МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ПЕРВОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Кощеев В.П.[1,*], Штанов Ю.Н.[2,]**
[1] *НИУ МАИ, филиал "Стрела", г. Жуковский, koshcheev1@yandex.ru*
[2] *Тюменский индустриальный университет, филиал ТИУ в г. Сургуте, г. Сургут*
[*] *e-mail: koshcheev1@yandex.ru, **e-mail: yuran1987@mail.ru*

В первом порядке теории возмущений вычислена поправка к электронным термам двухатомной молекулы с учетом принципа Паули.

Ключевые слова: потенциальная энергия взаимодействия, принцип Паули, приближение Мольер, приближение Хартри-Фока.

ВВЕДЕНИЕ

Новый подход к вычислению потенциальной энергии взаимодействия двух атомов [1, 2] удовлетворительно описывает результаты эксперимента для атомов благородных газов, если атомный форм–фактор изолированного атома выбран приближении Мольер. В настоящей публикации будут построены электронные термы двухатомной молекулы фтористого водорода в первом порядке теории возмущений для основного состояния.

МОДЕЛЬ

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера

$$H\psi = E\psi . \qquad (1)$$

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

$$H = H^0 + U; \qquad (2)$$

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{j_1=1}^{Z_1}\sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_1=1}^{Z_1} \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2|} - \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|},$$

где U – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов; $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ – координаты первого и второго атомного ядра; $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1}$ и $\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_{2j_2}$ – координаты j_1-го и j_2-го электронов первого и второго атома, соответственно.

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений

$$\psi = \psi^0 + \psi^1 + \ldots$$

$$E = E^0 + E^1 + \ldots$$

Электронные термы двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений

$$E^1(r) = \left\langle \psi^0 \middle| U \middle| \psi^0 \right\rangle, \qquad (3)$$

где $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; угловые скобки $\langle \ldots \rangle$ были введены Дираком [3].

Гамильтониан представим H^0 в виде

$$H^0 = H_1^0 + H_2^0,$$

где H_i^0 – гамильтониан *i*-го атома; *i*=1,2.

Решение уравнения Шредингера

$$H^0\psi^0 = E^0\psi^0,$$

будем искать в виде

$$\psi^0 = \psi_1^0\psi_2^0,$$

$$E^0 = E_1^0 + E_2^0,$$

где уравнение Шредингера для i-го изолированного атома имеет вид

$$H_i^0\psi_i^0 = E_i^0\psi_i^0, \qquad (4)$$

где $\psi_i^0 = \psi_i^0\left(\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \ldots, \mathbf{r}_{iZ_i}\right)$.

Известно [4], что с помощью вариационного принципа из стационарного уравнения Шредингера (4) можно построить уравнение Хартри-Фока, если волновые функции атомных электронов записать в виде детерминанта Слэтера. Водородоподобные волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированного атома, представлены в [5]

$$\psi_i^0 = \vartheta_{i1}(\mathbf{r}_{i1})\vartheta_{i2}(\mathbf{r}_{i2})\ldots\vartheta_{iZ_i}\left(\mathbf{r}_{iZ_i}\right), \qquad (5)$$

где $\vartheta_{ij} = \vartheta_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ – водородоподобные волновые функции, которые образуют ортонормированную систему.

С помощью формул (2) и (5) вычислим (3) следуя [1]

$$E^1(r) = \int E^1(k)\exp(i\mathbf{kr})\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}; \qquad (6)$$

$$E^1(k) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2}\left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1}\right]\left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2}\right].$$

Формула (6) не учитывает действие принципа Паули между электронами первого и второго атомов. В [1] по аналогии с (см., например, [6]), было предложено учитывать принцип Паули с помощью сомножителя

$$P(k) = \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1}\right]^m \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2}\right]^n, \qquad (7)$$

где $m, n = 0,1$.

Если $m = 1$ и $n = 1$, то принцип Паули учитывается для первого и второго атома. Если $m = 1$ и $n = 0$, то принцип Паули учитывается для первого атома и не учитывается для второго атома. Если $m = n = 0$, то принцип Паули не учитывается. Величина $F_i(k)/Z_i$ – является Фурье-компонентой плоскости распределения атомных электронов, которая нормирована на единицу. В результате получим выражение для электронного терма (потенциальной энергии взаимодействия двух атомов $U_{2+m+n}(\mathrm{r}) = E_p^1(\mathrm{r}) + \ldots$) с учетом принципа Паули в виде

$$E_p^1(r) = \int E^1(k)P(k)\exp(i\mathbf{kr})\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \qquad (8)$$

Условие применимости поправки в первом порядке теории возмущений к энергии системы в невозмущенном состоянии имеет вид

$$\left|E_p^1(r)\right| \ll \left|E^0\right|,$$

где $E^0 = E_1^0 + E_2^0$; энергии E_i^0, также, представлены в [5] вместе с водородоподобными волновыми функциями, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированного атома.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было выполнено моделирование потенциальной энергии взаимодействия двух атомов, когда форм – фактор первого атома был выбран в приближении Мольер или в приближении водородоподобных волновых функций, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированного атома.

$$U_{2+m+n}(r) \approx \int \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2}\left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1}\right]^m \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2}\right]^n \exp(i\mathbf{kr})\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}; \qquad (9)$$

$$F_1^M(k) = Z_1\sum_{i=1}^{3}\frac{\alpha_i(\beta_i/a_1)^2}{k^2 + (\beta_i/a_1)^2}, \qquad (10)$$

где α_i, β_i – коэффициенты приближения Мольер [7]; $a_1 \approx 0.88534 a_0 Z_1^{-1/3}$; $a_0 = 0.529$ Å;

$$F_1^{H-F}(k) = \int n(\mathbf{r})\cdot\exp(-i\mathbf{kr})d^3\mathbf{r}, \qquad (11)$$

где $n(\mathbf{r}) = 2|\psi_{1S}(\mathbf{r})|^2 + 2|\psi_{2S}(\mathbf{r})|^2 + 5|\psi_{2p}(\mathbf{r})|^2$ – электронная плотность в приближении водородоподобных волновых функций, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированного атома фтора [5].

Атомный форм-фактор $F_2(k)$ вычислялся с помощью волновой функции атома водорода в $1s$ - состоянии

$$F_2(k) = \frac{16}{\left(4 + a_2^2 k^2\right)^2}, \qquad (12)$$

где $a_2 = a_0/Z_2 \approx 0.529$ Å – длина экранирования атома водорода.

Численные расчеты выполнены с использованием программы [8]. На рис.1 представлен график форм-фактора $F_1(k)$ для атома фтора в приближении Мольер (10) и в приближении водородоподобных волновых функций, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированного атома (11). На рис.2 представлены графики потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекуле фтористого водорода в приближении Мольер (пунктирная линия) и приближении Хартри-Фока (сплошная линия). Видно, что дальний потенциальный минимум рис. 2в, который соответствует области действия сил Ван-дер-Вальса, в $10^3 \div 10^5$ степени раз менее глубок, чем ближний потенциальный минимум рис. 2а. Результаты расчета, которые представлены на рис.3, достаточно сильно зависят как от вида атомного форм-фактора, так и от способа учета принципа Паули. Планируется учесть влияние квантовых флуктуаций местоположения атомных ядер на потенциальную энергию взаимодействия атомов в гармоническом приближении методом итераций.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-07-00236 а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кощеев В.П., Штанов Ю.Н.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 13. С. 28. DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133
2. *Кощеев В.П., Штанов Ю.Н.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. №8. С.97-101. DOI: 10.31857/S1028096020080105

3. *Дирак П.А.М.* Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 479 с.
4. *Фок В.А.* Начала квантовой механики. М.: ЛКИ, 2007. 374 с.
5. *Clementi E., Roetti C.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. P. 177-478.
6. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Физматлит. 2007, 536 с.
7. *Molière G.* // Zeitschrift Naturforsch. T l. A. 1947. V. 2. P. 133.
8. *Штанов Ю.Н., Кощеев В.П.* // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020617054. М.: Роспатент, 2020.
9. *Fan Q. et al.* // The European Physical Journal D. 2014. V. 68. №. 1. P. 5. DOI: 10.1140/epjd/e2013-40437-2

NUMERICAL SIMULATION OF ELECTRONIC THERMES OF TWO-ATOMIC MOLECULES IN THE FIRST ORDER OF PERTURBATION THEORY

V. P. Koshcheev[1,#], Yu. N. Shtanov[2]
[1] *Moscow Aviation Institute (National Research University), Strela Branch, Moscow oblast, Zhukovskii, 140180 Russia*
[2] *Tumen Industrial University, Surgut Branch, Surgut, 628404 Russia*
[#] *e-mail: koshcheev1@yandex.ru*

In the first order of perturbation theory, the correction to the electronic terms of a diatomic molecule is calculated taking into account the Pauli principle.

Keywords: potential interaction energy, the Pauli principle, Molière approximation.

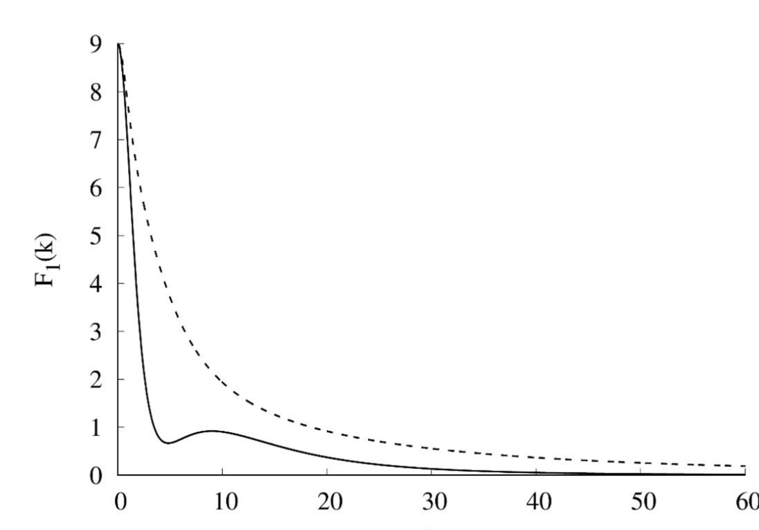

Рис. 1. График форм-фактора $F_1(k)$ для атома фтора, вычисленного в приближении Мольер (пунктирная линия) и приближении Хартри-Фока [5] (сплошная линия).

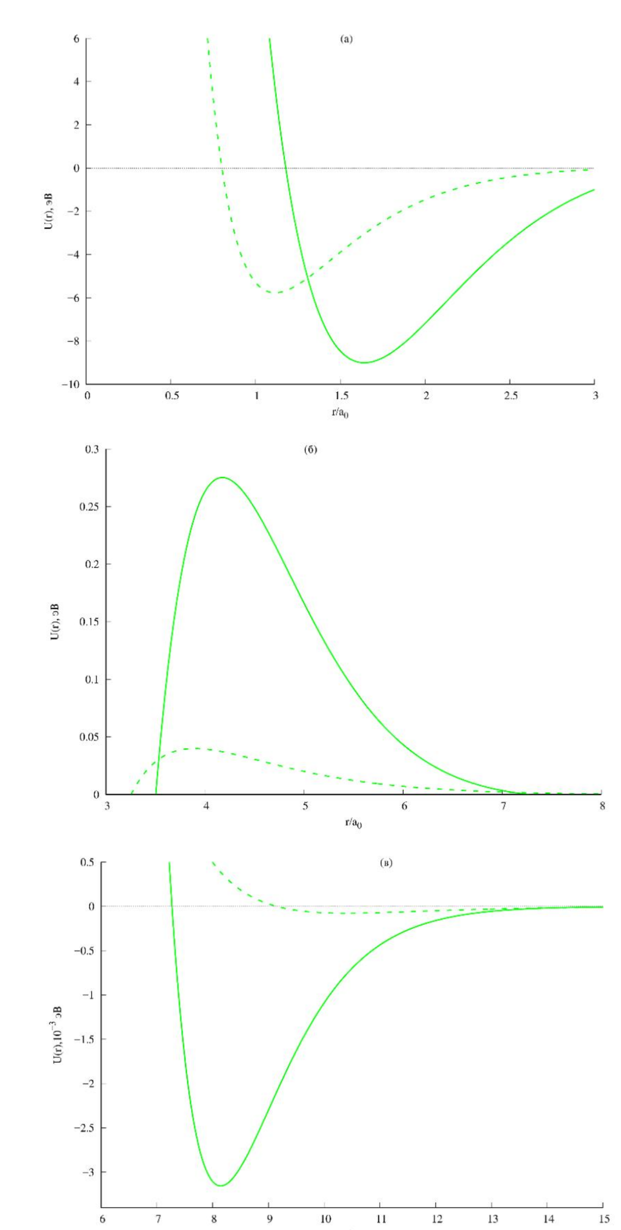

Рис. 2. Потенциальная энергия взаимодействия $U_4(\mathrm{r})$ атомов в молекуле фтористого водорода, если $F_1(k)$ вычислялся в приближении Мольер (пунктирная линия) и в приближении Хартри-Фока (сплошная линия) в различных масштабах: а) $r/a_0 \in [0;3]$, б) $r/a_0 \in [3;8]$, в) $r/a_0 \in [6;15]$.

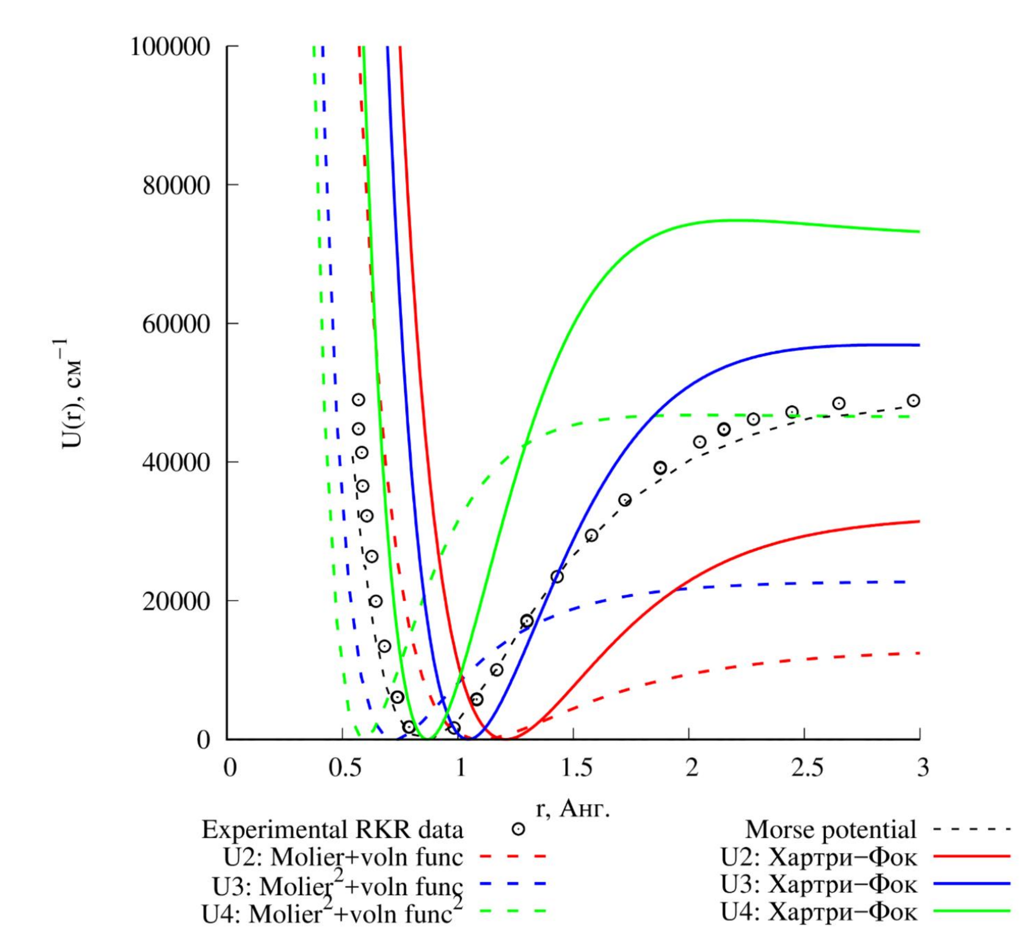

Рис. 3. Потенциальная энергия взаимодействия вычислена в приближении Мольер (пунктирная линия) и Хартри-Фока (сплошная линия), в сравнении с результатом эксперимента, который представлен в [9] (кружки), и потенциалом Морзе [9] (пунктирная линия) для молекулы фтористого водорода.