leq -[\alpha 6\gamma^{-2}\sigma_H^d(R) |_{H_2^-} + (2 - \alpha)E(R') |_{H_2^-} - (1 - \alpha)R'\partial E/\partial R' |_{H_2^-}] |_{R'=\alpha R}.$$

Следует отметить, что в общем случае для каждого R необходимо производить минимизацию (10) по α .

В ряде случаев можно использовать в качестве эталонной системы, наряду с реальными молекулами, модельную систему с выключенным межэлектронным взаимодействием (в частности, система с $N > 1$ является чисто модельной). Для нее имеем [10]:

$$E_e \geq (k - k_q)Z'_a(k)/\delta Z_a(k)E_e(\delta Z_a(k), \delta Z_b(k), RZ'_a(k_q)/Z'_a(k_q)) + \\ + Z'(k)Z'_a(k_q)E_e(Z_a(k_q), Z_b(k_q), RZ'_a(k)/Z'(k_q)),$$

где Z_a, Z_b - заряды ядер, $Z_a(k) = Z_a + k\delta Z_a$, k - параметр, причем реальным системам соответствуют его целочисленные значения. $Z'_a = Z_a(k) - s$ - экранированный заряд. В случае молекулы He_2^{++} имеем

$$Z_a = Z_b = 1; \delta Z_a = \delta Z_b = 1; k = 1; k_q = 0; s_a = s_b = s;$$

$$Z_a(k) = Z_a + k\delta Z_a = 2; k - k_q = 1; Z'_a = 2 - s;$$

$$E_{He_2^{++}}(R) = (2 - s)E_e[(2 - s)R] |_{H_2} + (2 - s)(1 - s)^{-1}E_e[(2 - s)(1 - s)^{-1}R] |_{H_2}.$$

При $s \rightarrow 0$ имеем

$$E_{He_2^{++}}(R) = 2E_e(2R) |_{H_2^+} + 2E_e(2R) |_{H_2}.$$

Основные недостатки предлагаемого метода состоят в следующем [10, 18, 24].

1. Для применения данного метода необходимы подробные и точные расчеты термов изоэлектронных систем, определение которых достаточно часто представляет собой сложную задачу [19, 21, 24].

2. Симметрия рассчитываемых и эталонных систем должна быть одинакова.

Несмотря на эти недостатки, предлагаемый подход обладает неоспоримым преимуществом, которое состоит в том, что он позволяет определить зависимость энергии и других свойств квантово-механических изоэлектронных систем от параметров, входящих в их гамильтониан, без явного нахождения ВФ для каждой конкретной атомно-молекулярной системы. Развитие этого подхода в дальнейшем позволит создавать иерархические таблицы химически подобных соединений со своими группами и периодами, аналогичные таблице Д.И. Менделеева.

Кроме этого, предлагаемый подход позволяет по новому взглянуть на ряд аналитически решенных задач квантовой механики, как на систему эталонов, по которым в дальнейшем можно производить оценки и расчеты достаточно широкого круга молекулярных систем, в частности, задачи двух и трех кулоновских центров.

Построение эмпирических молекулярных потенциалов

Рассмотрим две молекулярные системы A и B , состоящие из атомов a_i и b_i . Предположим, что взаимодействие между A и B равно сумме взаимодействий между a_i и b_i . Данное предположение имеет под собой физическую основу, состоящую в том, что атом в молекуле не теряет свою индивидуальность в смысле характера взаимодействия с окружающими его атомами, и именно при таком подходе существует возможность построить универсальный потенциал, такой, что его параметры являются характеристиками атомов и не связаны с молекулярными параметрами.

Следует отметить, что подобный потенциал описывает основную часть взаимодействия и, в основном, предназначен для оценочных расчетов. Основные принципы построения подобного рода потенциалов следующие [1, 2, 20-26].

1. Потенциал должен быть суммой атом-атомных потенциалов, если необходимо рассматривать взаимодействия между любыми атомными системами при любых расстояниях между ними;

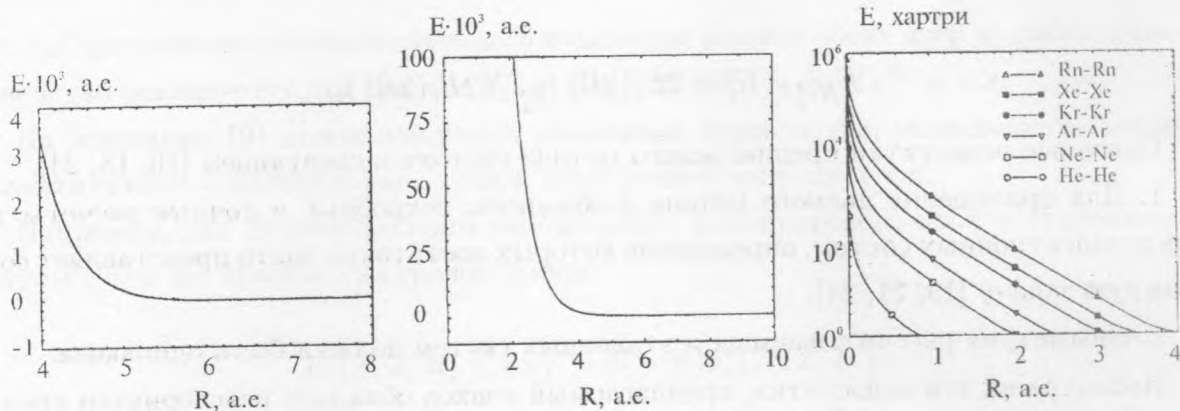


Рис. 3. Результаты расчета потенциальной кривой основного состояния молекулы водорода по формуле (13).

Рис. 4. Результаты расчета потенциальной кривой основного состояния молекулы гелия по формуле (14).

Рис. 5. Отталкивательная часть потенциалов взаимодействия атомов инертных газов. ——— результаты расчетов настоящей работы (15); точки — результаты расчетов работ [1, 5, 11, 12, 27].

2. Все слагаемые в этом универсальном потенциале должны быть обоснованы физически, а не эмпирически, все параметры должны иметь физический смысл.

При построении подобного потенциала учтем то, что взаимодействие между атомами, не связанными химической связью, можно разделить на две составляющие: короткодействующую и дальнедействующую. Короткодействующая часть — отталкивательная, а дальнедействующая определяется электростатическим, поляризационным и дисперсионным взаимодействиями.

Короткодействующая часть может быть представлена в виде

$$U_{ab}^{st} = \sum_{aCA, bCB} (Z_a Z_b / R_{ab} \exp(-\alpha_{ab}(R_{ab} - \lambda_{ab}))), \quad (11)$$

где α_{ab} определяют крутизну потенциальной кривой; λ_{ab} — расстояние, при котором отталкивание между атомами a и b становится равным $Z_a Z_b / R_{ab}$.

Дальнедействующая часть может быть представлена в виде:

$$U_{ab}^{el+pol+disp} = \sum_{a \in A, b \in B} q_a q_b / [R_{ab} + \text{sign}(q_a q_b)(\alpha_a + \alpha_b)/2R_{ab}], \quad (12)$$

где $q = Z_{na} - Z_{ea}$; Z_{na} – заряд ядра, Z_{ea} – электронный заряд на атоме; α_a – поляризуемость атома a .

На основе (11) и (12) для молекулы водорода получаем следующее выражение:

$$U_{H_2}(R) = \exp[-2,1(R-2,1)]/R - (1/(R-3,1/R^2) + 1/(R+3,1/R^2) - 1/R). \quad (13)$$

Для двух атомов гелия, находящихся в основном состоянии, молекулярный потенциал можно представить в виде:

$$U_{He_2}(R) = 4 \exp[-2(R-0,85)]/[R - 4/(R-1,35/R^2) + 1/(R+1,35/R^2) - 2/R]. \quad (14)$$

Для молекул благородных газов аналогичные вычисления приводят к следующим выражениям [20-23]:

$$U_{AB}(R) = Z_A Z_B \exp(-2R)/R + [4Z_A Z_B \exp(-2R)/R - 2(r_A^p)^3 (r_B^p)^3 (1 - \exp(-R/2))^6 / R (1 - \exp(-(R - R_c)^2/2))], \quad (15)$$

где

$$R_c = r_A^m + r_B^m, \quad r_{AB} = 0,39 \ln Z_{AB},$$

$$r_{AB}^p = 1,56 r_{AB}^m + (1 + \exp(-Z_{AB}/2)).$$

Из выражений (11), (15) следует, что потенциал взаимодействия между двумя атомами определяется двумя параметрами – зарядами ядер в случае нейтральных атомов, или числами электронов в оболочке в случае ионов. Результаты расчетов потенциальных кривых молекул водорода и благородных газов на основе этих формул представлены на рис. 3-5.

Простота метода построения подобных потенциалов позволила с разумной степенью точности определить потенциалы взаимодействия в достаточно сложных системах, таких как H_2O , $LiOH$, LiH_2O [22-24]. Результаты расчетов потенциальных кривых молекул Mg_2^{++} , Li_2^{++} , Na_2^{++} , F_2^{++} и Li^+F^- представлены на рис. 6-8.

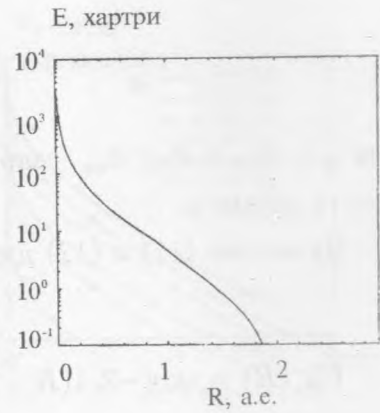
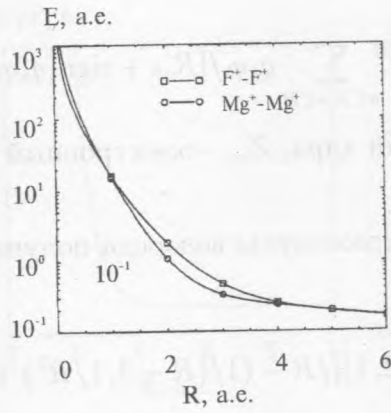
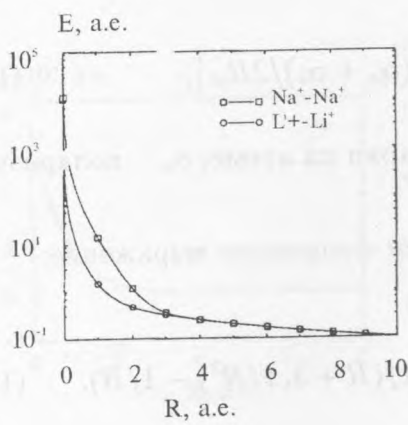


Рис. 6. Потенциалы взаимодействия ионов $Na^+ - Na^+$ и $Li^+ - Li^+$. Обозначения те же, что и на рис. 5.

Рис. 7. Потенциалы взаимодействия $F^+ - F^+$ и $Mg^+ - Mg^+$. Обозначения те же, что и на рис. 5.

Рис. 8. Потенциал взаимодействия $Li^+ - F^-$.

Представленные результаты показывают, что потенциалы вида (11)–(15) позволяют качественно оценить данные эксперимента и не претендуют на точное воспроизведение экспериментальных данных. Основное достоинство этих приближений в их физической обоснованности, наглядности и простоте, но не в универсальности, как это утверждается в [26]. Универсальным в этом случае является только математическое выражение для потенциала типа (11) – (15). Необходимо отметить, что подобный простейший межатомный потенциал в случае двухатомных молекул по точности и простоте является наиболее удобным. Для сравнения приводим потенциал, построенный в соответствии с методом Дахема [1, 20, 21] для этой же системы благородных газов: $U_{AB}(R) = U_1(R) + U_2(R)$. Здесь

$$U_1(R) = \pi^2 \sum_{i,j} A_i B_j d_{i,j} [(14x^3/45 + 17x^2/15 + 119x/120 + 5/16 + 1/2x) \exp(-2x) - (3/5x)((\ln x + c)S^2(x) + S^2(-x)E(4x)) - (6/5x)S(x)S(-x)E_1(2x)],$$

$$A_i = 1/(16\pi a_i^3)(\kappa_a - 2N_a a^2) / \sum_j (a_j^2 - 4a^2),$$

$$B_j = \sum_i (b_i^2 - 4b^2) / 16\pi b_j^3 (\kappa_b - 2N_b b^2),$$

$$a_i = (8E_i)^{1/2}, a = (8E'_a)^{-1/2}, b_j = (8E_j)^{-1/2}, b = (8E'_b)^{-1/2},$$

$$d_{ij} = a_i + b_j, x = R/d_{ij},$$

$$S(x) = (x^2/3 + x + 1) \exp(-x), E(x) = \int \exp(-1/t) dt$$

κ – диамагнитная восприимчивость, N – число электронов в атомах, E_i – энергия ионизации i -го электрона, E'_a – средняя энергия атома.

Для E' , которая является средней энергией атома, на основе модели Томаса-Ферми можно получить выражение $E' = 0,769N^{4/3}$.

$$U_2(R) = -c_6[R^{-6}f_6(R) + (c_8/c_6)R^{-8}f_8(R) + (c_{10}/c_6)R^{-10}f_{10}(R)],$$

где $f_{2L+4}(R) \cong 1 - e^{-R/\tilde{a}} \sum_{n=0}^{2L+7} \frac{1}{n!} (R/\tilde{a})^n$, $\tilde{a} = (a_1 + a_2 + b_1 + b_2)/4$, c_6, c_8, c_{10} представлены в [1, 20, 21].

Аналогичные, но более простые выражения для потенциалов двухатомных молекул получены в [24]: $U(R) = D(1 + K_1e^{-x} + K_2e^{-2x} + K_3e^{-3x} + K_4e^{-4x})$, $x = \beta(R - R_0)$, $D = D_e/\hbar c$. Следует отметить и потенциал вида [25], который был успешно применен для описания свойств молекулы CO: $U(R) = U_M(R) + \sum_n b_n y_n$; $U_M(R) = Dy^2$; $y = 1 - \exp(-\alpha y)$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Magenau H., Kestner N. R., Meath W. J., et al. Theory of intermolecular forces. Pergamon Press, 1971. Meath W. J. et al. Intermolecular forces. B. Pullman, 1978, p. 69. Mulliken R. S., Ermler W. C. Diatomic Molecules, Results of Ab-Initio Calculations, Academic Press, N.Y., 1977., Polyatomic Molecules, 1981. Patil S. H. J. Phys. B, **20**, 3075 (1987).
- [2] Соколов Н. Д. Успехи химии LVII, N 2, 177 (1988). Хофферман Р., Бардик Г. У. Журнал общей химии, **64**, вып.11, 1870 (1994).
- [3] Roos B. O. The Multiconfigurational (MC) Self-Consistent Field (SCF) Theory. Lecture Notes in Quantum Chemistry, 1992, N 7, Springer-Verlag.
- [4] Бойченко А. М. и др. Квантовая электроника, **20**, N 1, 7 (1993).
- [5] Lawley K. P. Dynamic of the excited states. J. Wiley and Sons, N.Y., 1982.
- [6] Murrell J. N. Molecular potential energy functions. J. Wiley & Sons, N.Y., 1984.

- [7] Micha D. A. Adv. Chem. Phys., **30**, 7 (1975).
- [8] Clary D. C. The Theory of Chemical Reaction Dynamics. D.Reidel Publ. Co., Boston, 1986.
- [9] Позднеев С. А. Труды ФИАН, **213**, 61 (1991). Hsu C. C., Rozdneev S. Int. Conf. Atomic and Molecular Processes in Fusion Plasma, Book of Abstracts. Nagoya, Japan, 1996.
- [10] Ребане Т. К., Пенкина Н. Н. Масштабное преобразование в квантовой теории атомов и молекул. Л., Изд. ЛГУ, 1985.
- [11] Berens P. H., Wilson K. R. J. Comput. Chem., **4**, N 3, 313 (1983).
- [12] White D. N. J.Mol. Graphics, **3**, N 4, 136 (1985).
- [13] Позднеев С. А. Применение матричного процессора для решения систем интегральных и интегро-дифференциальных уравнений. УСиМ, **65**, (1989). Rozdneev S. The Third International Conference on Computational Physics, Book of Abstracts, Chung-Li, Taiwan, 1995.
- [14] Grosdidier G. Comput. Phys. Comm., **52**, 207 (1989). Tomoyoshi L. et al., Comput. Phys. Comm., **60**, N 2, 187 (1990).
- [15] Веселов М. Г. Методы расчета электронной структуры атомов и молекул. Л., Изд. ЛГУ, 1975.
- [16] Фок В. А. Начала квантовой механики. М., Наука, 1976.
- [17] Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике. М., ИЛ, 1953.
- [18] Кереселидзе Т. М., Фирсов О. Б. ЖЭТФ, **65**, вып.1, 98 (1973).
- [19] Clementy E. Computational Aspects for large Chemical Systems. Lecture Notes in Chemistry. N.Y. Springer-Verlag 1980, N 19 p.104. Воронин А. И., Ошеров В. И. Динамика молекулярных реакций. М., Наука, 1991.
- [20] Дмитриева И. К., Зеневич В. А., Плиндов Г. Н. Препринт ИТМ АН БССР N1, 1986.
- [21] Sharr T. E. Atomic data, **2**, 119 (1971).
- [22] Долгушин М. Д. Препринт ИТФ-77-83Р, 1977; 78-96Р, 1978; 82-56Р, 1982. Faууаzuddin M. R. Phys. Lett., **A 205**, 383 (1995).
- [23] Коптев Г. С. Вестник МГУ, сер. 2, **35**, 135 (1994).
- [24] Аскерман J., Helfrich K. Z. Phys. D, **18**, 365 (1991). Аскерман J., Ногреве Н. Chem. Phys., **157**, 75 (1991).
- [25] Kyu Soo Jhung, In Ho Kim, Ki Hwan Oh. Phys. Rev., **42A**, 6497 (1990); Phys. Rev., **44A**, 4734 (1991).

- [26] A b r a h a m s o n A. A. Phys. Rev., **130**, N 2, 693 (1963). B a y l i s W. E. J. Chem. Phys., **51**, N 6, 2665 (1969). M a n s k y E. J., F l a n n e r y M. R. J. Chem. Phys., **99**, N 3, 1962 (1993).

Поступила в редакцию 11 сентября 1995 г.

После переработки 23 декабря 1996 г.