

В. И. ГАЙДАЕНКО

ОТТАЛКИВАТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ N₂ С АТОМОМ Ag

(Представлено академиком Г. И. Петровым 3 X 1972)

В настоящей работе предпринята попытка на основе статистической теории атома с использованием функционала Томаса — Ферми — Дирака (ТФД) с учетом и без учета корреляционной поправки рассчитать взаимодействие двухатомной молекулы с атомом. Созданная для ЭВМ БЭСМ-4 программа позволяет вычислять взаимодействие произвольной двухатомной молекулы с произвольным атомом. Для конкретных расчетов были выбраны молекула N₂ и атом Ag, так как они обладают замкнутыми электронными оболочками и их взаимодействие хорошо исследовано экспериментально. Электронные плотности молекулы и атома, вычисленные по методу самосогласованного поля, брались из работ ^(1, 2).

Если воспользоваться статистической теорией возмущений ⁽³⁾, в первом приближении которой электронная плотность системы молекулы и атома берется как суперпозиция невозмущенных плотностей атома и молекулы, то потенциал взаимодействия незаряженной двухатомной молекулы с нейтральным атомом можно записать в виде

$$V = Z_1 e \gamma_{II}(R_1) + Z_2 e \gamma_{II}(R_2) + \int \{ - \rho_I \gamma_{II} + \chi_k [(\rho_I + \rho_{II})^{5/3} - \rho_I^{5/3} - \rho_{II}^{5/3}] -$$

$$- \chi_a [(\rho_I + \rho_{II})^{4/3} - \rho_I^{4/3} - \rho_{II}^{4/3}] + [W(\rho_I + \rho_{II}) - W(\rho_I) - W(\rho_{II})] \} dv,$$

$$\chi_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e^2 a_0, \quad \chi_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e^2;$$

Z_1, Z_2 — заряды ядер молекулы; e — заряд электрона; R_1, R_2 — расстояние от соответствующих ядер молекулы до атома Ag; ρ_I, ρ_{II} — электронные плотности молекулы N₂ и атома Ag соответственно; $\gamma_{II}(r)$ — электростатический потенциал, создаваемый атомом Ag на расстоянии r от ядра. Значения $\gamma_{II}(r)$ также брались из работы ⁽²⁾.

Последний член выражения (1) представляет собой корреляционную поправку, которая дается в работе ⁽⁴⁾. Без учета этой поправки получаем функционал ТФД, с учетом — ТФДК.

Интеграл в выражении (1) вычисляли численно методом Монте-Карло с ускоренной сходимостью ⁽⁵⁾. Статистическая точность вычисления потенциала взаимодействия составляла около 1%. Время счета одного значения потенциала было около 15 мин.

В интервале энергий взаимодействия $(0,05-0,63)e^2/a_0$ результаты вычислений, проведенные с помощью функционала ТФД, аппроксимировали по методу наименьших квадратов гантельным потенциалом вида

$$V = A(e^{-\lambda R_1} + e^{-\lambda R_2}) \quad (2)$$

и потенциалами вида

$$V = A_1 e^{-\lambda_1 R} (1 + A_2 e^{\lambda_2 R} P_2(\cos \theta)), \quad (3)$$

R — расстояние между центром тяжести молекулы N₂ и атомом Ag.

Одновременно определяли вероятные ошибки в параметрах аппроксимации. В итоге получены следующие значения:

$$A = 55,2 \pm 2,2e^2/a_0, \quad \lambda = 1,836 \pm 0,01a_0^{-1}, \quad A_1 = 186,7 \pm 8,7e^2/a_0, \\ \lambda_1 = 1,855 \pm 0,01a_0^{-1}, \quad A_2 = 0,51 \pm 0,05 e^2/a_0, \quad \lambda_2 = 0,15 \pm 0,015a_0^{-1}.$$

$A_2e^{\lambda_2R}$ представляет собой важный параметр несферичности силового поля молекулы N_2 . Он практически постоянен в данном интервале энергий и равен 0,8. В области, где проведена аппроксимация, данные, полученные с помощью функционала ТФДК, на 6% ниже данных, полученных с помощью функционала ТФД. При уменьшении энергии взаимодействия роль корреляции электронов возрастает.

Полученный теоретический гантельный потенциал (2) можно сравнить с экспериментальным гантельным потенциалом, полученным в работе (6). Экспериментальные параметры $A = 40,06 e^2/a_0$, $\lambda = 1,857 a_0^{-1}$ весьма хорошо совпадают с теоретическими. Кроме того, сферически усредненный теоретический потенциал (2) или (3) сравнивался с эффективным сферически симметричным потенциалом, полученным экспериментально в работе (7). Оба эти потенциала практически совпали.

Аналогичные расчеты проведены для случая взаимодействия молекулы CO с атомом Ar. Сферически усредненный теоретический потенциал практически совпал с экспериментальным сферически симметричным потенциалом, полученным в работе (7).

В заключение автор выражает благодарность проф. Г. Ф. Теленину, Ю. Н. Беляеву, В. Б. Леонову за полезное обсуждение результатов работы.

Московский физико-технический институт
г. Долгопрудный Московской обл.

Поступило
22 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. E. Card, K. D. Sales, A. C. Wahl, J. Chem. Phys., **44**, 1973 (1966). ² T. G. Strand, R. A. Bonham, J. Chem. Phys., **40**, 1686 (1964). ³ Н. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применения, ИЛ, 1951. ⁴ R. G. Gordon, Iung Sik Kim, J. Chem. Phys., **56**, 3122 (1972). ⁵ Н. П. Бусленко, Д. И. Голенико и др., Метод статистических испытаний (метод Монте-Карло), М., 1962. ⁶ В. Б. Леонов, УФН, **107**, в. 1, 29 (1972). ⁷ И. Амдур, Дж. Иордан, В сборн. Исследования с молекулярными пучками, М., 1969.