

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ТЕРМОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ОТ ВИДА АТОМНОГО ФОРМ-ФАКТОРА

Кошечев В.П.^{1,*}, Штанов Ю.Н.^{2,**}

¹НИУ МАИ, филиал "Стрела", г. Жуковский, koshcheev1@yandex.ru
²Тюменский 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 Мольера, 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 Мольера. 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

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

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

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

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

где U – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов; \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – координаты первого и второго атомного ядра; $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{j_1}$ 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

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

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

1

Электронные термы двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений

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

где $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; угловые скобки $\langle \dots \rangle$ 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

$$H_i^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0,$$

будем искать в виде

$$\psi_i^0 = \psi_{i1}^0 \psi_{i2}^0,$$

$$E_i^0 = E_{i1}^0 + E_{i2}^0,$$

где уравнение Шредингера для i -го изолированного атома имеет вид

$$H_i^0 \psi_{ij}^0 = E_{ij}^0 \psi_{ij}^0, \quad (4)$$

где $\psi_{ij}^0 = \psi_{ij}^0(\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \dots, \mathbf{r}_{iz})$.

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]

$$\psi_{ij}^0 = \mathcal{G}_{i1}(\mathbf{r}_{i1}) \mathcal{G}_{i2}(\mathbf{r}_{i2}) \dots \mathcal{G}_{iz}(\mathbf{r}_{iz}), \quad (5)$$

где $\mathcal{G}_y = \mathcal{G}_y(\mathbf{r}_y)$ – водородоподобные волновые функции, которые образуют ортонормированную систему.

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

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

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

2

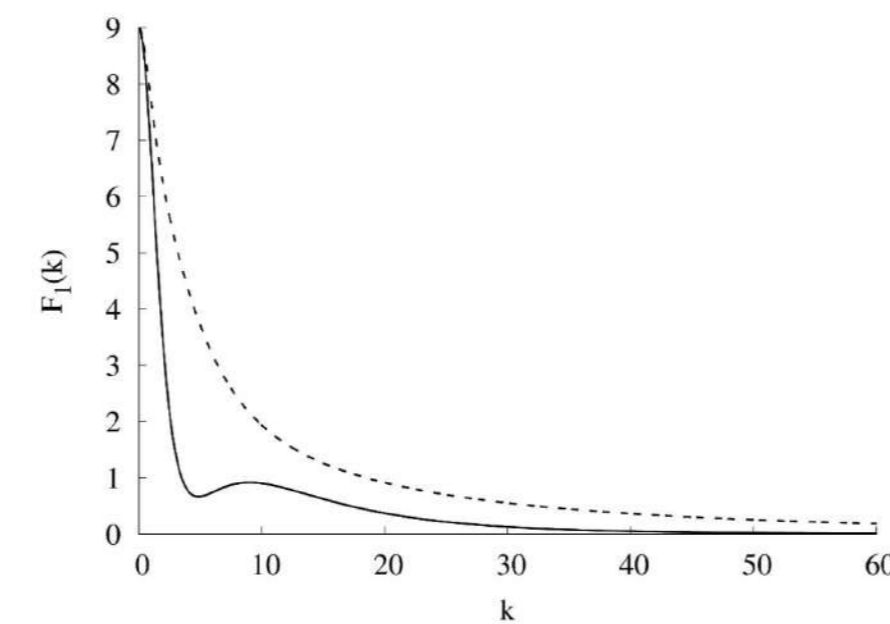


Рис. 1. График форм-фактора $F_1(k)$ для атома фтора, вычисленного в приближении Мольера (пунктирная линия) и приближении Хартри-Фока [5] (сплошная линия).

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

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

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 $U_{2+m+n}(r) = E^1(r) + \dots$) с учетом принципа Паули в 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 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 или в приближении водородоподобных волновых функций, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированного атома.

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

$$F_i^M(k) = Z_i \sum_{l=1}^3 \frac{\alpha_l (\beta_l/a_i)^2}{k^2 + (\beta_l/a_i)^2}, \quad (10)$$

3

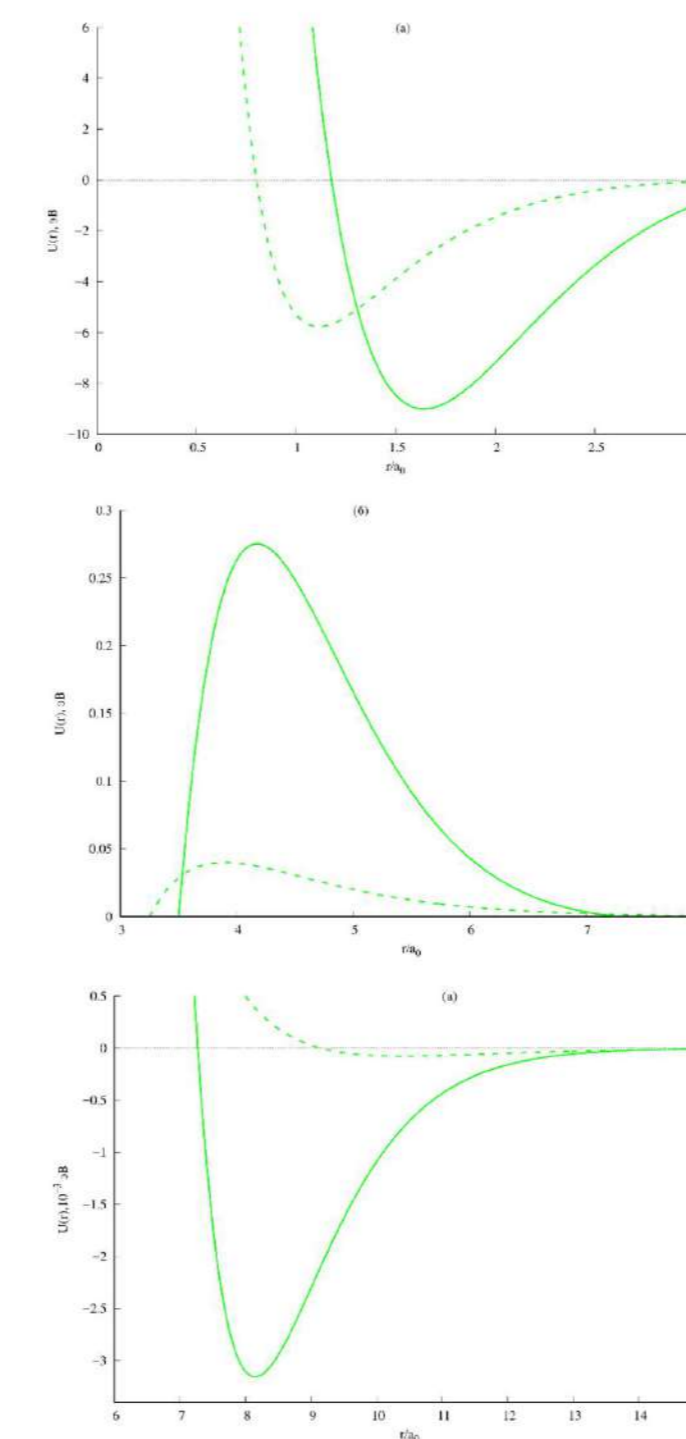


Рис. 2. Потенциальная энергия взаимодействия $U_i(r)$ атомов в молекуле фтористого водорода, если $F_1(k)$ вычислялся в приближении Мольера (пунктирная линия) и в приближении Хартри-Фока (сплошная линия) в различных масштабах: а) $r/a_0 \in [0;3]$, б) $r/a_0 \in [3;8]$, в) $r/a_0 \in [6;15]$.

где α_l, β_l – коэффициенты приближения Мольера [7]; $\alpha_1 \approx 0.88534 a_0 Z_1^{-1/3}$; $\alpha_0 = 0.529 \text{ \AA}$;

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

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

$$F_2(k) = \frac{16}{(4 + a_0^2 k^2)^2}, \quad (12)$$

где $a_0 = a_0/Z_2 \approx 0.529 \text{ \AA}$ – 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 Мольера (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 Мольера (пунктирная линия) и приближении Хартри-Фока (сплошная линия). Видно, что дальний потенциальный минимум рис. 2в, который соответствует области действия сил Ван-дер-Ваальса, 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. Кошечев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 13. С. 28. DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133
2. Кошечев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. №8. С.97-101. DOI: 10.31857/S1028096020080105

4

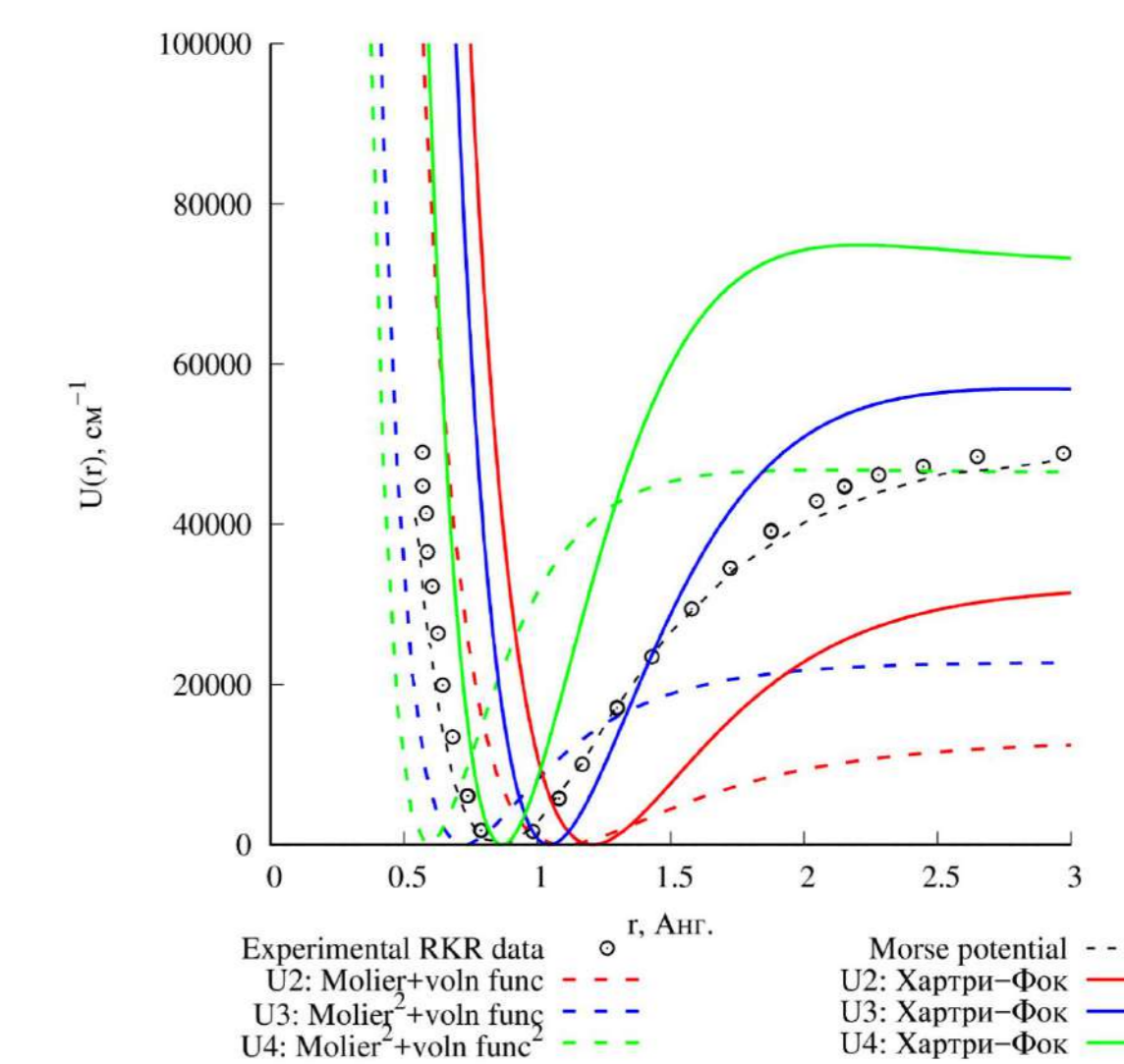


Рис. 3. Потенциальная энергия взаимодействия вычислена в приближении Мольера (пунктирная линия) и Хартри-Фока (сплошная линия), в сравнении с результатом эксперимента, который представлен в [9] (кружки), и потенциалом Морзе [9] (пунктирная линия) для молекулы фтористого водорода.