

01.1

## Новый подход к вычислению полной энергии двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений

© В.П. Кошчев<sup>1</sup>, Ю.Н. Штанов<sup>2</sup><sup>1</sup> Филиал „Стрела“ Московского авиационного института (Национального исследовательского университета), Жуковский, Московская обл., Россия<sup>2</sup> Филиал Тюменского индустриального университета в г. Сургут, Сургут, Россия

E-mail: koshcheev1@yandex.ru, yuran1987@mail.ru

Поступило в Редакцию 28 января 2022 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2022 г.

Принято к публикации 31 марта 2022 г.

В первом порядке теории возмущений вычислена полная энергия двухатомной молекулы в основном состоянии с учетом принципа Паули и плазменных колебаний атомных электронов. Фурье-компонента потенциальной энергии взаимодействия атома с атомом имеет вид многочлена четвертой степени от атомного формфактора. Численный расчет выполнен для атомного формфактора в приближении волновых функций, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома. Показано, что учет плазменных колебаний атомных электронов приводит к самосогласованной системе уравнений, численное решение которой позволяет определить упругую постоянную, т.е. значение второй производной в минимуме потенциальной энергии молекулы. Вычислена полная энергия для молекул азота и фтора.

**Ключевые слова:** потенциальная энергия взаимодействия, принцип Паули, волновые функции, уравнение Хартри–Фока, плазменные колебания.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.10.52553.19148

Новый подход к вычислению потенциальной энергии двухатомных молекул [1] удовлетворительно описывает результаты эксперимента для атомов благородных газов, если атомный формфактор изолированного атома выбран в приближении Мольер [2]. В настоящей работе построена полная энергия двухатомной молекулы азота и фтора в первом порядке теории возмущений для основного состояния с учетом принципа Паули и плазменных колебаний атомных электронов.

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера

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

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

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

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_1=1}^{Z_1} \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2|} - \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|}, \quad (3)$$

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 электронов  $j_1$  и  $j_2$  первого и второго атома соответственно,  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} + \delta\mathbf{r}$ ; плазменные колебания атомных электронов описываются вектором  $\delta\mathbf{r}$ .

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений  $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots$  и  $E = E^0 + E^1 + \dots$ . Потенциальную энергию (электронные термы) двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений

$$E^1 = \langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle, \quad (4)$$

где угловые скобки  $\langle \dots \rangle$  были введены Дираком [3].

Гамильтониан  $H^0$  представим 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  $\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$  и  $E^0 = E_1^0 + E_2^0$ , где уравнение Шредингера для  $i$ -го изолированного атома имеет вид

$$H_i^0 \psi_i^0 = E_i^0 \psi_i^0. \quad (5)$$

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 (5) можно построить уравнение Хартри–Фока, если волновые функции атомных электронов записать в виде детерминанта Слэтера. Волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома, представлены в [5]. Флуктуации потенциальной энергии взаимодействия (3) вызываются квантовыми флуктуациями, которые испытывают атомные электроны. Известно [6], что при доказательстве правила равномерного распределения потерь энергии каналированных частиц необходимо учитывать как ядерные, так и электронные коллективные колебания. Поскольку средний квадрат

амплитуды ядерных колебаний много меньше среднего квадрата амплитуды электронных колебаний в одной и той же потенциальной яме, при усреднении потенциальной энергии взаимодействия двух атомов учитывались только плазменные колебания атомных электронов. Усреднение по квантовым флуктуациям местоположения атомных электронов будем осуществлять с помощью метода [7], который Бете использовал для вычисления атомного формфактора, а усреднение по плазменным колебаниям атомных электронов выполним по квадрату модуля волновой функции гармонического осциллятора в основном состоянии. Соответствующие средние будем обозначать

$$\langle \psi_1^0 | U | \psi_1^0 \rangle = \langle \dots \rangle_{e1}, \quad \langle \psi_2^0 | U | \psi_2^0 \rangle = \langle \dots \rangle_{e2},$$

и

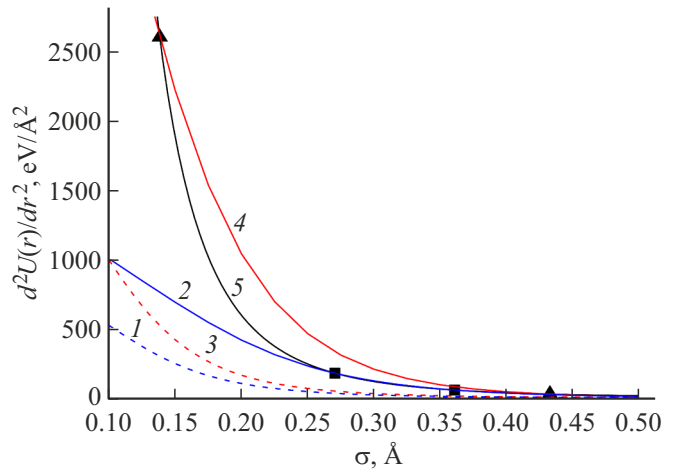
$$\langle \psi^0 | U | \psi^0 \rangle_{pl} = \langle \dots \rangle_{pl}.$$

Разложим потенциальную энергию взаимодействия (3) в интеграл Фурье

$$U = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left( \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) + \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) - \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right). \quad (6)$$

Усредним (2) по квадрату модуля волновой функции электронов первого атома

$$\begin{aligned} \langle U \rangle_{e1} &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left( \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) + \frac{4\pi e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e1} - \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{e1} - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right), \\ &\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e1} \\ &= F_1(k) \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})), \\ &\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{e1} = F_1(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)), \end{aligned} \quad (7)$$



**Рис. 1.** Вторая производная от потенциальной энергии  $U(r)$  в точке возможного экстремума  $r_{\min}$  при различных значениях  $\sigma$  для молекул азота (1, 2) и фтора (3, 4). 1, 3 — приближение Мольера, 2, 4 — приближение Хартри–Фока. 5 — гипербола  $U''(r_{\min}) = \hbar^2/8m_e\sigma^4$ . Символами обозначены точки пересечения с гиперболой для фтора (треугольники) и азота (квадраты). Левые треугольник и квадрат — точки пересечения 1, правые — точки пересечения 2.

где  $F_1(k)$  — атомный формфактор,  $F_1(0) = Z_1$ .

Произведем усреднение  $\langle U \rangle_{e1}$  по квадрату модуля волновой функции электронов второго атома

$$\begin{aligned} \langle U \rangle_{e1,e2} &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left( \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) - \frac{4\pi e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e2} \right), \\ &\left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e2} = F_2(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)). \end{aligned} \quad (8)$$

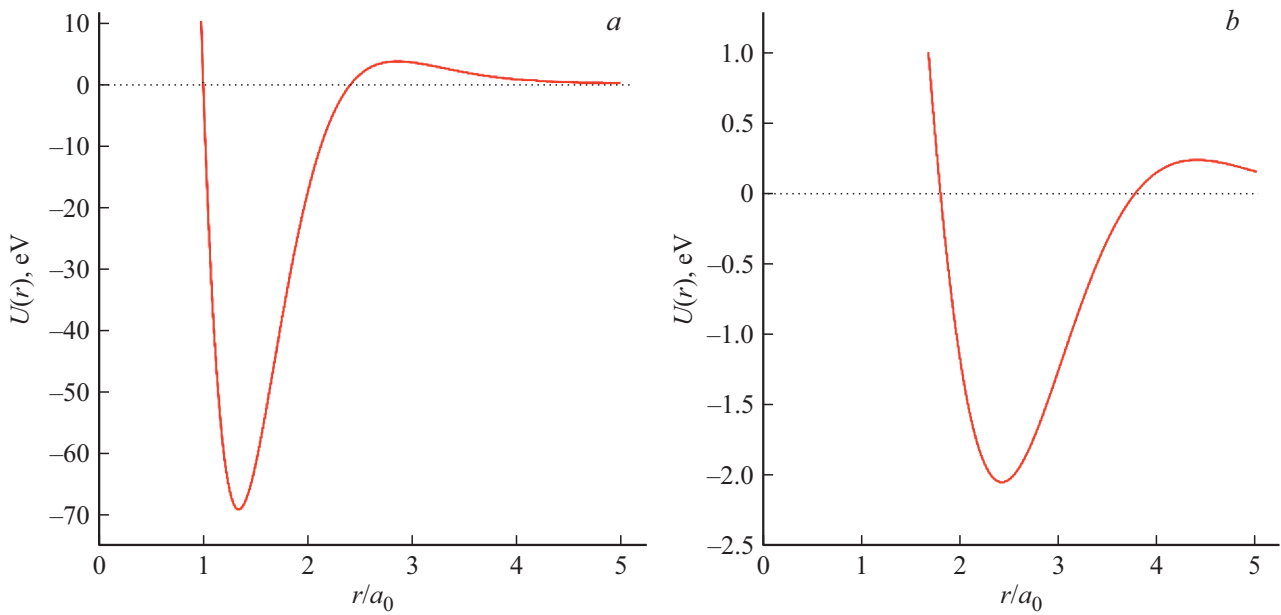
Усредним потенциальную энергию взаимодействия двух атомов по квадрату модуля волновой функции гармонического осциллятора в основном состоянии

$$\begin{aligned} \langle U(r) \rangle_{e1,e2,pl} &= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)] \\ &\times \exp[-k^2\sigma^2] \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (9)$$

где

$$U(k, \sigma) = \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)] \exp[-k^2\sigma^2]$$

— фурье-компонента потенциальной энергии взаимодействия двух атомов,  $\sigma^2 = \frac{\hbar}{4\omega m}$  — средний квадрат амплитуды плазменных колебаний атомных электронов в расчете на одну степень свободы,  $m = m_e/2$ ,  $m_e$  — масса



**Рис. 2.** Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов фтора в зависимости от расстояния между ними. Расчет выполнен для точек пересечения 1 (а) и 2 (б) (см. рис. 1 и таблицу).

Значения  $U_{rr}(r_{\min})$  и  $U(r_{\min})$  в точках пересечения для молекул азота и фтора

| Атом | Номер точки | $r_{\min}/a_0$ | $U_{rr}(r_{\min}), \text{eV}/\text{\AA}^2$ | $U(r_{\min}), \text{eV}$ |
|------|-------------|----------------|--|--------------------------|
| Азот | 1           | 2.034221       | 177.9077117                                | -9.98107                 |
|      | 2           | 2.361961       | 56.27698134                                | -4.12273                 |
| Фтор | 1           | 1.341752       | 2599.559918                                | -69.4299                 |
|      | 2           | 2.419894       | 27.17673494                                | -2.04894                 |

электрона, упругая постоянная  $\omega^2 m = U''(r_{\min})$  — значение второй производной в минимуме потенциальной энергии молекулы,  $r = |\mathbf{r}|$  — расстояние между атомами в молекуле.

Аналогично тому, как это делается в кинетической теории [8], добавим к выражению для фурье-компоненты потенциальной энергии взаимодействия двух атомов множитель  $(1-F(k)/Z)$ , с помощью которого будем учитывать принцип Паули. Величина  $F(k)/Z$  является фурье-компонентой плотности распределения атомных электронов, которая нормирована на единицу. Например, фурье-компонента плотности распределения электронов атома фтора имеет вид

$$F(k) = \int n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (10)$$

где  $n(\mathbf{r}) = 2|\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2 + 2|\psi_{2s}(\mathbf{r})|^2 + 5|\psi_{2p}(\mathbf{r})|^2$  — электронная плотность атома фтора в приближении волновых функций, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома фтора [6].

Тогда

$$U_P(k, \sigma) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1}\right]^2 \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2}\right]^2 \exp[-k^2 \sigma]. \quad (11)$$

Выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух атомов (электронного терма) с учетом принципа Паули и плазменных колебаний атомных электронов имеет вид

$$U(r) = \int U_P(k, \sigma) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (12)$$

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

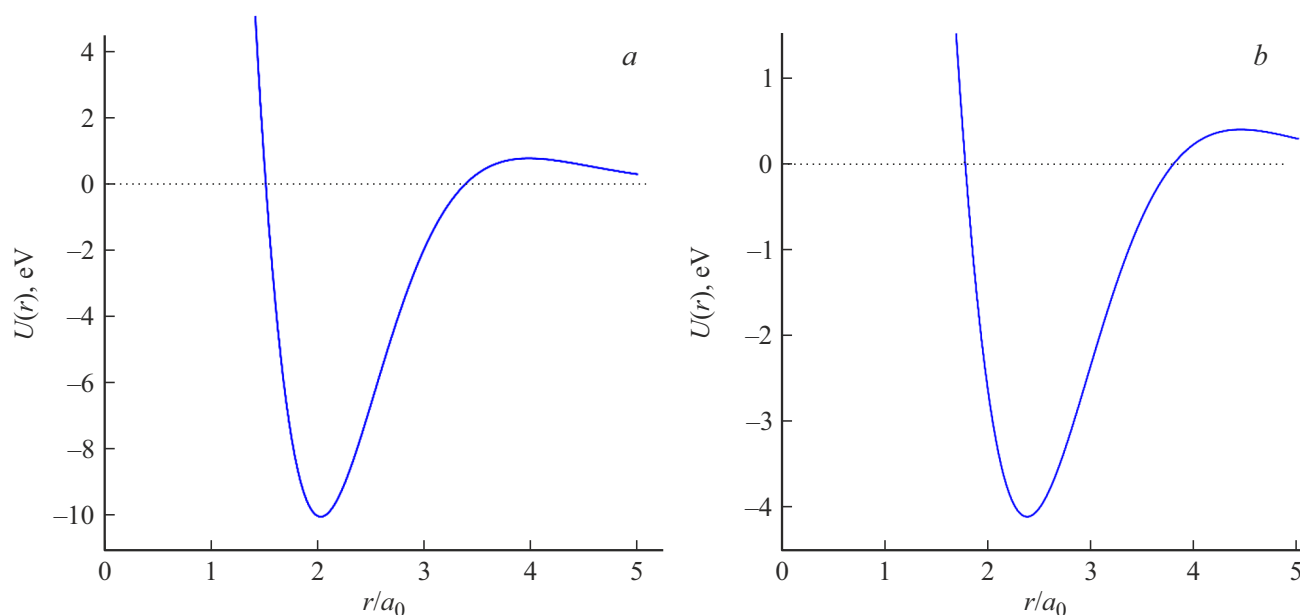
$$|U(r)| \ll |E^0|,$$

где  $E^0 = E_1^0 + E_2^0$ ; энергии  $E_i^0$  также представлены в [5] вместе с волновыми функциями, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированного атома. Видно, что учет плазменных колебаний атомных электронов приводит к самосогласованной системе уравнений

$$\begin{aligned} U'(r_{\min}) &= 0, \\ U''(r_{\min}) &= \frac{\hbar^2}{8m_e \sigma^4}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $U(r)$  зависит от  $\sigma$  согласно (12).

Численное решение системы уравнений (13) представлено на рис. 1 для молекул азота и фтора. Видно, что имеют место точки пересечения графика гиперболы  $U''(r_{\min}) = \hbar^2/8m_e \sigma^4$  с расчетными значениями



**Рис. 3.** Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов азота в зависимости от расстояния между ними. Расчет выполнен для точек пересечения 1 (а) и 2 (б) (см. рис. 1 и таблицу).

второй производной от потенциальной энергии  $U(r)$  в точке возможного экстремума  $r_{\min}$  при различных значениях  $U_{rr}(r_{\min})$  для молекул азота и фтора. Точки пересечения отсутствуют, если потенциал изолированных атомов азота и фтора выбран в приближении Мольера. Значения  $U_{rr}(r_{\min})$  в точках пересечения на рис. 1 для молекул азота и фтора представлены в таблице. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов фтора и азота в зависимости от расстояния между ними для двух точек пересечения была вычислена с помощью [9,10] и представлена на рис. 2, 3. Полную энергию двух изолированных атомов азота  $E_{N_2}^0 \approx -108.8$  а.е. и фтора  $E_{F_2}^0 \approx -198.8$  а.е. найдем с помощью [5] (1 а.е. = 1 Hartree = 27.21 eV).

Сравнить результаты вычислений полной энергии молекул азота и фтора с расчетами, которые были недавно опубликованы в [11], весьма затруднительно, так как значения полной энергии изолированных атомов азота и фтора в [11] существенно отличаются от тех, что приведены в [5]. Поскольку полная энергия изолированного атома является собственным значением энергии соответствующей собственной волновой функции, ее изменение должно сопровождаться изменением волновой функции, что приведет к изменению атомного формфактора, который определяет зависимость потенциальной энергии взаимодействия между атомами в молекуле. Тем не менее три основных спектроскопических параметра потенциала взаимодействия удовлетворительно согласуются с табличными данными [12]. Расхождение наблюдается для молекулы фтора в точке пересечения 1. Дополнительные материалы к статье размещены в [10].

### Финансирование работы

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

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] В.П. Кошечев, Ю.Н. Штанов, Письма в ЖТФ, **44** (13), 28 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133 [V.P. Koshcheev, Yu.N. Shtanov, Tech. Phys. Lett., **44**, 566 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018070088].
- [2] В.П. Кошечев, Ю.Н. Штанов, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 8, 97 (2020). DOI: 10.31857/S1028096020080105 [V.P. Koshcheev, Yu.N. Shtanov, J. Synch. Investig., **14**, 841 (2020). DOI: 10.1134/S102745102004028X].
- [3] П.А.М. Дирак, *Принципы квантовой механики* (Наука, М., 1979).
- [4] В.А. Фок, *Начала квантовой механики* (Изд-во ЛКИ, М., 2007).
- [5] E. Clementi, C. Roetti, Atom. Data Nucl. Data Tabl., **14**, 177 (1974). DOI: 10.1016/S0092-640X(74)80016-1
- [6] В.П. Кошечев, Ю.Н. Штанов, Д.А. Моргун, Изв. РАН. Сер. физ., **82** (2), 205 (2018). DOI: 10.7868/S036767651802014X [V.P. Koshcheev, Y.N. Shtanov, D.A. Morgun, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys., **82**, 179 (2018). DOI: 10.3103/S1062873818020156].
- [7] Г. Бете, *Квантовая механика* (Мир, М., 1965).
- [8] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика* (Физматлит, М., 2007).

- [9] Ю.Н. Штанов, В.П. Кощев, *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020617054* (Роспатент, М., 2020).
- [10] Ю.Н. Штанов, В.П. Кощев, Д.А. Моргун, *Библиотека программ „JINRLIB“* [Электронный ресурс]. URL: <http://www.info.jinr.ru/programs/jinrlib/tropics/index.html> (дата обращения 10.01.2022).
- [11] S. Lee, H. Zhai, S. Sharma, C.J. Umrigar, G.K.-L. Chan, *J. Chem. Theory Comput.*, **17**, 3414 (2021). DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00205
- [12] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, *Справочник по молекулярной и атомной физике* (Атомиздат, М., 1980).