

А. В. ТУЛУБ, М. Д. БАЛЬМАКОВ, С. А. ХАЛЛАФ (ОАР)

**ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ НЕЙТРАЛЬНЫМИ
АТОМАМИ ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

(Представлено академиком В. А. Фоком 2 VI 1970)

1. Рассмотрим энергию взаимодействия двух нейтральных атомов, находящихся на большом расстоянии друг от друга и помещенных во внешнее электрическое поле напряженностью \mathcal{E} *. Основное состояние каждого из атомов предполагается сферически симметричным. В этом случае физический интерес представляет энергия взаимодействия, усредненная по всевозможным ориентациям междуядерной оси относительно направления внешнего электрического поля. При этом первая поправка к энергии, полученная в приближении с точностью до членов \mathcal{E}^2 включительно, обращается в нуль. Если взаимодействие между атомами описывается диполь-дипольным потенциалом, то во втором приближении теории возмущений энергия взаимодействия может быть представлена в виде

$$\Delta E = -(c_0 + \alpha \mathcal{E}^2) / R^6, \quad (1)$$

где R — междуядерное расстояние, c_0 — значение постоянной Ван-дер-Ваальса при $\mathcal{E} = 0$.

Выражение $\alpha \mathcal{E}^2 / R^6$ в (1) можно рассматривать как индуцированную внешним полем энергию взаимодействия. Эту величину можно также связать с неаддитивными членами в выражении для поляризуемости системы взаимодействующих атомов (1).

В статье разрабатывается метод определения коэффициента α в формуле (1). Численный расчет проводится для случая двух атомов водорода. Насколько нам известно, точного значения α не приводилось в литературе и для этого простейшего случая.

Усредненная по всевозможным направлениям междуядерной оси энергия взаимодействия атомов «1» и «2» в формуле (1) может быть представлена в виде

$$\Delta E = \frac{2}{R^6} \langle \bar{\Psi}_0 | \sum_{i,j} (x_i(1) x_j(2) + y_i(1) y_j(2)) \xi + z_i(1) z_j(2) \varphi \rangle, \quad (2)$$

где ξ и φ — волновые функции первого приближения, удовлетворяющие уравнениям

$$(\bar{H}_0(1) + \bar{H}_0(2) - 2E_0) \xi = -\frac{1}{R^3} \sum_{i,j} (x_i(1) x_j(2) + y_i(1) y_j(2)) \bar{\Psi}_0, \quad (3)$$

$$(\bar{H}_0(1) + \bar{H}_0(2) - 2E_0) \varphi = -\frac{1}{R^3} \sum_{i,j} (z_i(1) z_j(2)) \bar{\Psi}_0,$$

где $\bar{\Psi}_0 = \bar{\Psi}_0(1) \bar{\Psi}_0(2)$; $\bar{\Psi}_0(\mu)$ ($\mu = 1, 2$) — собственные функции с собственным значением E_0 операторов энергии $\bar{H}_0(1)$ и $\bar{H}_0(2)$ первого и второго атомов соответственно во внешнем электрическом поле. Суммирование по i и j в (2) и (3) производится по всем электронам каждого из атомов.

* В данной работе эффекты запаздывания не учитываются.

Операторы $\bar{H}_0(1)$, $\bar{H}_0(2)$ и функции $\bar{\psi}_0(1)$, $\bar{\psi}_0(2)$ и E_0 зависят от \mathcal{E} . Для определения величины α в (1) решение уравнения (3) необходимо произвести лишь с точностью до членов \mathcal{E}^2 включительно.

2. Произведем расчет коэффициентов α для случая двух атомов водорода в основном состоянии. Волновую функцию атома водорода во внешнем поле $\psi_0(\mathbf{r})$ представим в виде

$$\bar{\psi}_0(\mathbf{r}) = \psi_0^{(0)}(r) \{1 + \mathcal{E} \cos \theta w(r) + \mathcal{E}^2 [u(r) + P_2(\cos \theta)v(r)] + \dots\}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \psi_0^{(0)}(r) &= \pi^{-1/2} \exp(-r), \\ w(r) &= -(r + r^2/2), \\ u(r) &= 1/24(r^4 + 6r^3 + 18r^2 - 186), \\ v(r) &= 1/12(r^4 + 5r^3 + 15r^2/2). \end{aligned} \quad (5)$$

Представим функции ξ и φ в виде разложения по сферическим функциям:

$$\xi = \frac{1}{R^3} \psi_0^{(0)}(r_1) \psi_0^{(0)}(r_2) \sum_{l_1 l_2} \{ \chi_{l_1 l_2}^{(1,-1)} Y_{l_1}^{(1)}(\Omega_1) Y_{l_2}^{(-1)}(\Omega_2) + \chi_{l_1 l_2}^{(-1,1)} Y_{l_1}^{(-1)}(\Omega_1) Y_{l_2}^{(1)}(\Omega_2) \}, \quad (6)$$

$$\varphi = \frac{1}{R^3} \psi_0^{(0)}(r_1) \psi_0^{(0)}(r_2) \sum_{l_1 l_2} \chi_{l_1 l_2}^{(0,0)} Y_{l_1}^{(0)}(\Omega_1) Y_{l_2}^{(0)}(\Omega_2).$$

Для искомого функций $\chi_{l_1 l_2}^{(m_1 m_2)}$ получается система зацепляющихся уравнений. Анализ последних показывает, что функции $\chi_{1,0}^{(0,0)}$, $\chi_{0,1}^{(0,0)}$, $\chi_{2,1}^{(0,0)}$, $\chi_{1,2}^{(0,0)}$, а также функции $\chi_{2,1}^{(1,-1)}$ и $\chi_{1,2}^{(1,-1)}$ пропорциональны первой степени напряженности электрического поля \mathcal{E} . Что же касается функций $\chi_{1,1}^{(0,0)}$, $\chi_{1,1}^{(1,-1)}$ и $\chi_{1,1}^{(-1,1)}$, то они могут быть представлены в виде $\chi_{1,1}^{(m_1 m_2)} = \chi_{1,1}^{(m_1 m_2)} + \mathcal{E}^2 \chi_{1,1}^{(m_1 m_2)}$.

Остальные функции $\chi_{l_1 l_2}^{(m_1 m_2)}$ дают вклады в энергию пропорционально более высоким степеням напряженности \mathcal{E} , чем искомая степень \mathcal{E}^2 , поэтому соответствующими членами можно пренебречь.

Для нахождения оптимальных параметров разложения χ в некотором классе варьируемых функций используется известный вариационный принцип для первой поправочной функции

$$2 \int \bar{\psi}_c V \psi^{(1)} dv + \int \psi^{(1)} (\bar{H}_0(1) + \bar{H}_0(2) - 2E_0) \psi^{(1)} dv = \text{extr}, \quad (7)$$

где V — потенциал диполь-дипольного взаимодействия.

Для осуществления прямого вариационного расчета важно иметь представление о классе варьируемых функций. С этой целью ниже рассматриваются решения уравнений для функций, следуя методу, предложенному ранее одним из нас ⁽²⁾.

3. Выражение для шестимерного оператора Лапласа в гиперсферических координатах имеет вид ⁽³⁾

$$\square_6 = \frac{1}{Q^5} \frac{\partial}{\partial Q} \left(Q^5 \frac{\partial}{\partial Q} \right) + \square_6^*, \quad (8)$$

где

$$\square_6^* = \frac{1}{\sin^2 \alpha \cos^2 \alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \right) + \frac{\Delta_1^*}{\cos^2 \alpha} + \frac{\Delta_2^*}{\sin^2 \alpha}, \quad (9)$$

причем Δ_1^* и Δ_2^* — операторы Лапласа на поверхности трехмерной сферы единичного радиуса. Расстояния r_1 и r_2 определяются при этом как

$r_1 = Q \cos \alpha$, $r_2 = Q \sin \alpha$, причем $0 \leq \alpha \leq \pi/2$. Собственные функции и собственные значения оператора \square_ϵ^* известны (³, ⁴). Каждую из функций можно искать в форме разложения Фока (⁵)

$$\chi_{l_1, l_2}^{(m_1, m_2)} = Q^{l_1 + l_2} \sum_{n=0}^{\infty} Q^n \sum_{k=0}^{[n/2]} (\ln Q)^k \psi_{nk} \left(\begin{matrix} l_1 & l_2 \\ m_1 & m_2 \end{matrix} \middle| \alpha \right), \quad (10)$$

где

$$[n/2] = \begin{cases} n/2 & \text{для четных } n, \\ (n-1)/2 & \text{для нечетных } n. \end{cases}$$

Для функций ω_{nk} в (10) можно получить систему зацепляющихся уравнений, из которых эти функции легко могут быть найдены в явном виде.

Если использовать разложение (10), то для нечетных n уравнение решается однозначно, для четных n решение дается с точностью до аддитивной гиперсферической функции

$$\Phi_{n, l_1, l_2}(\alpha) = N \cos^{l_1} \alpha \sin^{l_2} \alpha F(-n, l_1 + l_2 + n + 2, |l_1^2 + l_2^2| \sin^2 \alpha), \quad (11)$$

где $F(-n, a + n | b | x) = F_n(a, b, x)$ — полином Якоби.

Логарифмические члены в разложении (10) должны появиться из рассмотрения соотношения ортогональности правых частей уравнений, соответствующих гиперсферическим функциям. В рассматриваемой задаче эти члены возникают впервые в слагаемых с $n = 6$.

В прямом вариационном расчете при выборе вариационного базиса использовался вид функции χ , полученный вышеуказанным образом с помощью разложения Фока. Как известно, довольно точное значение постоянной C_0 в (1) может быть получено при использовании полиномиальных пробных функций $\chi = \sum_{m, n} C_{mn} r_1^m r_2^n$ (⁶). Мы полагаем, что приведенное значение постоянной α с тремя значащими цифрами не изменится за счет расширения базиса с включением в него логарифмических членов разложения (10).

Приводим в атомной системе единиц константу Ван-дер-Ваальса C_6 и значения соответствующего коэффициента α при различном числе вариационных параметров k для каждой вариационной функции $\chi_{l_1, l_2}^{(m_1, m_2)}$

k	1	3	7	10	15	20	24
C_6	6,00	6,48	6,498	6,499	6,499025	6,499026	6,499026
α	510	756	834	843	845	849,0	849,0

Таким образом, окончательная формула для энергии взаимодействия для двух атомов водорода в атомной системе единиц имеет вид

$$\Delta E = -(6,499026 + 849\mathcal{E}^2) / R^6. \quad (12)$$

Полная энергия системы получается при этом в виде суммы выражения (12) и энергий изолированных атомов во внешнем электрическом поле.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
28 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Jansen, P. Mazur, *Physica*, **21**, 193 (1955); B. Donald, DuPre, J. P. McTague, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2024 (1969); Tiong-Koon Lim, B. Linder, R. A. Kromhout, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3831 (1970). ² А. В. Тулуб, ДАН, **182**, 549 (1968). ³ Ф. Морс, Г. Фешбах, *Методы теоретической физики*, ИЛ, 1964. ⁴ V. A. Fock, *Zs. Phys.*, **98**, 145 (1935). ⁵ В. А. Фок, *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **18**, 161 (1954). ⁶ М. N. Adamov, M. D. Valmakov, T. K. Rebane, *Int. J. Quant. Chem.*, **3**, 13 (1969).