

УДК 539.193+546.45

КОМПАКТНАЯ МОЛЕКУЛА БЕРИЛЛИЯ

П. И. Мельников, В. Г. Макаренко, М. Г. Макаренко,
С. П. Кильдяшев, А. Н. Парфенов

ОАО "Катализатор", 630058 Новосибирск

Приведен расчет потенциала взаимодействия атомов бериллия, выполненный с использованием вариационного метода Ритца с молекулярными волновыми функциями в качестве пробных. Результаты расчета молекулы Be_2 в состоянии $^1\Sigma_g^+$, которое по известным данным считается основным, совпадают с результатами других работ. Аналогичные вычисления состояния $^3\Sigma_u^+$ показали, что минимум энергии достигается на более близком межъядерном расстоянии и находится ниже, чем для состояния $^1\Sigma_g^+$.

Введение. Изучение плотных состояний вещества является одной из фундаментальных проблем современной физики. Интерес к этой задаче обусловлен перспективой получения новых материалов и химических соединений. Для этих целей могут использоваться не только медленное нагружение с помощью прессов высокого давления, но и динамические методы сжатия (удар, кавитация и т. д.), более экономичные, но сопровождающиеся резким повышением температуры и ионизацией вещества.

При нагружении кристаллических веществ прессом высокого давления наблюдаются фазовые переходы, сопровождающиеся скачкообразным уменьшением объема. Большая часть переходов объясняется изменением типа кристаллической решетки, однако существуют и такие, для которых это объяснение невозможно; в этом случае изменяется электронная конфигурация вещества при повышении внешнего давления. Так, фазовый переход первого рода в цезии при давлении 45 кбар, сопровождающийся скачкообразным уменьшением объема на 5,6 %, был объяснен переходом валентного электрона цезия из состояния $6s$ в состояние $5d$ [1]. В работе [2] теоретически предсказана возможность электронного перехода $5s-4d$ для рубидия, впоследствии экспериментально обнаруженного в [3]. Подобные переходы наблюдались и для других веществ. Особенно заметно уменьшение объема церия (на 16,5 %) при давлении 15 кбар [4].

Анализ работ [1–4] показывает, что при уменьшении расстояния между атомами твердого тела возможно формирование новых устойчивых электронных конфигураций, которые фиксируют уменьшенное расстояние, изменяя объем веществ. Однако можно предположить, что образование более плотных состояний происходит и в простых структурах, например в двухатомных молекулах. Если электронная структура молекулы достаточно сложна, то при уменьшении расстояния между ядрами относительно равновесного положения (такое изменение предполагает сильное внешнее воздействие) возможно образование электронной конфигурации, которая сделает устойчивым более компактное состояние молекулы. Изучению этого вопроса посвящена настоящая работа. Для простоты вычислений бралась симметричная двухатомная молекула. Возможность формирования компактных состояний анализировалась для молекул начиная с водорода. Такая возможность обнаружена для молекулы Be_2 , которая была выбрана в качестве объекта исследования.

Для вычисления электронных конфигураций двухатомных молекул использовался вариационный метод (см., например, [5]). В качестве пробных волновых функций применя-

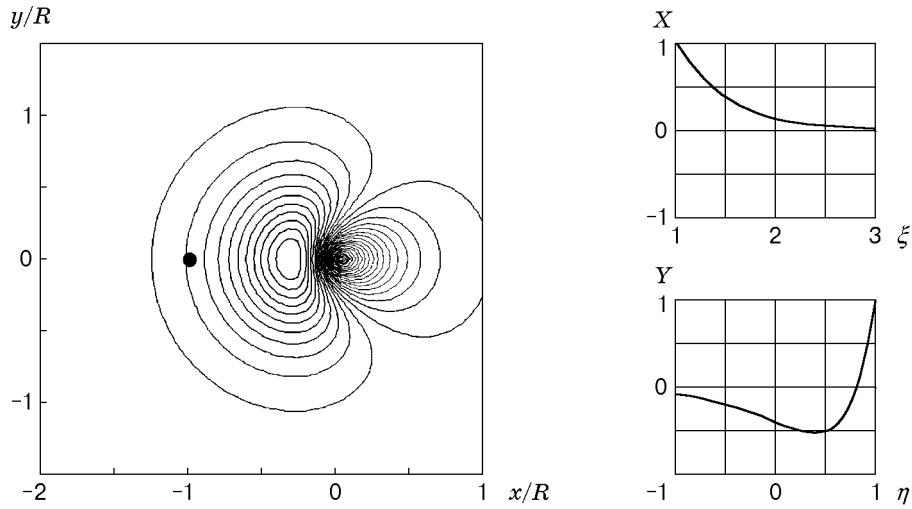


Рис. 1. Топограмма состояния $2p\sigma$ с зарядами $\alpha = 3, \beta = 0$ (точкой обозначено положение нулевого заряда)

лись наиболее соответствующие геометрии молекулярные волновые функции — точное решение задачи о поведении электрона в поле двух притягивающих центров.

1. Молекулярные волновые функции. Задача нахождения волновой функции электрона в поле двух ядер с зарядами α и β и расстоянием R между ними решена точно (см., например, [6]). Волновые функции решения этой задачи

$$\psi_{n_1 n_2 m} = X_{n_1}(\xi) Y_{n_2}(\eta) e^{im\varphi} \tag{1}$$

образуют полную ортогональную систему функций в трехмерном координатном пространстве (ξ, η, φ — эллиптические координаты). Набор эллиптических квантовых чисел (n, n_2, m) полностью определяет волновую функцию в эллиптических координатах [6, 7]. Здесь $n = n_1 + n_2 + m + 1$ — главное квантовое число; m — проекция орбитального момента; n_1, n_2 — эллиптические квантовые числа. В стандартном обозначении электронных термов набору квантовых чисел проекции орбитального момента $m = 0, 1, 2, \dots$ соответствуют буквы греческого алфавита $\sigma, \pi, \delta, \dots$, а набору значений $n_2 + m = 0, 1, 2, \dots$ — латинские буквы s, p, d, \dots . Например, терм $2p\pi$ соответствует значениям $n = 2, n_2 = 0$ и $m = 1$.

На рис. 1 показана топограмма волновой функции $2p\sigma$ для случая, когда один из зарядов равен нулю (расстояния выражены в единицах R). В этом случае энергия состояния равна энергии состояния водородоподобного атома с зарядом ядра α и главным квантовым числом n :

$$E_{n_1 n_2 m} = -\frac{\alpha^2}{n^2} \text{Ry},$$

где число Ридберга $\text{Ry} = 13,6 \text{ эВ}$ — потенциал ионизации водорода. При этом молекулярная волновая функция может быть выражена через суперпозицию сферических волновых функций с тем же главным квантовым числом, и наоборот, сферическая волновая функция выражается через суперпозицию молекулярных. Так, сферическая волновая функция $2p_0^*$ с точностью до нормировки есть простая разность молекулярных волновых функций состояний $2s\sigma$ и $2p\sigma$:

$$\psi_{2p_0} = \psi_{2s\sigma} - \psi_{2p\sigma}. \tag{2}$$

* В стандартном обозначении водородоподобного состояния число 2 соответствует главному квантовому числу, p — орбитальному моменту 1, индекс 0 — проекции орбитального момента.

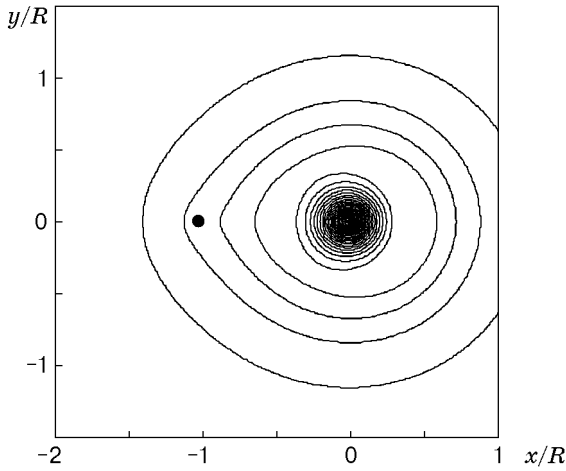


Рис. 2

Рис. 2. Топограмма состояния $2s_0$ с зарядами $\alpha = 3$, $\beta = 0,5$ (точкой обозначено положение дополнительного заряда)

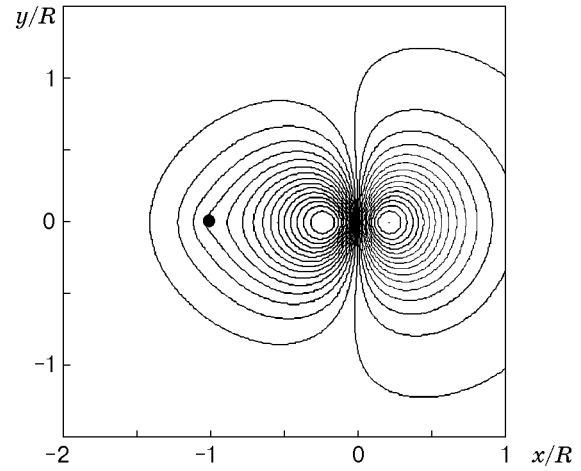


Рис. 3

Рис. 3. Топограмма состояния $2p_0$ с зарядами $\alpha = 3$, $\beta = 0,5$ (точкой обозначено положение дополнительного заряда)

Вследствие геометрических особенностей сферическая волновая функция $2s_0$ выражается через молекулярные функции несколько сложнее:

$$\psi_{2s_0} = \psi_{2s\sigma} + k\psi_{2p\sigma}, \quad (3)$$

где k — геометрический коэффициент. Отметим, что сферическая волновая функция состояния $1s_0$ совпадает с молекулярной волновой функцией $1s\sigma$, а функция состояния $2p_1$ — с функцией состояния $2p\pi$. Состояния атомов, как правило, характеризуются значением орбитального момента. Для описания атомных состояний используются именно сферические волновые функции, молекулярные волновые функции не имеют определенного значения орбитального момента.

При наличии второго заряда сферические молекулярные волновые функции (2), (3) уже не являются точными решениями уравнения Шредингера вследствие воздействия дополнительного заряда (на рис. 2, 3 этот заряд обозначен точкой). Изменение волновой функции аналогично изменению сферической волновой функции атома при приближении другого атома. Поэтому применение сферических молекулярных функций в качестве пробных в вариационном методе значительно облегчает вычисления.

2. Электронные конфигурации симметричных молекул. Вычисление электронных конфигураций будем проводить вариационным методом (см., например, [5, 8]). В качестве пробной используем симметризованную волновую функцию электронов

$$\Psi = \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \dots & u_1(N) \\ u_2(1) & u_2(2) & \dots & u_2(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_N(1) & u_N(2) & \dots & u_N(N) \end{vmatrix}, \quad (4)$$

где $u_i(j) = \psi_i^{\alpha_i\beta_i}(\mathbf{r}_j)\chi(\sigma_j)$ — одночастичная волновая функция электрона, состоящая из координатной и спиновой частей. В качестве координатных функций будем использовать молекулярные функции (1) и/или сферические молекулярные функции (2), (3). При вычислении энергии эффективные заряды α_i , β_i являются вариационными параметрами.

Полная энергия двухатомной молекулы с ядерными зарядами Z_α и Z_β с учетом симметрии волновой функции (4) вычисляется по формуле

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R} + \left\langle \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_i|} - \frac{Z_\beta}{|\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_i|} \right) + \sum_{ij} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\rangle = \\ &= \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R} + N \left\langle -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_1|} - \frac{Z_\beta}{|\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_1|} \right\rangle + \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\rangle, \end{aligned}$$

где $N = Z_\alpha + Z_\beta$ — полное количество электронов. Вычисление лапласиана упрощается введением операторов

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda} &= -\frac{1}{2} \Delta - \frac{\alpha}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}|} - \frac{\beta}{|\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}|}, \quad \hat{U} = \frac{Z_\alpha - \alpha}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}|} + \frac{Z_\beta - \beta}{|\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}|}, \\ \hat{\Lambda} - \hat{U} &= -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}|} - \frac{Z_\beta}{|\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}|}, \quad \hat{\Lambda} \psi_{nn_2m}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = E_{nn_2m}^{\alpha\beta} \psi_{nn_2m}^{\alpha\beta}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

где $E_{nn_2m}^{\alpha\beta}$ — собственная энергия молекулярной волновой функции $\psi_{nn_2m}^{\alpha\beta}$. Если в качестве одночастичных функций использовать только молекулярные, полная энергия определяется по формуле

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R} + \sum_{nn_2m} E_{nn_2m}^{\alpha\beta} - N \langle \hat{U} \rangle + \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right\rangle.$$

Минимизируя полную энергию вариацией параметров α_i, β_i , получим искомую электронную конфигурацию.

3. Основное состояние молекулярного бериллия. При вычислении основного состояния $\text{Be}_2 X^1 \Sigma_g^+$ волновая функция (4) может быть представлена в виде

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8) &= [(\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \Phi'(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8) + \\ &+ \Phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \Phi(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8)) (1\uparrow 2\uparrow 3\uparrow 4\uparrow 5\downarrow 6\downarrow 7\downarrow 8\downarrow - 1\downarrow 2\downarrow 3\downarrow 4\downarrow 5\uparrow 6\uparrow 7\uparrow 8\uparrow)] - \\ &- [(\Phi(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \Phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8) + \Phi'(\mathbf{r}_5, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8)) \times \\ &\times (5\uparrow 2\uparrow 3\uparrow 4\uparrow 1\downarrow 6\downarrow 7\downarrow 8\downarrow - 5\downarrow 2\downarrow 3\downarrow 4\downarrow 1\uparrow 6\uparrow 7\uparrow 8\uparrow)] + \dots \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $1\uparrow$ обозначает спиновую часть волновой функции электрона. Волновые функции $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)$ электронов в одинаковом спиновом состоянии антисимметричны по любой перестановке электронных координат:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_1(\mathbf{r}_3) & \psi_1(\mathbf{r}_4) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_3) & \psi_2(\mathbf{r}_4) \\ \psi_3(\mathbf{r}_1) & \psi_3(\mathbf{r}_2) & \psi_3(\mathbf{r}_3) & \psi_3(\mathbf{r}_4) \\ \psi_4(\mathbf{r}_1) & \psi_4(\mathbf{r}_2) & \psi_4(\mathbf{r}_3) & \psi_4(\mathbf{r}_4) \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Координатные части одночастичных волновых функций $\psi_1(\mathbf{r}_i)$ и $\psi_2(\mathbf{r}_i)$ соответствуют нижним состояниям электронов, локализованных вокруг левого и правого ядер. Функции $\psi_3(\mathbf{r}_i)$ и $\psi_4(\mathbf{r}_i)$ соответствуют верхним состояниям электронов. Функция $\Phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)$ другого спинового состояния является координатной инверсией функции $\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4)$:

$$\Phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) = \Phi(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, -\mathbf{r}_3, -\mathbf{r}_4).$$

При такой инверсии функции $\psi_1(\mathbf{r}_i)$ и $\psi_2(\mathbf{r}_i)$ выражаются друг через друга (нижняя оболочка полностью заполнена).

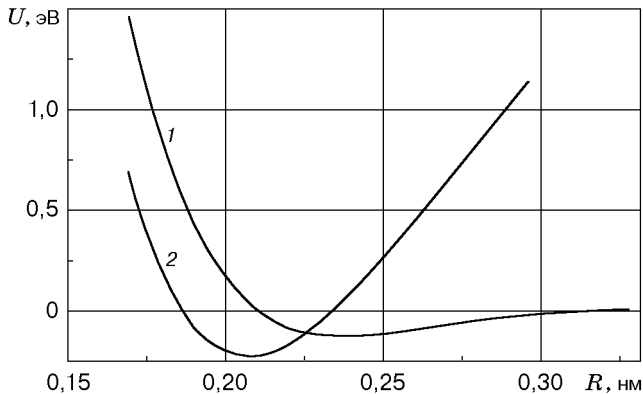


Рис. 4. Потенциал взаимодействия атомов бериллия:
1 — $^1\Sigma_g^+$; 2 — $^3\Sigma_u^+$

При вычислении полной энергии достаточно использовать первый член волновой функции (5), поскольку все члены суммы ортогональны между собой по спиновой части волновой функции, а координатные части в силу симметрии при вычислении энергии дают одинаковый вклад.

В результате вычислений обнаружено, что основному состоянию $\text{Be}_2\ ^1\Sigma_g^+$ соответствует электронная конфигурация $(2s_0)^2(2p_0)^2(1s\sigma)^4$ ($2s_0$ и $2p_0$ — состояния, вычисляемые по формулам (2), (3)). Минимизация полной энергии подбором трех пар параметров α_i , β_i для каждого расстояния R позволила построить потенциал взаимодействия атомов бериллия (рис. 4). В качестве нуля потенциала принята асимптотика (при больших R) полной энергии атомов в конфигурации $(2s_0)^4(1s\sigma)^4$, которая при $R = \infty$ соответствует двум невзаимодействующим атомам.

Минимум потенциала достигается при межъядерном расстоянии $r_e = (0,242 \pm 0,004)$ нм и равен $D_e = (0,123 \pm 0,015)$ эВ.

Расчет состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы бериллия проводился в работах [9–11], где это состояние называлось основным. Расстояния между атомами r_e , полученные в этих работах, колеблются от 0,244 нм [11] до 0,245 нм [9], а абсолютная величина D_e — от 790 см^{-1} (0,098 эВ) [9] до 944 см^{-1} (0,117 эВ) [11]. Более поздняя работа [11] содержит подробный анализ методов расчета. Результаты, полученные в этой работе, представляются наиболее достоверными (рассчитанные в ней колебательные спектры совпадают с экспериментальными с погрешностью менее 3%). Расчетный минимум энергии согласно [11] равен $D_e = (0,117 \pm 0,003)$ эВ.

4. Компактное состояние молекулярного бериллия. Волновая функция состояния $X^3\Sigma_u^+$ со спином 1 вычисляется аналогично. Так как полный спин системы не равен нулю, отсутствует симметрия относительно инверсии всех спинов:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5, \mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8) = \Upsilon(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5)\Upsilon'(\mathbf{r}_6, \mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8)1\uparrow 2\uparrow 3\uparrow 4\uparrow 5\uparrow 6\downarrow 7\downarrow 8\downarrow - \\ - \Upsilon(\mathbf{r}_6, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \mathbf{r}_5)\Upsilon'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_7, \mathbf{r}_8)6\uparrow 2\uparrow 3\uparrow 4\uparrow 5\uparrow 1\downarrow 7\downarrow 8\downarrow + \dots$$

Функции Υ и Υ' антисимметричны по перестановке любой пары векторов и записываются в виде определителей аналогично (6).

Потенциал взаимодействия атомов показан на рис. 4. Расстояние между ядрами в минимуме потенциала равно $r_e = 0,208$ нм, что на 14% меньше, чем в основном состоянии. Минимум потенциала компактного состояния ниже основного на 0,1 эВ. Правая ветвь компактного состояния при $R \rightarrow \infty$ стремится к уровню энергии атома метастабильного бериллия 2,725 эВ.

5. Обсуждение результатов. Компактное состояние молекулярного бериллия $^3\Sigma_u^+$ может быть получено при сближении атома бериллия в основном состоянии и метастабильного атома со спином 1. Последний может получаться при рекомбинации бериллиевой

плазмы. Таким образом, компактная молекула может быть получена лишь после прохождения бериллийсодержащего вещества через плазменное состояние. Повышение плотности плазмы увеличивает выход компактного бериллия.

Несмотря на близость уровней энергии компактного и обычного бериллия, энергия разрыва связи первого составляет 2,94 эВ, что определяется энергией метастабильного состояния* атома Be со спином 1, тогда как энергия разрыва связи обычной молекулы бериллия составляет 0,12 эВ. Это означает, что компактный бериллий значительно более устойчив к прямому термическому разложению.

Химические свойства компактного бериллия должны значительно отличаться от химических свойств обычного, поскольку электроны внешней оболочки компактной молекулы сильнее прижаты к двум ядрам, компенсируя их отталкивание.

Образование компактного бериллия связано с инверсией спина одного из σ -электронов обычной молекулы бериллия. Аналогичная ситуация возможна и для других молекул, в том числе негомоядерных. Образование новой структуры химической связи, как в компактном бериллии, может приводить не только к уменьшению, но и к увеличению энергии молекулы. В последнем случае будут образовываться долгоживущие метастабильные молекулы, обладающие уникальными химическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sternheimer R.** On the compressibility of metallic cesium // Phys. Rev. 1950. V. 78, N 3. P. 235–243.
2. **Алексеев Е. С., Архипов Р. Г.** Электронные переходы в цезии и рубидии под давлением // Физика твердого тела. 1962. Т. 4, № 5. С. 1077–1081.
3. **Stager R. A., Drickamer H. G.** On the compressibility of metallic cesium // Phys. Rev. Lett. 1964. V. 12. P. 19, 20.
4. **Lawson A. W., Tang Ting-Yuan.** Concerning the high pressure allotropic modification of cerium // Phys. Rev. Lett. 1949. V. 76. P. 301, 302.
5. **Bethe H. A.** Intermediate quantum mechanics. N. Y.; Amsterdam: W. A. Benjamin, inc., 1964.
6. **Комаров И. В., Пономарев Л. И., Славянов С. Ю.** Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. М.: Наука, 1976.
7. **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.** Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. Т. 3.
8. **Bethe H. A., Salpeter E. E.** Quantum mechanics of one- and two-electron atoms. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1957.
9. **Bondybey V. E.** Electronic structure and bonding of Be₂ // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 109, N 5. P. 436–441.
10. **Starck J., Meyer W.** The ground state potential of the beryllium dimer // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 258, N 3/4. P. 421–426.
11. **Martin J. M. L.** The ground-state spectroscopic constants of Be₂ / LANL. Repr. Livermore, 1999.

*Поступила в редакцию 10/IX 1999 г.,
в окончательном варианте — 2/III 2000 г.*

* В результате разрыва связи компактного бериллия образуется два атома в основном и метастабильном состояниях.