

ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ И ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В НЕИДЕАЛЬНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

С.И.Анисимов, Ю.В.Петров

Институт теоретической физики им.Л.Д.Ландау РАН

142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 января 1997 г.

Показано, что энергии диссоциации молекулы водорода и молекулярного иона водорода практически не зависят от длины экранирования кулоновского потенциала в плазме даже при таких плотностях, при которых снижение потенциала ионизации молекулы достигает 30%. По этой причине ионизация водорода в высокотемпературных ударноволновых экспериментах должна происходить в молекулярной фазе с образованием молекулярного иона.

PACS: 62.50.+p, 72.20.-i

Фазовый переход диэлектрик – металл в водороде под давлением является предметом интенсивных исследований как в низкотемпературных статических экспериментах по сжатию в алмазных наковальнях [1, 2], так и в высокотемпературной области при ударном сжатии в жидкой фазе [3–5].

Молекулярная фаза водорода при нормальных условиях является диэлектрической. Представляет интерес, какой является высокотемпературная фаза высокого давления, сохраняет ли она молекулярный характер (в виде молекулярных ионов водорода [5]) или же является атомной. Обе эти возможности обсуждались в литературе (см., например, [6–9]). Расчеты показали, что в обоих случаях закрытие диэлектрической щели происходит при давлениях порядка мегабар. Однако расчеты производились для кристаллических фаз и поэтому едва ли имеют прямое отношение к динамическим экспериментам [3–5], в которых сжатый водород находился в жидком или плазменном состоянии.

Уменьшение диэлектрической щели эквивалентно в плазме снижению потенциала ионизации (которое в невырожденной плазме происходит от уменьшения дебаевского радиуса экранирования λ при сжатии). При достаточно сильном сжатии это снижение значительно и приводит к практически полной ионизации плазмы. Для вещества, состоящего из молекул, как водород, существенным является вопрос о влиянии длины экранирования λ как на энергию диссоциации молекул, так и на энергию их ионизации.

В данной работе вычислена энергия диссоциации молекулярных образований водорода (молекулы H_2 и молекулярного иона H_2^+), в которых потенциальная энергия взаимодействия заряженных частиц имеет вид экранированного кулоновского взаимодействия

$$v(r) = \frac{q_1 q_2}{r} e^{-r/\lambda}, \quad (1)$$

где q_1 и q_2 – заряды частиц. Гамильтониан молекулы (без учета движения ядер в адиабатическом приближении) имеет вид (в атомных единицах)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) + \frac{e^{-r_{12}/\lambda}}{r_{12}} - \frac{e^{-r_{1a}/\lambda}}{r_{1a}} - \frac{e^{-r_{1b}/\lambda}}{r_{1b}} - \frac{e^{-r_{2a}/\lambda}}{r_{2a}} - \frac{e^{-r_{2b}/\lambda}}{r_{2b}} + \frac{e^{-R/\lambda}}{R}. \quad (2)$$

Здесь r_{12} – расстояние между электронами 1 и 2, r_{1a} и r_{1b} – расстояния между электроном 1 и ядрами молекулы a и b с координатами R_a и R_b , соответственно, $R = |R_a - R_b|$ – расстояние между ядрами a и b .

Волновую функцию электронов при фиксированном расстоянии между ядрами R возьмем в приближении валентных связей как линейную комбинацию ковалентной Ψ_1 и ионных Ψ_2 и Ψ_3 базисных функций:

$$\Psi_1 = (a\bar{b}) - (b\bar{a}), \quad (3)$$

$$\Psi_2 = a\bar{a}, \quad (4)$$

$$\Psi_3 = b\bar{b}. \quad (5)$$

Здесь

$$(a\bar{b}) = \begin{vmatrix} a(1)\alpha(1) & a(2)\alpha(2) \\ b(1)\beta(1) & b(2)\beta(2) \end{vmatrix}, \quad (6)$$

$a(1)$ – атомная орбиталь электрона 1 на ядре a , $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ – спиновые состояния электронов на атомных орбиталях. В качестве атомных орбиталей мы выбрали линейную комбинацию шести гауссовских $1s$ -орбиталей:

$$\varphi(r) = \sum_{i=1}^6 c_i \varphi_g^i(r), \quad (7)$$

где

$$\varphi_g^i(r) = \left(\frac{2\alpha_i \xi^2}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_i \xi^2 r^2}. \quad (8)$$

Здесь ξ – вариационный параметр, а коэффициенты c_i , α_i ($i = 1, 2, \dots, 6$) взяты из [10]. Функция (7) является хорошим приближением к $1s$ -слэтеровской атомной орбитали.

При нахождении наименьшего собственного значения гамильтониана (2) в базе функций (3)–(5) возникают следующие одноэлектронные и двухэлектронные матричные элементы на гауссовском базисе:

1) интеграл перекрытия

$$\langle a_g^i | b_g^j \rangle = \int \varphi_g^i(r - R_a) \varphi_g^j(r - R_b) dr; \quad (9)$$

2) матричный элемент кинетической энергии:

$$\langle a_g^i | t | b_g^j \rangle = \int \varphi_g^i(r - R_a) \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) \varphi_g^j(r - R_b) dr; \quad (10)$$

3) одноэлектронные электростатические матричные элементы:

$$\langle a_g^i | v_b | a_g^j \rangle = \int \varphi_g^i(r - R_a) v(r - R_b) \varphi_g^j(r - R_a) dr; \quad (11)$$

$$\langle a_g^i | v_a | b_g^j \rangle = \int \varphi_g^i(r - R_a) v(r - R_a) \varphi_g^j(r - R_b) dr; \quad (12)$$

4) двухэлектронные электростатические матричные элементы:

$$\langle a_g^i a_g^j | b_g^k b_g^l \rangle = \int \varphi_g^i(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a) \varphi_g^j(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a) v(\mathbf{r}_{12}) \varphi_g^k(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b) \varphi_g^l(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (13)$$

$$\langle a_g^i a_g^j | a_g^k b_g^l \rangle = \int \varphi_g^i(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a) \varphi_g^j(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a) v(\mathbf{r}_{12}) \varphi_g^k(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_a) \varphi_g^l(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (14)$$

$$\langle a_g^i b_g^j | a_g^k b_g^l \rangle = \int \varphi_g^i(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a) \varphi_g^j(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_b) v(\mathbf{r}_{12}) \varphi_g^k(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_a) \varphi_g^l(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_b) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (15)$$

Детали их расчета будут изложены в подробной статье.

Таблица 1

Равновесное расстояние между атомами R_0 , расстояние R_* между атомами, при котором энергия взаимодействия между ними обращается в нуль, и энергия диссоциации D молекулы H_2 в зависимости от длины экранирования λ

λ (a.u.)	R_0 (a.u.)	R_* (a.u.)	D (a.u.)
5	1.45561	0.83089	0.13340
10	1.43673	0.82086	0.13666
20	1.43367	0.81809	0.13760
40	1.43057	0.81737	0.13782
80	1.43152	0.81715	0.13791

Найденная в результате расчета энергия $E(R, \lambda)$ молекулы H_2 как функция расстояния R между ядрами в ней приведена на рис.1 для трех значений длины экранирования λ , равных 5, 10 и 40. Пунктиром обозначены удвоенные значения энергии атома водорода при тех же значениях λ (то есть энергия молекулы при $R \rightarrow \infty$). Равновесное расстояние R_0 между атомами в этом диапазоне λ почти не зависит от длины экранирования (табл.1). Точно так же глубина потенциальной ямы для взаимодействия атомов в водородной молекуле $\epsilon = E(\infty, \lambda) - E(R_0, \lambda)$ практически от λ не зависит. Мы вычислили энергию диссоциации D молекулы, считая, что взаимодействие между атомами на рис.1 описывается потенциалом Морса:

$$U(R) = E(R, \lambda) - E(\infty, \lambda) = \epsilon(e^{-2\beta x} - 2e^{-\beta x}), \quad (16)$$

где

$$x = (R - R_0)/R_0. \quad (17)$$

В этом приближении энергия диссоциации D молекулы H_2

$$D = \epsilon - \frac{\ln 2}{R_0 - R_*} \sqrt{\frac{\epsilon}{M}}, \quad (18)$$

где M – масса атома водорода, R_* – значение расстояния между атомами, при котором $U(R_*, \lambda) = 0$. Соответствующие значения R_* и D приведены в табл.1. Видно, что энергия диссоциации в рассматриваемом диапазоне λ практически не зависит от длины экранирования. В то же время, как видно из рис.1, при уменьшении λ от 40 до 5 наблюдается существенное изменение энергии основного состояния атома водорода, то есть его потенциала ионизации. Для больших значений λ его относительное снижение показано на рис.2.

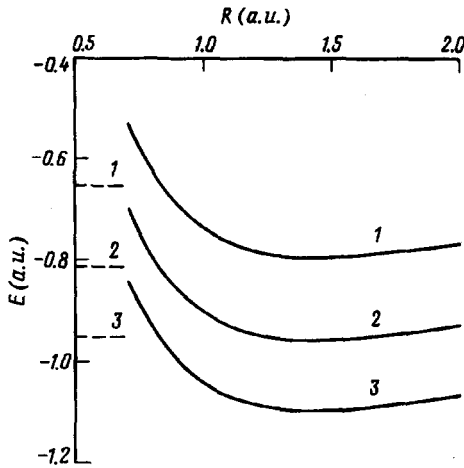


Рис.1. Энергия связанного состояния двух атомов водорода с учетом экранирования потенциала в зависимости от расстояния между атомами: 1 - $\lambda = 5$; 2 - $\lambda = 10$; 3 - $\lambda = 40$

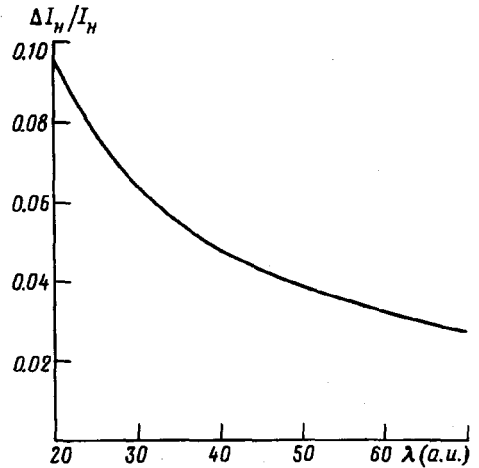


Рис.2. Относительное снижение потенциала ионизации атома водорода в зависимости от длины экранирования

Представляет интерес также изменение потенциала ионизации самой молекулы водорода. Для его нахождения мы вычислили в том же приближении энергию молекулярного иона H_2^+ . Она изображена на рис.3 в зависимости от расстояния между ядрами при тех же значениях длины экранирования. Параметры молекулярного иона H_2^+ при различных λ приведены в табл.2. Видно, что и для молекулярного иона в рассмотренном широком диапазоне длины экранирования энергия диссоциации оказывается практически не зависящей от λ .

Таблица 2

Равновесное расстояние между атомами R_0 , расстояние R_* между атомами, при котором энергия взаимодействия между ними обращается в нуль, и энергия диссоциации D молекулярного иона H_2^+ в зависимости от длины экранирования λ

λ (a.u.)	R_0 (a.u.)	R_* (a.u.)	D (a.u.)
5	2.02305	1.15250	0.080574
10	2.00652	1.14720	0.080990
20	2.00454	1.14586	0.081040
40	2.00362	1.14550	0.081039
80	2.00327	1.14540	0.081037

Теперь, зная энергию основного состояния молекулы $E(H_2)$ и молекулярного иона $E(H_2^+)$ при заданном λ , мы можем вычислить снижение потенциалов ионизации молекулы $I_1 = E(H_2^+) - E(H_2)$ и ее иона $I_2 = -E(H_2^+)$ при этом λ .

Относительное снижение потенциалов ионизации I_1 и I_2 (по сравнению с неэкранированным взаимодействием $\lambda = \infty$) показано на рис.4. Уже при $\lambda = 20$ оно составляет величину порядка 10%. Таким образом, рост концентрации свободных электронов, приводя к существенному снижению потенциалов ионизации молекул, в то же время не влияет на энергию диссоциации. Поэто-

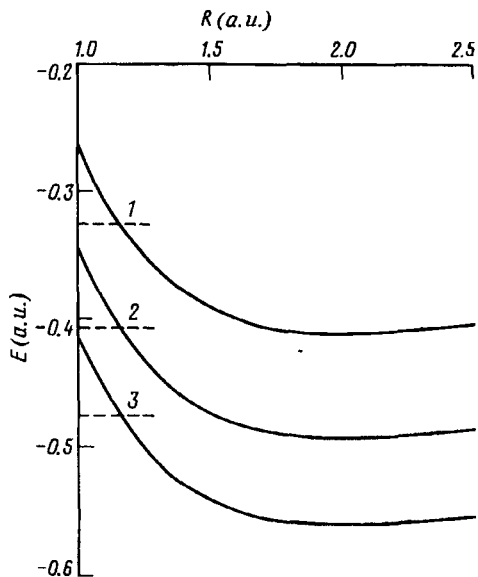


Рис.3. Энергия молекулярного иона водорода как функция расстояния между ядрами при различной длине экранирования: 1 - $\lambda = 5$; 2 - $\lambda = 10$; 3 - $\lambda = 40$

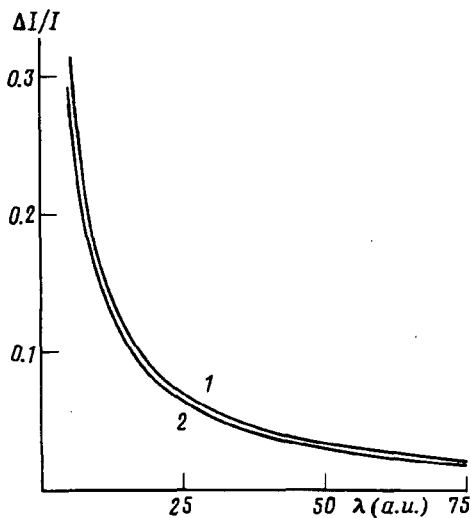


Рис.4. Относительное снижение потенциалов ионизации: 1 - H_2 , 2 - H_2^+ как функция длины экранирования

му можно ожидать, что в высокотемпературной области заметная ионизация водорода будет достигаться в молекулярной фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 95-02-06381a) и INTAS-94-1105.

1. H.K.Mao, R.J.Hemley, and M.Hanfand, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 484 (1990).
2. H.K.Mao and R.J.Hemley, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 671 (1994).
3. Ф.В.Григорьев, С.Б.Корнер, О.Л.Михайлова и др., *Письма в ЖЭТФ* **16**, 286 (1972).
4. W.J.Nellis, A.C.Mitchell, P.C.McCaudless et al., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2937 (1992).
5. S.T.Weir, A.C.Mitchell, and W.J.Nellis, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1860 (1996).
6. D.Saumon and G.Chabrier, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2397 (1989).
7. A.Garcia, T.W.Barbie III, M.Cohen et al., *Europhys. Lett.* **13**, 355 (1990).
8. H.Chacham and S.G.Louie, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 64 (1991).
9. D.Saumon and G.Chabrier, *Phys. Rev.* **46A**, 2084 (1992).
10. G.Page and O.Ludwig, *J. Chem. Phys.* **56**, 5626 (1972).