

Определение всех возможных параметров многоатомной молекулы
по параметрам атомов с помощью теории возмущений

Салосин Е.Г.

e-mail salosinevgeniy@rambler.ru

Методом теории возмущения в комплексном пространстве определена комплексная энергия, волновая функция и параметры многоатомной молекулы. В действительном пространстве смещение радиуса не существует и данный метод не работает. Для этого требуется знание волновой функции и собственных значений энергии каждого атома. Но эта информация получена в статье [1] для любого атома. В статье [1] для проверки вычислена энергия атома гелия, которая совпала с экспериментом. Для вычисления волновой функции или параметра молекулы по параметрам атома надо видоизменить условие совместности системы уравнений, вместо собственной энергии использовать произведение собственной энергии на волновую функцию или на любой другой известный параметр атома. При этом определенное собственное значение энергии молекулы умножается на неизвестный определяемый параметр молекулы. И из условия совместности системы уравнений неизвестный параметр определяется. В случае линейной зависимости от смещения радиуса, возможно приближенное решение, являющееся обобщением решения для двухатомной молекулы.

Метод решения задачи взят из [2] §79. Пусть заданы операторы разных термов, представим их в виде $\hat{H}_0(r + \delta r_n)$. Пусть ψ_n собственные функции не возмущенного оператора одной частицы. В качестве нулевого приближения возьмем функцию $\psi = c_n \psi_n$. Тогда имеем уравнение на собственную функцию системы

$$\hat{H}_0 \psi = E \psi .$$

Тогда имеем уравнение

$$\sum_{n=1}^N c_n [E_n + \widehat{V}_n - E] \psi_n = 0, \widehat{V}_n = \widehat{H}_0(r + \delta r_n) - \widehat{H}_0(r) \approx$$

$$\approx \delta r_n \frac{\partial \widehat{H}_0(r)}{\partial r} + (\delta r_n)^2 \frac{\partial^2 \widehat{H}_0(r)}{2 \partial r^2} + \dots + (\delta r_n)^{N-1} \frac{\partial^{N-1} \widehat{H}_0(r)}{(N-1)! \partial r^{N-1}}.$$

Умножаем это уравнение на величину ψ_u^* в действительном пространстве, и на величину ψ_u в комплексном пространстве, и интегрируем по радиусу, получим

$$[E_u + V_{uu}(\delta r_u) - E] c_u + \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq u}}^N V_{un}(\delta r_n) c_n = 0, u = 1, \dots, N.$$

Условие совместимости этого уравнения

$$\begin{vmatrix} E_1 + V_{11}(\delta r_1) - E & \dots & V_{1N}(\delta r_N) \\ \dots & \dots & \dots \\ V_{N1}(\delta r_1) & \dots & E_N + V_{NN}(\delta r_N) - E \end{vmatrix} = 0.$$

Откуда получаем N собственных значений E . Имеем $N-1$ равенство $E_n = E_k$, откуда определится комплексное значение $\delta r_k, k = 1, \dots, N$. Где используется свойство смещений $\sum_{k=1}^N \delta r_k = 0$. Это равенство действительно в силу эрмитовости матрицы в действительном пространстве. Но действительные значения смещения радиуса не определяются. В комплексном пространстве смещения определяются комплексные.

В случае если поправка определяется по формуле $\delta r_n E = \delta r (E_n - \frac{E_1 + \dots + E_N}{N})$, то она удовлетворяет свойству $\sum_{n=1}^N \delta r_n = 0$. Причем комплексное значение константы δr определим из любого из условий $E_n = E_k$. И значит, определится одно собственное комплексное значение многоатомной молекулы $E = E_n$ из нелинейного уравнения.

В случае двухатомной молекулы получим значение энергии см. [1] §79

$$E = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \sqrt{(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 / 4 + |V_{12}|^2}$$

Чтобы квадратный корень равнялся нулю, должно быть выполнено условие в случае аппроксимации возмущения

$$(E_1 - E_2)^2 + 2(E_1 - E_2)(V'_{11} + V'_{22})\delta r + [4|V'_{12}|^2 + (V'_{11} + V'_{22})^2](\delta r)^2 = 0.$$

Где имеем $V_{ik} = \langle \psi_i^* | \hat{V} | \psi_k \rangle = \langle \psi_i^* | \hat{V} | \psi_k \rangle$, $\delta r_1 = -\delta r_2 = \delta r$ в действительном пространстве. При этом

$$V_{11} = V'_{11}\delta r; V_{22} = -V'_{22}\delta r; V_{12}V_{21} = V'_{12}V'_{21}(\delta r_1)^2 = V'_{12}V'_{21}(\delta r_2)^2 = V'_{12}V'_{21}(\delta r)^2.$$

Т.е. оператор возмущения эрмитов в действительном пространстве. При этом он симметричен в комплексном пространстве. Где используется линейный член аппроксимации возмущения. Откуда имеем

$$\delta r = \frac{-(V'_{11} + V'_{22}) \pm 2i|V'_{12}|}{[4|V'_{12}|^2 + (V'_{11} + V'_{22})^2]}(E_1 - E_2).$$

Где комплексная величина радиуса имеет порядок δr , равный размеру атома, r порядка размера молекулы.

Тогда энергию терма можно записать в виде

$$\begin{aligned} E_{n_1 n_2} &= \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{V'_{11} - V'_{22}}{2} \delta r \\ &= \frac{E_1 + E_2}{2} + (V'_{11} - V'_{22}) \frac{-(V'_{11} + V'_{22}) \pm 2i|V'_{12}|}{[4|V'_{12}|^2 + (V'_{11} + V'_{22})^2]}(E_1 - E_2) = \\ &= \frac{E_1 + E_2}{2} + \frac{V'_{11} - V'_{22}}{2} \frac{-(V'_{11} + V'_{22}) \pm 2i|V'_{12}|}{[4|V'_{12}|^2 + (V'_{11} + V'_{22})^2]} \frac{Z^2 m e^4}{2\hbar^2} \frac{(n_1 - n_2)(n_1 + n_2)}{n_1^2 n_2^2} = \\ &= \frac{E_1 + E_2}{2} + \hbar\omega\Delta n; \Delta n = n_1 - n_2 \\ \omega &= \frac{V'_{11} - V'_{22}}{2} \frac{-(V'_{11} + V'_{22}) \pm 2i|V'_{12}|}{[4|V'_{12}|^2 + (V'_{11} + V'_{22})^2]} \frac{Z^2 m e^4}{\hbar^3} \frac{n}{[n^2 - (\Delta n)^2]^2}, n = (n_1 + n_2)/2 \end{aligned} \quad (1)$$

Энергия атома равна среднему арифметическому значений энергии отдельной частицы плюс добавка на взаимодействие.

Энергия двухатомной молекулы зависит от спектра каждого атома, входящего в молекулу плюс поправка, равная комплексной энергии колебаний, равная $\hbar\omega\Delta n$. Реализуется комплексное значение энергии молекулы. Она не

устойчива и может распасться на атомы. При условии $n_1 = n_2 = n$ получаем спектр одноатомного газа. Но это условие наблюдается не всегда, при условии $n_1 \neq n_2$ электроны переходят в свободное состояние при n_1, n_2 вдали от резонанса, т.е. выделение резонансной энергии падает. Причем в двухатомной молекуле может реализоваться случай, как равных значений главных квантовых чисел, так и не равных. Возможны ситуации, когда может быть резонанс, а возможно нет. Квант энергии лазера, может изменить квантовое состояние одного атома, а другой атом останется неизменным. Свободное состояние молекулы не реализуется, энергия молекулы имеет отрицательную действительную часть и нет резонанса. Нужно чтобы лазер возбудил оба атома двухатомной молекулы.

Взаимодействие определяется по формулам

$$\begin{aligned}
V_{nn}(\delta r_n) &= \int_0^\infty \left[\delta r_n \frac{\partial \hat{H}_0(r)}{\partial r} \right. \\
&\quad \left. + (\delta r_n)^2 \frac{\partial^2 \hat{H}_0(r)}{2\partial r^2} + \dots + (\delta r_n)^{N-1} \frac{\partial^{N-1} \hat{H}_0(r)}{(N-1)! \partial r^{N-1}} \right] \varphi_n^2(r) r^2 dr = \\
&= \sum_{k=1}^{N-1} A_{kn} (\delta r)^k \left(E_n - \frac{E_1 + \dots + E_N}{N} \right)^k; A_{kn} = \int_0^\infty \frac{\partial^k \hat{H}_0(r)}{k! \partial r^k} \varphi_n^2(r) r^2 dr \\
V_{nm}(\delta r_n) V_{mn}(\delta r_m) &= \\
&= \int_0^\infty \left\{ \delta r_n \delta r_m \left[\frac{\partial \hat{H}_0(r)}{\partial r} \right]^2 + (\delta r_n \delta r_m)^2 \left[\frac{\partial^2 \hat{H}_0(r)}{2\partial r^2} \right]^2 + \dots \right. \\
&\quad \left. + (\delta r_n \delta r_m)^{N-1} \left[\frac{\partial^{N-1} \hat{H}_0(r)}{(N-1)! \partial r^{N-1}} \right]^2 \right\} \varphi_n(r) \varphi_m(r) r^2 dr \\
&= \sum_{k=1}^{N-1} A_{knm} (\delta r)^{2k} \left(E_n - \frac{E_1 + \dots + E_N}{N} \right)^k \left(E_m - \frac{E_1 + \dots + E_N}{N} \right)^k; \\
A_{knm} &= \int_0^\infty \left[\frac{\partial^k \hat{H}_0(r)}{k! \partial r^k} \right]^2 \varphi_n(r) \varphi_m(r) r^2 dr
\end{aligned}$$

В случае если поправка определяется по формуле $\delta r_n E = \delta r (E_n - \frac{E_1 + \dots + E_N}{N})$, то она удовлетворяет свойству $\sum_{n=1}^N \delta r_n = 0$. Причем комплексное значение константы δr определим из любого из условий $E_n = E_k$. Остальным условиям она будет удовлетворять. Из условия $E_n = E_k$ определится $N - 1$ значений δr и значит $N - 1$ значений параметров.

Нулевой определитель в случае определения скорости звука молекулы по скоростям атомов будет выглядеть в виде

$$\begin{vmatrix} E_1 c_{s1} + V_{11}(\delta r) c_{s1} - E c_s & \dots & V_{1N}(\delta r) \sqrt{c_{s1} c_{sN}} \\ \dots & \dots & \dots \\ V_{N1}(\delta r) \sqrt{c_{s1} c_{sN}} & \dots & E_N c_{sN} + V_{NN}(\delta r) c_{sN} - E c_s \end{vmatrix} = 0.$$

Отметим, что энергия атома известна только в случае атома водорода, т.е. данный алгоритм описывает только молекулу, состоящую из атомов водорода. Для других атомов необходимо знать их собственную энергию и волновую функцию. Их можно вычислить по алгоритмам [1]. Для произвольного атома можно воспользоваться нормированными функциями статьи [3]

$$\psi = \sqrt{ZR_{nl}^2 + (Z-1)\mathfrak{R}_{kl}^2}; k = \frac{\pi}{2\left(n + \frac{1}{Z^2}\right)a_0}$$

И энергией частицы $E_{nZ} = -\frac{\left[\frac{Z^3}{2n^2} - \frac{(Z-1)J(J+1)\pi^2}{16\left(n + \frac{1}{Z^2}\right)^2}\right] m_e e^4}{2Z-1 \hbar^2}$, где j величина целая или полуцелая определяется из согласия с экспериментальным значением энергии ионизации. Причем энергия ионизации уточняется по суммарному целому или полуцелому моменту электронов.

Энергия одного атома в молекуле равна энергии свободного атома плюс поправка на взаимодействие. При этом суммарная энергия равна сумме энергий каждого атома, деленная пополам. Эта энергия отличается от энергии одного атома поправкой, и энергия лазера не может равняться одновременно

резонансной частотой для отдельного атома и энергией ионизации молекулы водорода.

Но как определить волновую функцию или параметры молекулы для двухатомной молекулы. Для этого надо воспользоваться формулой

$$E = \frac{1}{2}(E_1\psi_1 + E_2\psi_2 + V_{11}\psi_1 + V_{22}\psi_2) \pm \sqrt{(E_1\psi_1 - E_2\psi_2 + V_{11}\psi_1 - V_{22}\psi_2)^2/4 + |V_{12}\sqrt{\psi_1\psi_2}|^2}$$

Чтобы квадратный корень равнялся нулю, должно быть выполнено условие в случае аппроксимации возмущения

$$(E_1\psi_1 - E_2\psi_2)^2 + 2(E_1\psi_1 - E_2\psi_2)(V'_{11}\psi_1 + V'_{22}\psi_2)\delta r + [4|V'_{12}\sqrt{\psi_1\psi_2}|^2 + (V'_{11}\psi_1 + V'_{22}\psi_2)^2](\delta r)^2 = 0.$$

Где имеем $V_{ik} = \langle \psi_i^* | \hat{V} | \psi_k \rangle = \langle \psi_i^* | \hat{V} | \psi_k \rangle$, $\delta r_1 = -\delta r_2 = \delta r$ в действительном пространстве. При этом

$$V_{11} = V'_{11}\delta r; V_{22} = -V'_{22}\delta r; V_{12}V_{21} = V'_{12}V'_{21}(\delta r_1)^2 = V'_{12}V'_{21}(\delta r_2)^2 = V'_{12}V'_{21}(\delta r)^2.$$

Т.е. оператор возмущения эрмитов в действительном пространстве. При этом он симметричен в комплексном пространстве. Где используется линейный член аппроксимации возмущения. Откуда имеем

$$\delta r = \frac{-(V'_{11}\psi_1 + V'_{22}\psi_2) \pm 2i|V'_{12}\sqrt{\psi_1\psi_2}|}{[4|V'_{12}\sqrt{\psi_1\psi_2}|^2 + (V'_{11}\psi_1 + V'_{22}\psi_2)^2]} (E_1\psi_1 - E_2\psi_2).$$

Тогда волновая функция ψ системы или другой параметр определится из равенства

$$\begin{aligned} E_{n_1 n_2} \psi &= \frac{E_1\psi_1 + E_2\psi_2}{2} + \frac{V'_{11}\psi_1 - V'_{22}\psi_2}{2} \delta r \\ &= \frac{E_1\psi_1 + E_2\psi_2}{2} + (V'_{11}\psi_1 - V'_{22}\psi_2) \frac{-(V'_{11}\psi_1 + V'_{22}\psi_2) \pm 2i|V'_{12}\sqrt{\psi_1\psi_2}|}{[4|V'_{12}\sqrt{\psi_1\psi_2}|^2 + (V'_{11}\psi_1 + V'_{22}\psi_2)^2]} (E_1\psi_1 - E_2\psi_2) \end{aligned}$$

Запишем формулу для определения скорости звука молекулы c_s

$$\begin{aligned}
E_{n_1 n_2 c_s} &= \frac{E_1 c_{s1} + E_2 c_{s2}}{2} + \frac{V'_{11} c_{s1} - V'_{22} c_{s2}}{2} \delta r \\
&= \frac{E_1 c_{s1} + E_2 c_{s2}}{2} + (V'_{11} c_{s1} \\
&\quad - V'_{22} c_{s2}) \frac{-(V'_{11} c_{s1} + V'_{22} c_{s2}) \pm 2i|V'_{12} \sqrt{c_{s1} c_{s2}}|}{[4|V'_{12} \sqrt{c_{s1} c_{s2}}|^2 + (V'_{11} c_{s1} + V'_{22} c_{s2})^2]} (E_1 c_{s1} - E_2 c_{s2})
\end{aligned}$$

У двух или n атомной молекулы в случае симметрии атомов параметры совпадают с атомом $E_1 c_{s1} = E_n c_{sn}$, Доказывается методом математической индукции.

Для многоатомной молекулы для определения параметров или волновой функции надо использовать точное уравнение

$$\sum_{k,n=1}^N \left\| \begin{pmatrix} (E_k c_{sk} + V_{kk}(\delta r) c_{sk} - E c_s) & V_{kn}(\delta r) \sqrt{c_{sk} c_{sn}} (1 - \delta_{kn}) \\ V_{nk}(\delta r) \sqrt{c_{sn} c_{sk}} (1 - \delta_{nk}) & (E_n c_{sn} + V_{nn}(\delta r) c_{sn} - E c_s) \end{pmatrix} \right\| \left\| \begin{pmatrix} \psi_k \\ \psi_n \end{pmatrix} \right\| = 0$$

Условие разрешимости этой системы уравнений соответствует уравнению

$$\sum_{k,n=1}^N \begin{vmatrix} (E_k + V_{kk}(\delta r) - E) & V_{kn}(\delta r)(1 - \delta_{nk}) \\ V_{nk}(\delta r)(1 - \delta_{nk}) & (E_n + V_{nn}(\delta r) - E) \end{vmatrix} = 0$$

В случае если поправка определяется по формуле $\delta r_n E = \delta r (E_n c_{sn} - \frac{E_1 c_1 + \dots + E_N c_{sN}}{N})$, то она удовлетворяет свойству $\sum_{n=1}^N \delta r_n = 0$ и энергия системы

является константой, зависящей только от свойств квантовой системы

Равенство нулю данной суммы приводит к формуле

$$N^2 E^2 - 2NE \sum_{k=1}^N (E_k + V_{kk}) + 4 \sum_{k,n=1}^N (E_k + V_{kk})(E_n + V_{nn}) - \sum_{\substack{k,n=1 \\ k \neq n}}^N V_{kn}^2 = 0$$

Энергия определяется по формуле

$$\begin{aligned}
E &= \frac{\sum_{k=1}^N (E_k + V_{kk})}{N} \pm \\
&\frac{\sqrt{N^2 [\sum_{k=1}^N (E_k + V_{kk})]^2 - 4N^2 \sum_{k,n=1}^N (E_k + V_{kk})(E_n + V_{nn}) + N^2 \sum_{k,n=1, k \neq n}^N V_{kn}^2}}{N^2} = \frac{\sum_{k=1}^N (E_k + V_{kk})}{N} \pm \\
&\frac{\sqrt{\sum_{k,n=1, k > n}^N (E_k + V_{kk} - E_n - V_{nn})^2 + \sum_{k,n=1, k \neq n}^N V_{kn}^2}}{N}
\end{aligned}$$

Дискриминант существенно положителен

Откуда получаем формулу для равенства нулю дискриминанта уравнения

$$\sum_{k,n=1,k>n}^N (E_k - E_n)^2 + 2 \sum_{n,k=1,k>n}^N (E_k - E_n)(V_{kk} - V_{nn}) + \sum_{n,k=1,k>n}^N (V_{kk} - V_{nn})^2 + 4 \sum_{k,n=1,k>n}^N V_{kn}^2 = 0$$

Используем формулы $V_{nn} = V'_{nn} \delta r_n = V'_{nn} \left(E_n - \frac{\sum_{k=1}^N E_k}{N} \right) \delta r / E$; $V_{kn}^2 = V'_{kn} V'_{nk} \delta r_n \delta r_k = V'_{kn} V'_{nk} \left(E_n - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right) \left(E_k - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right) \delta r^2 / E^2$

Определяем значение радиуса

$$\frac{\delta r}{E} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - ac}}{a}$$

$$c = \sum_{k,n=1,k>n}^N (E_k - E_n)^2;$$

$$b = \sum_{n,k=1,k>n}^N (E_k - E_n) \left[V'_{kk} \left(E_k - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right) - V'_{nn} \left(E_n - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right) \right]$$

$$a = \sum_{n,k=1,k>n}^N \left[V'_{kk} \left(E_k - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right) - V'_{nn} \left(E_n - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right) \right]^2 + 4 \sum_{k,n=1,k>n}^N V'_{kn} V'_{nk} \left(E_n - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right) \left(E_k - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right)$$

Используем формулу

$$E = \frac{\sum_{k=1}^N E_k}{N} + \frac{\sum_{k=1}^N V'_{kk} \left(E_k - \frac{\sum_{p=1}^N E_p}{N} \right) (-b \pm i\sqrt{ac - b^2})}{Na}$$

В случае определения скорости звука, надо сделать замену $E \rightarrow E c_s$; $E_n \rightarrow E_n c_{sn}$. В случае определения волновой функции замену $E \rightarrow E \psi$; $E_n \rightarrow E_n \psi_n$.

Причем комплексные значения параметров имеют ясный действительный физический смысл. Так действительная турбулентная скорость C_s определяется по комплексной скорости c_s и равна

$$C_s = Re c_s + Im c_s \sin(Re \omega_s t);$$

$$Re \omega_s = Re \frac{1}{\frac{\hbar}{mc^2} - i \frac{2v}{(Rec_s)^2}} = \frac{\frac{\hbar}{mc^2}}{(\frac{\hbar}{mc^2})^2 + [\frac{2v}{(Rec_s)^2}]^2} = \left\| \begin{array}{l} 0, m \gg \frac{\hbar(Rec_s)^2}{2vc^2} \\ \frac{mc^2}{\hbar}; m \ll \frac{\hbar(Rec_s)^2}{2vc^2} \end{array} \right\|$$

Классический предел комплексной скорости, это его действительная часть, квантовый предел — это действительная часть плюс колебание с амплитудой, равной мнимому значению параметра и частотой, равной комптоновской.

Литература

1. Якубовский Е.Г. Правильное количественное описание экранировки электронов в атоме «Энциклопедический фонд России», 2020, 9стр. http://russika.ru/userfiles/390_1574296948.pdf
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика Нерелятивистская теория т.Ш, Наука, М.,1969,768с.
3. Якубовский Е.Г. Описание взаимодействующих элементарных частиц «Энциклопедический фонд России», 2022, 11стр. http://russika.ru/userfiles/1691_1642687017.pdf