

УДК 539.1.076

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

© 2022 г. В. П. Кошчев^а, *, Ю. Н. Штанов^б, **

^аНИИУ МАИ, филиал “Стрела”, Жуковский, Московская область, 140180 Россия

^бТюменский индустриальный университет, филиал ТИУ в г. Сургуте, Сургут, 628404 Россия

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

**e-mail: yuran1987@mail.ru

Поступила в редакцию 08.02.2020 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 25.05.2021 г.

В первом порядке теории возмущений вычислена поправка к электронным термам (потенциальной энергии взаимодействия между атомами) в двухатомной молекуле с учетом принципа Паули. Рассмотрено условие применимости поправки в первом порядке теории возмущений к энергии системы в невозмущенном состоянии. Вычислены электронные термы для двухатомной молекулы (димера) HF и HNe в первом порядке теории возмущений. Для двухатомной молекулы HF наблюдается удовлетворительное согласие с результатами эксперимента.

Ключевые слова: потенциальная энергия взаимодействия, принцип Паули, приближение Мольера.

DOI: 10.31857/S1028096022020066

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 в приближении Мольера.

В настоящей публикации будут построены электронные термы для двухатомной молекулы (димера) HF и в первом порядке теории возмущений.

МОДЕЛЬ

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера:

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

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

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

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

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

и j_2 электронов первого и второго атома, соответственно.

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

$$\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots, \quad E = E^0 + E^1 + \dots$$

Электронные термы двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений:

$$E^1(\mathbf{r}) = \langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle, \quad (3)$$

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

Гамильтониан представим H^0 как

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

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

Решение уравнения Шредингера

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

будем искать с помощью следующих уравнений:

$$\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0, \quad E^0 = E_1^0 + E_2^0,$$

где уравнение Шредингера для i -го изолированного атома имеет вид:

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

здесь $\psi_i^0 = \psi_i^0(\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{iZ_i})$.

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]:

$$\psi_i^0 = \theta_{i1}(\mathbf{r}_{i1})\theta_{i2}(\mathbf{r}_{i2})\dots\theta_{iZ_i}(\mathbf{r}_{iZ_i}), \quad (5)$$

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

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

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

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

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

$$P(k) = \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right] \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right]. \quad (7)$$

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 $U(r) = E_p^1(r) + \dots$) с учетом принципа Паули в следующем виде:

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

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

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

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 Мольера:

$$U(r) \approx \int \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right]^2 \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right]^2 \times \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (9)$$

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

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

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

$$F_2(k) = \frac{16}{(4 + a_2^2 k^2)^2}, \quad (11)$$

где $a_2 = a_0/Z_2 \approx 0.529 \text{ \AA}$ – длина экранирования атома водорода.

Выражения (9) вычислим с помощью формул (10) и (11):

$$U(r) \approx \frac{18e^2}{r} \left[\exp\left(-\frac{14.0968r}{a_0}\right) \left(0.0973 - 0.0352 \frac{r}{a_0}\right) + \exp\left(-\frac{2.8194r}{a_0}\right) \left(-0.03236 - 0.0001451 \frac{r}{a_0}\right) + \exp\left(-\frac{0.7048r}{a_0}\right) \left(0.0182 - 0.00199 \frac{r}{a_0}\right) + \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) \left(0.416838 - 0.62409 \frac{r}{a_0} + 0.0846 \frac{r^2}{a_0^2} - 0.002121 \frac{r^3}{a_0^3}\right) \right]. \quad (12)$$

Численные расчеты выполнены с использованием программы [8]. На рис. 1 представлены графики потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекулах HF и HNe. Так как атомный форм-фактор для атомов фтора и неона был выбран в приближении Мольера, то результаты расчета потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекулах HF и HNe незначительно отличаются друг от друга. Видно, что дальний потенциальный минимум (рис. 1в), который соответствует области действия сил Ван-дер-Ваальса, в 10^4 – 10^5 раз менее глубок, чем ближний потенциальный минимум (рис. 1а). На рис. 2 можно ви-

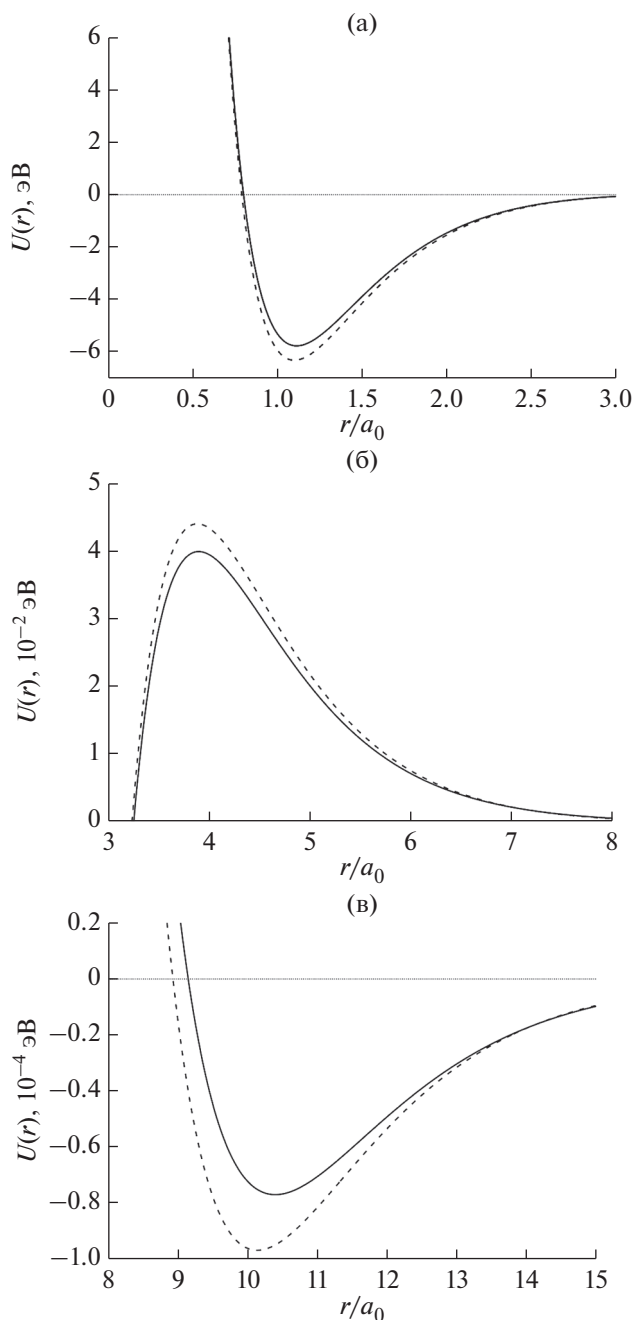


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия атомов в молекулах HF (сплошная линия) и HNe (пунктирная линия) в различных масштабах: а – $r/a_0 \in [0; 3]$, б – $r/a_0 \in [3; 8]$, в – $r/a_0 \in [8; 15]$.

деть удовлетворительное согласие графика потенциальной энергии взаимодействия атомов в молекуле HF в сравнении с данными эксперимента, которые представлены в [9]. В работе [2] было продемонстрировано удовлетворительное согласие с экспериментом графика потенциальной энергии взаимодействия двух атомов неона в

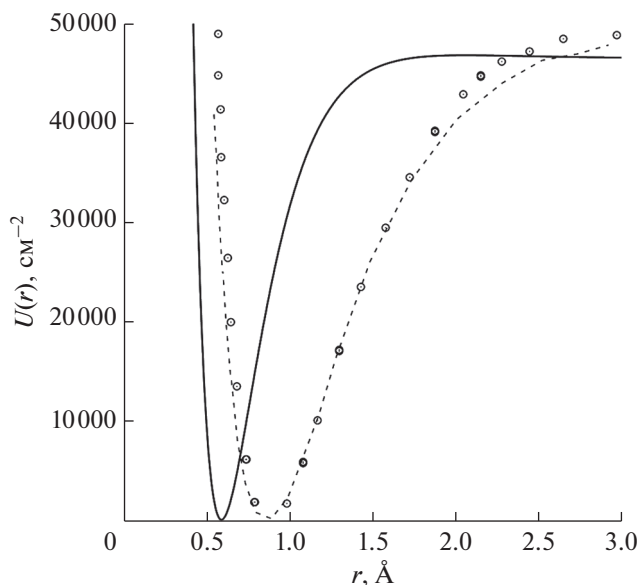


Рис. 2. Потенциальная энергия взаимодействия $U(r)$, которая вычислена по формуле (12) (сплошная линия), в сравнении с результатом эксперимента, представленном в работе [9] (кружки), и потенциалом Морзе [9] (пунктирная линия) для молекулы HF.

области действия сил Ван-дер-Ваальса. Форм-факторы атомов неона в [2] были взяты в приближении Мольер. Согласие результатов расчета с экспериментом можно улучшить, если форм-факторы атомов фтора и неона построить с помощью водородоподобных волновых функций [5], которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома. Видно, что для образования молекулы HNe при сближении атомов водорода и неона требуется преодолеть потенциальный барьер высотой порядка 0.04 электронвольта (как это видно на рис. 1б). При низких температурах возможно образование димеров HF и HNe в области действия сил Ван-дер-Ваальса. Глубина потенциальной ямы составляет 10^{-4} – 10^{-5} электронвольта, а расстояние между атомами порядка 5–6 Å (как это видно на рис. 1в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс взаимодействия атомов на близких и далеких расстояниях подробно обсуждался в [10]. Было отмечено, что на далеких расстояниях между атомами действуют слабые силы ван-дер-ваальсовского притяжения, а на близких расстояниях атомы образуют устойчивые соединения. Тем не менее, в [10] не обсуждался вопрос о наличии потенциального барьера между этими двумя потенциальными ямами, который появляется в нашем подходе. Сравнение результатов расчета для димеров благородных газов в [2] показало

удовлетворительное согласие с экспериментом на больших расстояниях между атомами, а в настоящей работе было продемонстрировано удовлетворительное согласие с экспериментом на близких расстояниях между атомами водорода и фтора. Согласие результатов расчета с экспериментом может быть улучшено как с помощью вычисления следующих членов разложения в ряд теории возмущений, так и с помощью вычисления атомного форм-фактора с водородоподобными волновыми функциями [5], которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кощев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 13. С. 28. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133>
2. Кощев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 8. С. 97. <https://doi.org/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.
6. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2007. 536 с.
7. Molière G. // Zeitschrift Naturforsch. T 1. A. 1947. V. 2. P. 133.
8. А.с. 2020617054 (РФ). Программа для моделирования потенциальной энергии взаимодействия атомов с водородоподобными волновыми функциями. / Штанов Ю.Н., Кощев В.П. // Б.И. 2020. С. 1.
9. Fan Q. et al. // The European Physical Journal D. 2014. V. 68. № 1. P. 5. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2013-40437-2>
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматлит, 1974. 752 с.

Simulation Electronic Thermes of Two Atoms Molecules

V. P. Koshcheev^{1, *} and Yu. N. Shtanov²

¹Moscow Aviation Institute (National Research University), Strela Branch, Moscow oblast, Zhukovskii, 140180 Russia

²Tumen Industrial University, Surgut Branch, Surgut, 628404 Russia

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

In the first order of perturbation theory, the correction to electronic terms (potential energy of interaction between atoms) in a diatomic molecule is calculated taking into account the Pauli principle. The condition for the applicability of the correction in the first order of the perturbation theory to the energy of the system in the unperturbed state is considered. The electronic terms for the two-atomic molecule (dimer) HF and HNe are calculated in the first order of the perturbation theory. Satisfactory agreement with the experimental results is observed for a diatomic molecule.

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