

01; 02

© 1992

К РАСЧЕТУ ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $K^+ \rightarrow V$

В.В. Евстифеев, И.В. Иванов

Методом молекулярных орбиталей, построенных в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МОЛКАО) [1, 2], был восстановлен потенциал ион-атомного взаимодействия калий-ванадий. Гамильтониан системы, состоящий из M -ядер и N -электронов, можно записать в виде (в атомных единицах):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^M \frac{1}{m_n} \nabla^2(n) - \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_n}{r_{in}} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^M \sum_{n'=1}^M \frac{Z_n Z_{n'}}{r_{nn'}} \quad (1)$$

где Z_n - заряды ядер.

Адиабатическое приближение позволяет разделить ядерные и электронные координаты:

$$\psi = \psi(r, q) \cdot \chi(q), \quad (2)$$

где q - обобщенные координаты ядер.

Затем с помощью одноэлектронного приближения находим полную электронную волновую функцию в виде произведения одноэлектронных волновых функций - орбиталей. Требование антисимметрии полной волновой функции приводит к замене произведения одноэлектронных волновых функций на определитель (определитель Слэтера [3]), в котором каждая строка состоит из произведения всех одноэлектронных волновых функций. Каждая из одноэлектронных волновых функций будет удовлетворять уравнению

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2(i) + \sum_{n=1}^M \frac{Z_n}{r_{in}} + \sum_{j=1}^M \frac{1}{r_{ij}} \right] \varphi_i = E_i \varphi_i, \quad (3)$$

где \bar{r}_{ij} - усреднение по всем положениям j -го электрона.

Следующее предположение состоит в том, что пространственные орбитали φ_i строятся в виде линейной комбинации атомных орбиталей χ_μ (ЛКАО):

$$\varphi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu}. \quad (4)$$

Т а б л и ц а 1. Базис $STU-3G$, использованный в расчетах

Атомные орбитали			Гауссовы функции			
Атом	Номер	Тип $S\alpha Lz$ - фактор	Экспоненты	S -коэффициенты	P -коэффициенты	D -коэффициенты
Калий	1	1 S	7.7151037D +02	1.5432897D -01		
			1.4053158D +02	5.3532814D -01		
	2-5	2 SP	3.8033329D +01	4.4463454D -01	1.5591628D -01	
			5.2402040D +01	-9.9967229D -02	6.0768372D -01	
	6-9	3 SP*	1.2177107D +01	3.9951283D -01	3.9195739D -01	
Ванадий			3.9603732D +00	7.0011547D -01	4.9515100D -03	
			3 4481219D +00	-2.2776400D -01	5.7776600D -01	
			1.0517849D +00	2.1754400D -01	4.8464600D -01	
			4.0581283D -01	9.1667700D -01	-1.2154686D -01	
	10-13	4 SP	5.0398225D -01	-3.0884412D -01	5.7152276D -01	
			1.8600115D -01	1.9606412D -02	5.4989495D -01	
			8.2140067D -02	1.1310344D +00		
	14	1 S	1.1207470D +03	1.5432897D -01		
			2.0414546D +02	5.3532814D -01		
			5.5249728D +01	4.4463454D -01	1.5591628D -01	
15-18	2 SP	9.17000	8.3601414D +01	-9.9967229D -02		
			1.9427171D +01	3.9951283D -01	6.0768372D -01	
			6.3183189D +00	7.0011547D -01	3.9195739D -01	
19-22	3 SP	3.67000	6.5035133D +00	-2.1962037D -01	1.0587604D -02	
			1.8144637D +00	2.2559543D -01	5.9516701D -01	
			7.1016880D -01	9.0039843D -01	4.6200101D -01	1.6865961D -01
23-27	3 D	2.99000	4.6748786D +00			5.8479848D -01
			1.4658151D +00			4.0567795D -01
			5.7097111D -01	-3.3490483D -01		
28	4 S	1.25000	3.5436543D -01	1.0567447D +00		
			6.9502782D -02	1.2566617D -01		
			3.4301479D -02			
29-31	4 P	1.15000	6.4269430D -01		-6.1478234D -02	
			9.8264619D -02		6.6041722D -01	
			4.8315434D -02		3.9326395D -01	

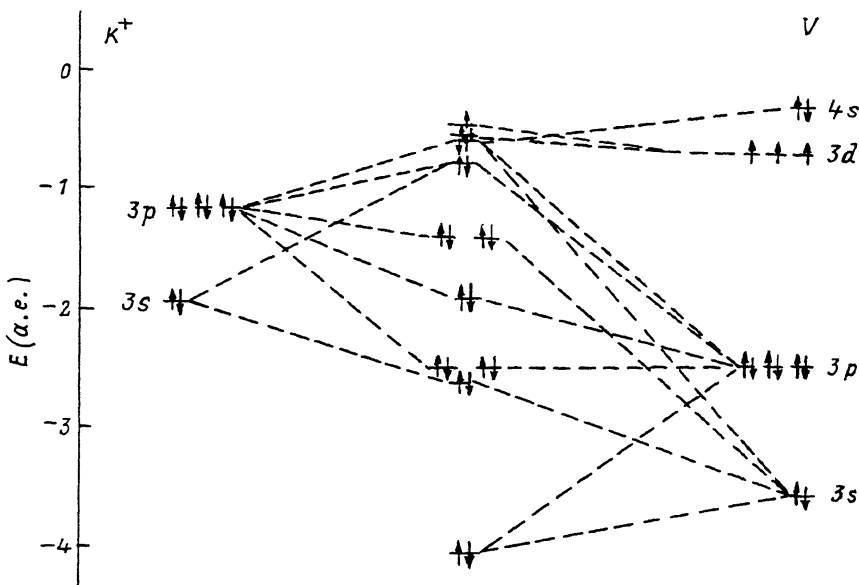


Рис. 1. Диаграмма электрических уровней K^+ и V и квазимолекулы $K^+ V$ для $r = 1 \text{ \AA}$.

Т а б л и ц а 2.

Рассчитанные значения полной энергии и погрешности самосогласования системы K^+ для различных межатомных расстояний

$r, \text{ \AA}$	$E, \text{ a.u.}$	$\Delta E, \text{ a. e.} \times 10^{-6}$
0.5	-1484.640166	6.59
1.0	-1521.487188	7.11
2.0	-1525.874441	8.05
3.0	-1526.068377	5.22

После подстановки (4) в (3) получается система обыкновенных алгебраических уравнений, решая которую можно определить коэффициент $\mathcal{L}_{\mu i}$, а следовательно, и полную волновую функцию многоэлектронной системы. Зная полную волновую функцию, можно вычислить все величины многоэлектронной системы, в частности, полную энергию. Тогда энергию ион-атомного взаимодействия можно вычислить следующим образом:

$$E_{int}(r) = E_{AB}(r) - E_A - E_B, \quad (5)$$

где $E_{AB}(r)$ - полная энергия двухатомной молекулы, E_A и E_B - полные энергии атомов (ионов), составляющих молекулу.

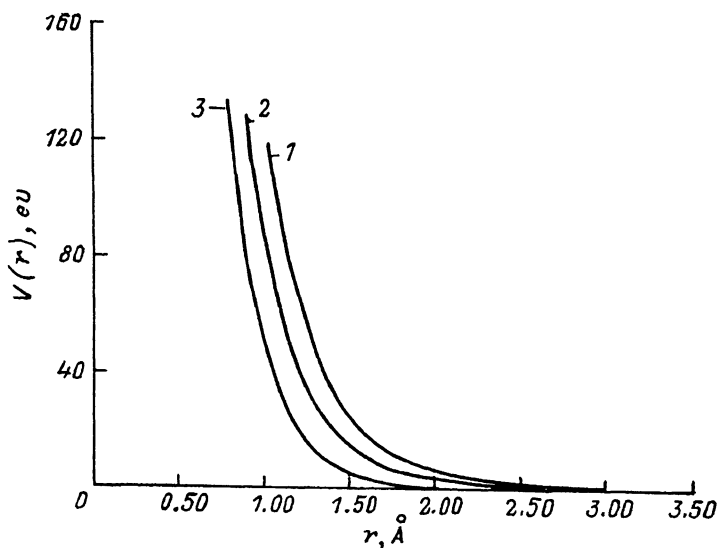


Рис. 2. Потенциал взаимодействия системы $K^+ \rightarrow V$ как функция расстояния: 1 - потенциал, восстановленный методом МОЛКАО, 2 - потенциал Зиглера-Бирсака-Литтмарка, 3 - потенциал Борна-Майера.

Вычисления полной энергии производили по программе *MONSTER GAUSS -81* [4]. В качестве атомных орбиталей выбирались атомные волновые функции слэтеровского типа, аппроксимированные суммой 3-х гауссовых экспонент (внутренний базис программы *MONSTERGAUSS-81-STD-36*):

$$\chi_{jm} = \sum_{i=1}^3 A_i e^{-\alpha_i r^2}. \quad (6)$$

Коэффициенты A_i и α_i (см. табл. 1) протабулированы для элементов 1-3 периодов в [5]. Результаты вычислений полной энергии и погрешность самосогласования приведены в табл. 2. На рис. 1 приведены рассчитанные диаграммы верхних запятых энергетических уровней иона K^+ и атома V , а также энергетические уровни квазимолекулы K^+V для межатомного расстояния $r = 1 \text{ \AA}$. Восстановленный потенциал аппроксимировали двухэкспоненциальной функцией в виде

$$V_S(r) = \frac{1}{r} (2117.2 \exp(-3.217r) + 171.2 \exp(-1.4232r)). \quad (7)$$

Ниже для сравнения приведены дальнедействующая часть потенциала Зиглера-Бирсака-Литтмарка [6], состоящая также из двух экс-

понент, которые дают вклад в потенциальную функцию на больших расстояниях ($r \geq 1 \text{ \AA}$)

$$V_{ZBL}(r) = \frac{1}{2}(1670.4 \exp(-3.441r) + 167.9 \exp(-1.722r)) \quad (8)$$

и потенциал Борна-Майера [7]

$$V_{BM}(r) = 4819.2 \exp(-4.566r) \quad (9)$$

(расстояние в \AA , энергия взаимодействия в эВ).

На рис. 2 изображен восстановленный потенциал взаимодействия $V_S(r)$ (кривая 1) как функция расстояния и для сравнения приведены зависимости потенциалов $V_{ZBL}(r)$ (кривая 2) и $V_{BM}(r)$ (кривая 3) от r .

Видно, что восстановленный потенциал $V_S(r)$ более дальнедействующий, т. е. имеет более плавный характер убывания с расстоянием r , чем $V_{ZBL}(r)$ и $V_{BM}(r)$.

Как уже отмечалось [8, 9], более дальнедействующие потенциалы значительно лучше моделируют рассеяние в области низких энергий ($E_0 < 200 \text{ эВ}$), поэтому следует ожидать, что проведение молекулярно-динамических расчетов с такого типа потенциалами должно значительно улучшить согласие расчетов с экспериментом.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Барановский В.И., Братцев В.Ф., Панин А.И., Третьяк В.М., Методы расчета электронной структуры атомов и молекул. Л.: ЛГУ. 1976. 204 с.
- [2] Фудзитага Ф. Теория молекулярных орбиталей. М.: Мир. 1983. 463 с.
- [3] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел.
- [4] Информационные материалы Специализированного Фонда квантовохимических Программ СО АН СССР. СФКП-87. Новосибирск; 1987.
- [5] P o i z i e r R., K a r i R., C s i z m a d i a L. Handbook of gaussian basis sets. Physical Sciences data. V. 24. Amsterdam, Elsevier, 1985. P. 675.
- [6] Z i e g l e r J.F., B i r s a c k J.P., L i t t m a r k V. The stopping and range of ions in solids. N.Y. Pergamon Press, 1985. P. 321.
- [7] A n d e r s o n H.H., S i g m u n d P. // Danish atomic Energy Commission Rizo Report. N 109. 1965.
- [8] E v s t i f e e v V.V., I v a n o v I.V. // Surface Science. 1989. V. 217. L 373-L376.

[9] Евстифеев В.В., Иванов И.В. // Поверхность.
Физика, химия, механика. 1991. В. 5. С. 26-31.

Научно-исследовательский
Институт прикладной физики
Ташкентского государственного
университета им. В.И. Ленина

Поступило в Редакцию
10 декабря 1991 г.
В окончательной редакции
23 июня 1992 г.