

МОЛЕКУЛА ВОДОРОДА В МОДЕЛИ ГАЙТЛЕРА–ЛОНДОНА В ПЕРВОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

В.А. АРУТЮНЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Армении, Ереван, Армения

*e-mail: vazrud@gmail.com

(Поступила в редакцию 30 января 2026 г.)

В рамках модели Гайтлера—Лондона в применении к молекуле водорода в основном состоянии сравниваются вклады в энергию связи от трех видов взаимодействия: электрон-электронное с учетом обмена, межъядерное и взаимодействие каждого из электронов с соседним ядром. Показано, что в первом порядке теории возмущений обменное взаимодействие дает положительный вклад, что соответствует взаимному отталкиванию вместо ожидаемого притяжения. Дело в том, что волновая функция основного состояния атома не изменяет знак. Таким образом, притяжение между атомами в первом порядке обусловлено только лишь взаимодействием каждого из электронов с соседним ядром. Кроме того, найдено преобразование координат, которое позволяет найти аналитические выражения для нормировочного коэффициента двухэлектронной волновой функции, что позволяет сэкономить машинное время.

1. Введение

После того, как квантовая механика объяснила строение атома, естественным следующим шагом стало изучение межатомных взаимодействий, благодаря которым образуются молекулы. Простейшей из них является молекула водорода, которая и оказалась в центре внимания физиков-теоретиков. Первая приближенная теория молекул была развита Гайтлером и Лондоном в 1927 году [1], в рамках которой за нулевое приближение авторы взяли два невзаимодействующих атома водорода, а все взаимодействия учитывались в рамках первого порядка теории возмущений, а именно: взаимодействие каждого электрона с соседним ядром, взаимодействие электронов между собой и кулоновское взаимодействие ядер между собой. Важно отметить, что учитывалась тождественность электронов, следовательно, и обменное взаимодействие.

В 1928 году Морзе опубликовал свою замечательную формулу (потенциал Морзе) для энергии межатомного взаимодействия в случае гомоядерной двухатомной молекулы. Главные особенности этой формулы таковы: она дает весьма близкие к экспериментальным значения для параметров молекулы водорода; и уравнение Шредингера с потенциалом Морзе легко решается, если невозмущенные состояния электронов обладают нулевым орбитальным моментом. Следует отметить, что при выводе своей формулы Морзе руководствовался исключительно математическими соображениями.

Наряду с этим, в последние годы были предприняты попытки строгого теор-

ретического обоснования потенциала Морзе. В частности, показано, что он может возникать как эффективный потенциал в рамках моделей, основанных на фундаментальных физических предположениях, без введения подгоняемых эмпирических параметров [2].

В то же время в ряде работ было показано, что аппроксимация реальных электронных термов двухатомных молекул потенциалом Морзе обладает принципиальными ограничениями. Существенную роль при этом играет ангармоничность, приводящая к систематическим искажениям формы потенциальной кривой и вибрационной структуры, особенно вблизи асимптотической области [3, 4]. Для молекулы водорода и её изотопов эти ограничения проявляются особенно наглядно: в рамках приближения потенциала Морзе наблюдаются систематические отклонения, связанные с изотопическим эффектом и так называемой аномалией Герцберга, что подчёркивает ограниченность данной модели при описании реального межатомного потенциала [5].

Тогда же были предложены альтернативные теоретические подходы к описанию химической связи в двухатомных молекулах, основанные на анализе орбитального взаимодействия. Такие методы позволяют с хорошей точностью воспроизводить длины связей, дипольные моменты и энергии связи без явного введения параметрических потенциальных функций [6].

Целью настоящей работы было исследование вкладов кулоновского и обменного взаимодействий в энергию связи молекулы водорода в модели Гайтлера–Лондона в первом порядке теории возмущений.

2. Теория

Поскольку волновая функция в основном состоянии не меняет знак, то в первом порядке теории возмущений по обменному взаимодействию получается положительный знак, что соответствует отталкиванию. Во втором порядке теории возмущений независимо от вида потенциала взаимодействия вклад в энергию основного состояния будет отрицательным.

Формула Морзе дает хорошее согласие с экспериментальными данными, но в теории Гайтлера—Лондона используется формула первого порядка теории возмущений, поэтому в триплетном состоянии молекул притяжение между атомами обеспечивается только лишь взаимодействием электрона с соседним ядром. Для одной частицы при отсутствии магнитного поля и других релятивистских эффектов пространственная зависимость волновой функции не связана со спиновым состоянием частицы. Поэтому, в соответствии с теоремой о произведении вероятностей независимых событий, полную волновую функцию Φ можно представить в виде произведения двух множителей:

$$\Phi = \chi(s) \psi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

где функция $\chi(s)$ зависит только от спиновой переменной s , принимающей два возможных значения $\pm \frac{1}{2}$, соответствующие двум проекциям спинового момента на выбранную ось (в единицах \hbar), тогда как функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ зависит исключительно от пространственных координат и/или времени.

Для системы двух невзаимодействующих частиц, в соответствии с принципом Паули, волновая функция при перестановке всех координат частиц — трёх

пространственных и одной спиновой — должна менять знак. При выполнении этого условия возможны четыре формы волновой функции, удовлетворяющие принципу Паули: три из них являются симметричными по спиновым переменным и антисимметричными по пространственным координатам, тогда как одна функция антисимметрична по спиновым переменным и симметрична по координатам. Последний случай соответствует состоянию с суммарным спином, равным нулю, который показан ниже:

$$\Phi_{\text{as},0} = A \left[\chi_1 \left(\frac{1}{2} \right) \chi_2 \left(\frac{-1}{2} \right) - \chi_1 \left(\frac{-1}{2} \right) \chi_2 \left(\frac{1}{2} \right) \right] [\psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) + \psi_m(\mathbf{r}_2) \psi_n(\mathbf{r}_1)], \quad (2)$$

$$E^{(1)} = \Delta E_C \pm J, \quad (3)$$

$$\Delta E_C = e^2 \int \frac{2}{r_{12}} |\psi_m(\mathbf{r}_1, t)|^2 |\psi_n(\mathbf{r}_2, t)|^2 dV_1 dV_2, \quad (4)$$

$$J = e^2 \int \frac{2}{r_{12}} \psi_m^*(\mathbf{r}_1, t) \psi_n^*(\mathbf{r}_2, t) \psi_m(\mathbf{r}_2, t) \psi_n(\mathbf{r}_1, t) dV_1 dV_2. \quad (5)$$

Для исследования рассматриваемой двухатомной системы выбрана цилиндрическая система координат с осью z , совпадающей с межъядерной осью, показанной на рис. 1. Начало координат помещено в середину между ядрами, которые расположены симметрично относительно него на расстояниях $-L$ и $+L$. Данный выбор координат обусловлен аксиальной симметрией задачи и позволяет существенно упростить вид волновых функций и соответствующих интегралов.

В этих координатах пространственная часть одноэлектронной волновой функции принимает форму, зависящую от расстояний электрона до каждого из ядер

$$\psi(\rho, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\sqrt{\rho^2 + (z-L)^2}}. \quad (6)$$

Для упрощения последующего анализа удобно ввести новые переменные, соответствующие расстояниям электрона до каждого из ядер

$$\begin{cases} \rho^2 + (z - L)^2 = u^2 \\ \rho^2 + (z + L)^2 = v^2 \end{cases} \quad (7)$$

На основе введённой замены переменных координаты ρ^2 и z могут быть представлены в виде функций переменных u и v :

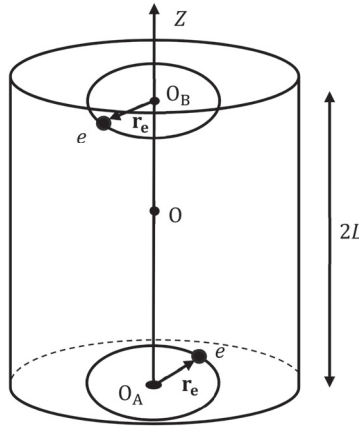


Рис.1. Геометрический вид системы двухатомной молекулы водорода.

$$\rho^2 = \frac{u^2+v^2}{2} + \left(\frac{u^2-v^2}{4L}\right)^2 - L^2, \quad (8)$$

$$z = \frac{v^2-u^2}{4L}. \quad (9)$$

После выполнения замены переменных пространственная часть волновой функции представляется в виде

$$\psi(u) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-u}. \quad (10)$$

В новых переменных интеграл для вычисления нормировочного коэффициента может быть записан в следующей форме:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-u-v} \begin{vmatrix} \frac{\partial \rho^2}{\partial u} & \frac{\partial \rho^2}{\partial v} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} \end{vmatrix} dudv, \quad (11)$$

где $\begin{vmatrix} \frac{\partial \rho^2}{\partial u} & \frac{\partial \rho^2}{\partial v} \\ \frac{\partial z}{\partial u} & \frac{\partial z}{\partial v} \end{vmatrix}$ представляет собой якобиан перехода к переменным u и v .

В результате вычисления интеграла нормировочный коэффициент волновой функции оказывается равным

$$N(L) = 2L. \quad (12)$$

Далее рассмотрим кулоновское взаимодействие без учета обмена. Соответствующий вклад в энергию может быть записан в виде

$$E_c = \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_{Ab}} - \frac{e^2}{r_{aB}}, \quad (13)$$

где r_{AB} — расстояние между ядрами атомов A и B , r_{Ab} — расстояние между ядром атома A и электроном, локализованным вблизи атома B , а r_{aB} — расстояние между ядром атома B и электроном, локализованным вблизи атома A .

Подставляя явный вид волновой функции и соответствующие выражения для расстояний r_{Ab} и r_{aB} в формулу кулоновского вклада, получаем выражение для энергии взаимодействия в виде интеграла по пространственным координатам. В результате кулоновский вклад в энергию системы может быть представлен как функция межъядерного расстояния L :

$$E_c(L) = \frac{1}{2L} - \frac{1}{2} \times \left(N_1(L) \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{e^{-\sqrt{\rho^2+(z-L)^2}}}{\sqrt{\rho^2+(z+L)^2}} d\rho^2 dz + N_2(L) \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{e^{-\sqrt{\rho^2+(z+L)^2}}}{\sqrt{\rho^2+(z-L)^2}} d\rho^2 dz \right), \quad (14)$$

$$\text{где } N_1(L) = \frac{1}{\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2\sqrt{\rho^2+(z-L)^2}} d\rho^2 dz}, \quad N_2(L) = \frac{1}{\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2\sqrt{\rho^2+(z+L)^2}} d\rho^2 dz}.$$

Численные расчеты данного интеграла позволяют получить зависимость кулоновского вклада в энергию от межъядерного расстояния, представленную на рис.2.

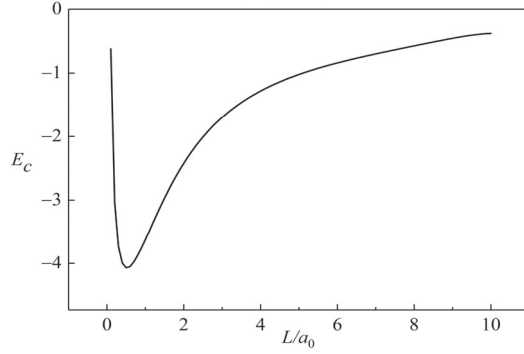


Рис.2. Зависимость энергии кулоновского взаимодействия от межъядерного расстояния L без учета обмена.

На рис.2 представлена зависимость кулоновского вклада E_c (без учета обмена, который в данном случае усиливает отталкивание) от межъядерного расстояния L . Видно, что при малых расстояниях кулоновское отталкивание между ядрами приводит к резкому уменьшению притяжения, тогда как при увеличении L вклад E_c монотонно стремится к нулю, что соответствует ослаблению взаимодействия между атомами при их удалении друг от друга.

Далее был рассмотрен вклад кулоновского и обменного взаимодействий в полную энергию системы. Обменный интеграл J и кулоновский вклад ΔE_c были вычислены в цилиндрических координатах и имеют вид, представленный в формулах (18) и (19).

Введем новые обозначения:

$$M(\rho_1, \rho_2, z_1, z_2) = e^{-\sqrt{\rho_1^2 + (z_1 - L)^2}} e^{-\sqrt{\rho_1^2 + (z_1 + L)^2}} e^{-\sqrt{\rho_2^2 + (z_2 - L)^2}} e^{-\sqrt{\rho_2^2 + (z_2 + L)^2}}, \quad (15)$$

$$N(\rho_1, \rho_2, z_1, z_2) = e^{-2\sqrt{\rho_1^2 + (z_1 - L)^2}} e^{-2\sqrt{\rho_2^2 + (z_2 + L)^2}} + e^{-2\sqrt{\rho_1^2 + (z_1 + L)^2}} e^{-2\sqrt{\rho_2^2 + (z_2 - L)^2}}, \quad (16)$$

$$r_{12} = \sqrt{\rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\rho_1\rho_2(\cos(\varphi_1 - \varphi_2)) + (z_1 - z_2)^2}. \quad (17)$$

Соответственно, обменный интеграл и интеграл кулоновского взаимодействия в новых обозначениях записываются в виде:

$$J = 2N_3(L) \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{M(\rho_1, \rho_2, z_1, z_2)}{r_{12}} \rho_1 \rho_2 d\rho_1 d\rho_2 d\varphi_1 d\varphi_2 dz_1 dz_2, \quad (18)$$

$$\Delta E_c = N_4(L) \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \frac{N(\rho_1, \rho_2, z_1, z_2)}{r_{12}} \rho_1 \rho_2 d\rho_1 d\rho_2 d\varphi_1 d\varphi_2 dz_1 dz_2. \quad (19)$$

Таким образом, суммарный вклад кулоновского и обменного взаимодействий в энергию системы имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta E_c + J &= \\ &= A(L) \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} 2 \frac{M(\rho_1, \rho_2, z_1, z_2) + N(\rho_1, \rho_2, z_1, z_2)}{r_{12}} \\ &\quad \times \rho_1 \rho_2 d\rho_1 d\rho_2 d\varphi_1 d\varphi_2 dz_1 dz_2. \end{aligned} \quad (20)$$

Для корректной нормировки волновой функции был аналитически рассчитан нормировочный коэффициент $A(L)$, выражение для которого имеет вид

$$A(L) = \frac{2L}{\sqrt{1+4L}}. \quad (21)$$

Соответственно, полная энергия системы может быть рассчитана с использованием формулы (18) и приведена на рис.3:

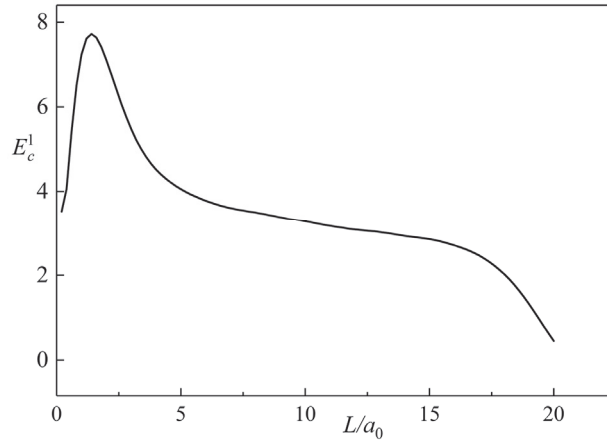


Рис.3. Зависимость полной энергии системы от межъядерного расстояния L .

$$E^1 = \Delta E_C + J + E_C. \quad (22)$$

Положительный вклад обменного взаимодействия в основном электронном состоянии приводит к усилению отталкивания, в результате чего вклад в энергию притяжения связи формируется преимущественно за счёт взаимодействия электрона с соседним ядром, что недостаточно для формирования связанного состояния атомов.

3. Заключение

Таким образом, большая часть расчетов в первом порядке теории возмущений для энергии межатомного взаимодействия в молекуле водорода в основном синглетном состоянии может быть выполнена аналитически. Вместе с тем, вычисления в первом порядке приводят к результатам, далеким от действительности. Дело в том, что основное состояние является синглетным по спину, поэтому координатная волновая функция симметрична относительно координат и не меняет знака при перестановке. Таким образом, обменная составляющая кулоновского взаимодействия всегда положительна, т.е. она соответствует отталкиванию атомов. Можно надеяться, что вычисления во втором порядке исправят положение, т.к. поправка к энергии во втором порядке отрицательна, т.е. соответствует притяжению независимо от характера взаимодействия. Окончательно, в первом порядке теории возмущений притяжение создается только благодаря взаимодействию каждого электрона с соседним ядром, все остальные взаимодействия приводят к отталкиванию атомов, и связанное состояние не формируется.

ЛИТЕРАТУРА

1. **W. Heitler, F. London.** Zeitschrift für Physik, **44**, 455 (1927).
2. **R.N. Costa Filho, G. Alencar, B.S. Skagerstam, J.S. Andrade.** Europhysics Letters, **101**, 10009 (2013).
3. **G.S. Denisov, R.E. Asfin.** Spectroscopy Letters, **57**, 553 (2024).
4. **R.E. Asfin, G.S. Denisov.** Approximation of Electronic Term of Diatomic Molecule by the

Morse Function. The Role of Anharmonicity. ChemRxiv (2023).

5. **G.S. Denisov, E.R. Chakalov, P.M. Tolstoy.** Spectr. Acta A, **327**, 125410 (2025).

6. **P. Merrithew.** The Chemical Bond in the Di-Atomics, HX, where X= F, O, N, C, B, Be: Orbital Exchange Calculations, ChemRxiv (2025).

ՋՐԱԾՆԻ ՄՈՒԼԵԿՈՒԼԻ ՆԿԱՐԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱՅՏԼԵՐ–ԼՈՆԴՈՆԻ ՄՈՂԵԼԻ
ՇՐՋԱՆԱԿՈՒՄ՝ ԽՈՏՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ՏԵՍՈՒԹՅԱՆ ԱՌԱՋԻՆ ԿԱՐԳՈՒՄ

Վ.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Հեյտլեր–Լոնդոնի մոդելի շրջանակներում, որը կիրառվում է ջրածնի մոլեկուլի հիմնական վիճակի համար, համեմատվում են կապի էներգիայի մեջ երեք տեսակի փոխազդեցությունների ներդրումները՝ էլեկտրոն–էլեկտրոն փոխազդեցությունը՝ ներառյալ փոխանակումը, միջուկ–միջուկ փոխազդեցությունը և յուրաքանչյուր էլեկտրոնի փոխազդեցությունը հարևան միջուկի հետ: Տույց է տրվում, որ խոտորումների տեսության առաջին կարգում փոխանակային փոխազդեցությունը տալիս է դրական ներդրում, ինչը համապատասխանում է փոխադարձ վանման սպասվող ձգման փոխարեն: Դա պայմանավորված է նրանով, որ ատոմի հիմնական վիճակի ալիքային ֆունկցիան չի փոխում իր նշանը: Այսպիսով, առաջին կարգում ատոմների միջև ձգողությունը պայմանավորված է միայն յուրաքանչյուր էլեկտրոնի փոխազդեցությամբ հարևան միջուկի հետ: Բացի այդ, հայտնաբերվել է կոորդինատային համակարգի ձևափոխություն, որը հնարավորություն է տալիս ստանալ երկէլեկտրոնի ալիքային ֆունկցիայի նորմավորման գործակցի անալիտիկական արտահայտություն, ինչը թույլ է տալիս խնայել հաշվարկային ժամանակ:

THE HYDROGEN MOLECULE IN THE HEITLER–LONDON MODEL IN FIRST-
ORDER PERTURBATION THEORY

V.A. HARUTYUNYAN

Within the framework of the Heitler–London model applied to the hydrogen molecule in its ground state, the contributions to the binding energy from three types of interactions are compared: electron–electron interaction including exchange, internuclear interaction, and the interaction of each electron with the neighboring nucleus. It is shown that, in the first order of perturbation theory, the exchange interaction gives a positive contribution, which corresponds to mutual repulsion rather than the expected attraction. This is because the ground-state wave function of the atom does not change sign. Thus, the attraction between atoms in the first order is due only to the interaction of each electron with the neighboring nucleus. In addition, a coordinate transformation is found that makes it possible to obtain analytical expressions for the normalization coefficient of the two-electron wave function, which allows saving computational time.