

Эффективные правила комбинирования межатомных потенциалов взаимодействия и сил

© Г.В. Дедков

Кабардино-Балкарский государственный университет

Поступило в Редакцию 15 мая 1996 г.

В окончательной редакции 13 марта 1997 г.

Предлагаются новые правила комбинирования межатомных потенциалов взаимодействия нейтральных атомов путем суммирования (с учетом знака) геометрически усредненных отдельных знакопостоянных вкладов, вычисленных в модели электронного газа. Формула для силы взаимодействия включает известные значения потенциалов и сил гомоатомных пар. Погрешность применения комбинационных соотношений совместима с точностью исходной модели в интервале межъядерных расстояний $0 \leq R \leq 8$ ат.ед.

Отыскание обоснованных комбинационных правил для межатомных потенциалов взаимодействия (ПВ) имеет большое значение для приложений по той причине, что при успешном решении проблемы с помощью 100 потенциальных кривых для гомоатомных пар атомов периодической таблицы можно элементарно рассчитать 4950 потенциалов возможных гетероатомных комбинаций. Это число значительно вырастает при переходе к взаимодействию в ион-атомных (ион-ионных) системах. В связи с этим понятен более чем 40-летний интерес к данному вопросу (см., в частности, [1] и цитированную там литературу). Основным недостатком всех ранее предлагавшихся комбинационных правил является их узкая применимость для ограниченных интервалов межъядерных расстояний, не превышающих обычно нескольких атомных единиц, причем для областей отталкивания и притяжения общих формул нет. Цель настоящей работы — аналитическое и численное обоснование универсального метода комбинирования потенциалов взаимодействия путем сложения геометрически усредненных отдельных знакопостоянных вкладов в потенциал, вычисленных по модели электронного газа, успешно описывающей потенциалы взаимодействия в системах с закрытыми оболочками при $0 \leq R \leq 8$ ат.ед. [2]. Существенно, что часть электростатического взаимодействия учитывается точно и обеспечивает

колоновскую асимптотику при малых R . Впервые на эту возможность указывалось в работе [1]. Несмотря на то что модель электронного газа адекватна лишь для систем с закрытыми оболочками, расчеты на ее основе сил отталкивания, обусловленных перекрытием электронных облаков, широко применяются для определения сил связи в твердых телах и моделирования процессов прохождения ускоренных ионов в веществе [3,4].

В стандартном варианте модели с учетом обмена и корреляции [2] выражение для потенциалов взаимодействия двух нейтральных атомов можно представить суммой нескольких членов. В отличие от [2], однако, электростатическое взаимодействие удобнее выразить иначе [1] (все формулы записываем в атомных единицах):

$$U(R) = U_e(R) + U_{\text{kin}}(R) + U_{\text{ex}}(R) + U_{\text{cor}}(R), \quad (1)$$

$$U_e(R) = U_e^{(1)}(R) + U_e^{(2)}(R) = 0.5Z_1G_2(R) + 0.5Z_2G_1(R) - 0.5 \int [G_1(r_1)n_2(r_2) + G_2(r_2)n_1(r_1)] d^3\mathbf{r}, \quad (2)$$

$$G_i(r_i) = \frac{Z_i}{r_i} + V_{ei}(r_i) = \frac{Z_i}{r_i} - \int \frac{n_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i|} d^3\mathbf{r}', \quad (3)$$

где $n_i(r_i)$, $n_i(\mathbf{r}')$ и $V_{ei}(r_i)$ — плотность электронов и потенциал электронного облака атома i ($i = 1, 2$), Z_i — соответствующий атомный номер, r_i — расстояние от данной точки до ядра атома i . В определении функции $G_i(r_i)$ существенно, что $G_i(r_i) > 0$ при любых r_i . Последние три члена (1) определяются идиентичными интегралами вида (для упрощения записи аргументы подынтегральных функций опущены)

$$U_\alpha(R) = \int [g_\alpha(n_1 + n_2) - g_\alpha(n_1) - g_\alpha(n_2)] d^3\mathbf{r}, \quad (4)$$

где $g_\alpha(n)$ — плотность энергии соответствующего вида (кинетической, обменной и корреляционной: $\alpha = \text{kin, ex, cor}$), причем $g_{\text{kin}}(n) = 2.87n^{5/3}$, $g_{\text{ex}}(n) = -0.738n^{4/3}$. Выражение для $g_{\text{cor}}(n)$ ввиду громоздкости не приводим (см. [1,2]). Для дальнейшего существенно, что знак $U_{\text{cor}}(R)$ отрицателен. Отрицательны также $U_{\text{ex}}(R)$ и $U_e^{(2)}(R)$, в то время как $U_{\text{kin}}(R)$ и $U_e^{(1)}(R)$ положительны.

Основное утверждение этой статьи состоит в том, что ПВ гетероатомной пары атомов A и B можно представить в виде

$$U^{AB}(R) = \frac{1}{2} \left[\frac{Z_1}{Z_2} U_e^{AA(1)}(R) + \frac{Z_2}{Z_1} U_e^{BB(1)}(R) \right] + \sum_{\alpha} s_{\alpha} (U_{\alpha}^{AA}(R) U_{\alpha}^{BB}(R))^{1/2}, \quad (5)$$

где $U_{\alpha}^{AA(BB)}(R)$ — вклады энергии электронного газа в ПВ гомоатомных пар, s_{α} — их знак, причем в сумму по α включено также слагаемое, соответствующее $U_e^{(2)}(R)$, а $U_e^{AA(1)}$ и $U_e^{BB(1)}$ — гомоатомные составляющие ПВ от $U_e^{(1)}(R)$ (см. (2)). Заметим, что первое слагаемое (5) определяет соответствующую часть ПВ точно и ответственно за кулоновскую асимптотику $U^{AB} \approx Z_1 Z_2 / R$ при малых R .

Выражение для силы взаимодействия $F^{AB}(R)$ получим стандартным дифференцированием $U^{AB}(R)$, считая известными гомоатомные составляющие сил $F_{\alpha}^{AA(BB)}(R)$, а также $F_e^{AA(1)}(R)$ и $F_e^{BB(1)}(R)$, обозначения которых очевидным образом связаны с аналогичными для потенциалов:

$$F^{AB}(R) = - \frac{\partial U^{AB}(R)}{\partial R} = - \frac{1}{2} \left(\frac{Z_1}{Z_2} F_e^{AA(1)}(R) + \frac{Z_2}{Z_1} F_e^{BB(1)}(R) \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} s_{\alpha} \frac{U_{\alpha}^{AA}(R) F_{\alpha}^{BB}(R) + U_{\alpha}^{BB}(R) F_{\alpha}^{AA}(R)}{(U_{\alpha}^{AA}(R) U_{\alpha}^{BB}(R))^{1/2}}. \quad (6)$$

Перейдем к обоснованию (5)–(6). Сначала рассмотрим слагаемое $U_e^{AB(2)}(R)$. Применим неравенство Коши–Шварца вида (здесь индексы 1, 2 обозначают позиции ядер, а A и B — тип атомов, аргументы подынтегральных функций для краткости опускаем)

$$\int (n_{1A} G_{1A} n_{1B} G_{2B})^{1/2} d^3 \mathbf{r} \leq \left\{ \left(\int n_{1A} G_{2A} d^3 \mathbf{r} \right)^{1/2} \left(\int n_{1B} G_{2B} d^3 \mathbf{r} \right)^{1/2} \right\}. \quad (7)$$

С другой стороны, прямые численные расчеты показывают, что имеет место соотношение

$$0.5 \int (n_{1A} G_{2B} + n_{2B} G_{1A}) d^3 \mathbf{r} \geq \int (n_{1A} G_{2A} n_{1B} G_{2B})^{1/2} d^3 \mathbf{r}. \quad (8)$$

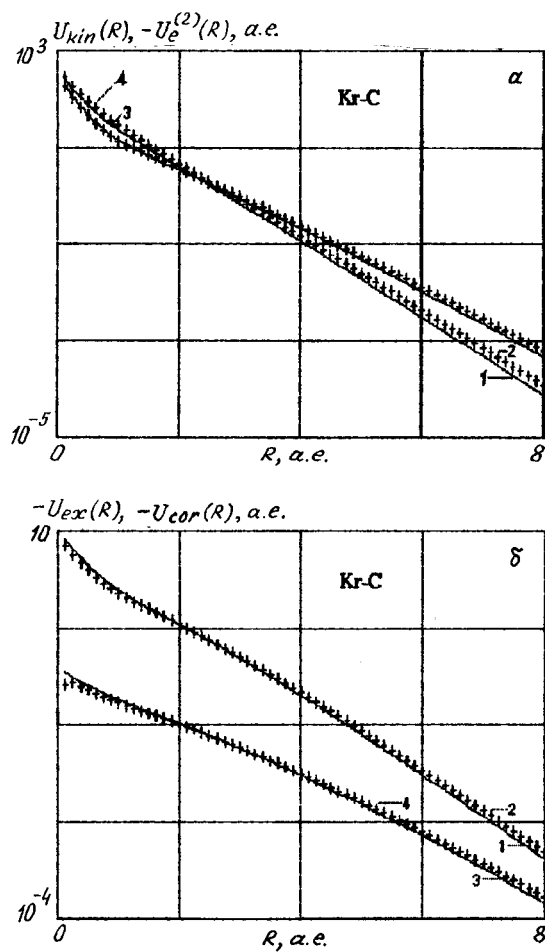


Рис. 1. Отдельные вклады в ПВ Kr-C в зависимости от межъядерного расстояния R . Кривые 1, 3 получены по формулам комбинирования и соответствуют: $-U_e^{(2)}(R)$, $U_{\text{kin}}(R)$ в случае (а) и $-U_{\text{ex}}(R)$, $-U_{\text{cor}}(R)$ в случае (б). Кривые 2, 4, взятые в том же порядке, соответствуют точному расчету по формулам (1)–(4). Все величины выражены в атомных единицах.

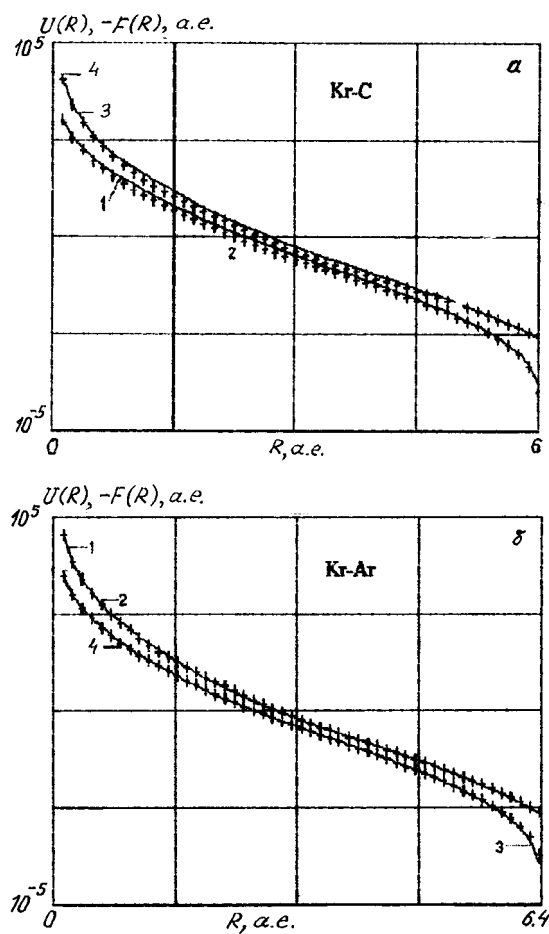


Рис. 2. Результирующие потенциальные (1,2) и силовые (3,4) кривые для систем Kr-C (а), Kr-Ar (б) и Cu-Si (в) в случае отталкивания; 1,3 — правила комбинирования; 2,4 — точный расчет. Для удобства все силы взяты с обратным знаком.

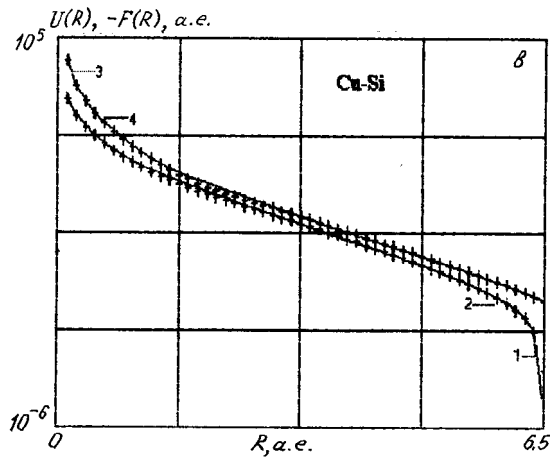


Рис. 2 (продолжение).

Заметим, что подынтегральная функция в правой части (8) не является средним геометрическим функций, стоящих в интеграле слева (иначе это неравенство выполнялось бы тривиально). Принимая во внимание (7)–(8), заменим левую часть (8) произведением интегралов в правой части (7) — это соответствует оценке $U_e^{AB(2)}$ по правилу геометрического среднего. Очевидно, что при этом имеется определенная компенсация допускаемой ошибки. В случае гомоатомной пары, конечно, результат точен. Для остальных вкладов в потенциал численные расчеты свидетельствуют о выполнении неравенств

$$\begin{aligned} & \int [g_\alpha(n_{1A} + n_{2B}) - g_\alpha(n_{1A}) - g_\alpha(n_{2B})] d^3\mathbf{r} \\ & \geq \int \left\{ [g_\alpha(n_{1A} + n_{2A}) - g_\alpha(n_{1A}) - g_\alpha(n_{2A})]^{1/2} \right. \\ & \quad \left. \times [g_\alpha(n_{1B} + n_{2B}) - g_\alpha(n_{1B}) - g_\alpha(n_{2B})]^{1/2} \right\} d^3\mathbf{r}. \quad (9) \end{aligned}$$

Далее снова применяя неравенство Коши–Шварца (к правой части (9)), можно опять оценить интеграл в левой части геометрическим средним гомоатомных потенциалов (с частичной компенсацией погрешности).

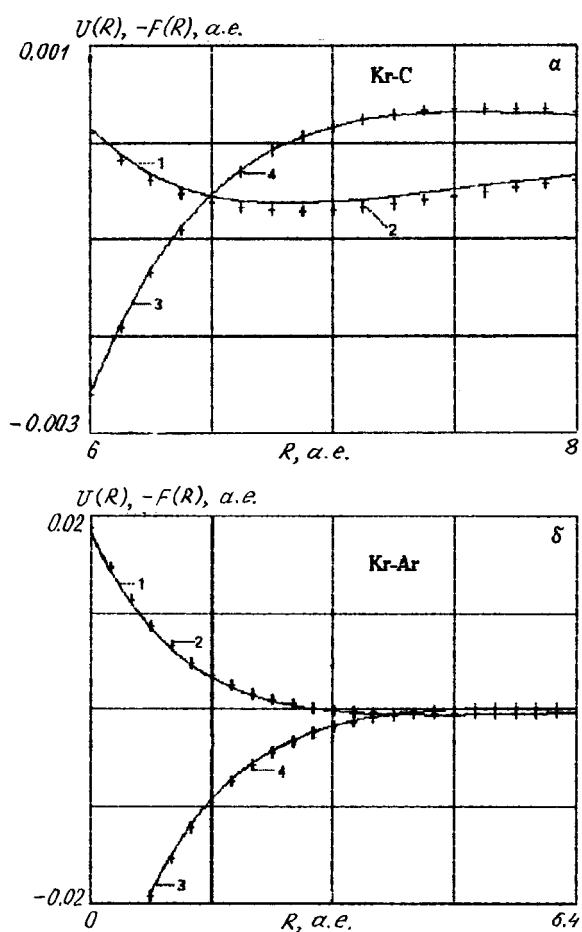


Рис. 3. То же, что и на рис. 2 для областей притяжения. Все силы также приведены с обратным знаком.

Данная аргументация, разумеется, не гарантирует конечного успеха в применении формул (5)–(6), но стимулирует проведение численного эксперимента.

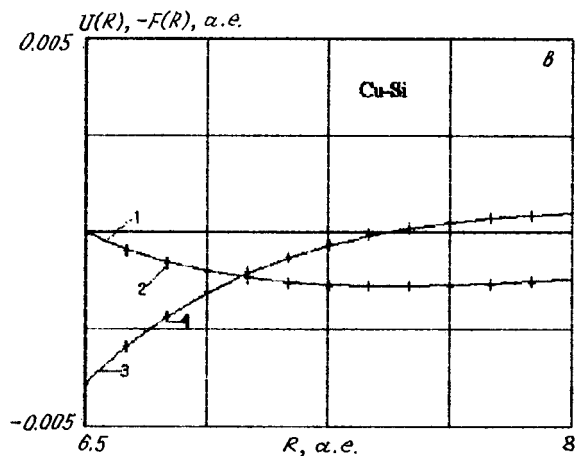


Рис. 3 (продолжение).

Для проведения численных расчетов гомо- и гетероатомных ПВ в данной работе использовалась аналитическая аппроксимация электронных распределений Хартри–Фока для нейтральных атомов из работы [5], обеспечивающая компактность компьютерной программы. Критерием оценки точности формул комбинирования (5)–(6) являлось сравнение результатов, получаемых с их помощью, и путем прямого расчета гетероатомных ПВ по формулам (1)–(4).

Наиболее критическим для такого сравнения является случай большого различия атомных номеров взаимодействующих частиц, поэтому в качестве первого репрезентативного примера была рассмотрена пара Кг–С. На рис. 1 (а, б) показаны результаты расчета отдельных вкладов в ПВ (без точно учитываемого члена $U_e^{(1)}(R)$). Сплошные кривые соответствуют правилам комбинирования, крестики — прямому расчету. В целях удобства все слагаемые ПВ взяты по модулю. На рис. 2 (а, б, в) приведены результирующие зависимости ПВ и сил взаимодействия для комбинаций Кг–С, Кг–Ар, Cu–Si. Показаны области отталкивательного взаимодействия. Области притяжения даны на рис. 3 (а, б, в) отдельно. Из рисунков следует, что имеется весьма хорошее согласие потенциальных и силовых кривых, полученных с помощью формул (5)–(6), и прямым интегрированием по формулам (1)–(4) во всем

рассмотренном диапазоне значений R , причем обеспечиваются даже правильное положение и глубина минимума. Расхождение с точно вычисленными потенциалами, как правило, не превышает 10% — т.е. совместимо с исходной точностью модели электронного газа. Несмотря на то что использованное приближение для электронных плотностей не является на сегодняшний день самым точным, полученные результаты позволяют ожидать, что комбинационные формулы (5)–(6) должны оставаться в силе и при использовании других атомных аппроксимаций. Более детальное сравнение кривых на рис. 1 и рис. 2, 3 (а) для Kr–C свидетельствует, кроме того, о дополнительной компенсации ошибок от суммирования знакоразличных вкладов в ПВ (ср. ход отдельных компонентов и результирующие потенциалы при $R > 5$ а.е.).

Такие же результаты характерны для всех других рассчитанных гетероатомных комбинаций с атомными номерами $Z_{1,2} \leq 36$. Таким образом, можно сделать вывод о перспективности применения предложенных комбинационных формул в расчетах потенциалов и сил межатомных взаимодействий.

Список литературы

- [1] Дедков Г.В. // УФН. 1995. Т. 165. № 8. С. 919–953.
- [2] Gordon R.G., Kim Y.S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. N 6. P 322.
- [3] Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел (2). М.: Мир, 1983. С. 372.
- [4] Biersack J.P. // Nucl. Instr. & Meth. 1987. B27. P. 21.
- [5] Strand G., Bonham R.A. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 6. P. 1686.