

01;02

Новый подход к вычислению потенциальной энергии взаимодействия двух атомов

© В.П. Кошчев¹, Ю.Н. Штанов²¹ Филиал „Стрела“ Московского авиационного института (Национального исследовательского университета), Жуковский, Московская обл., Россия² Филиал Тюменского индустриального университета в г. Сургут, Сургут, Россия

E-mail: koshcheev1@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2017 г.

Фурье-компонента потенциальной энергии взаимодействия двух атомов представлена в виде многочлена четвертой степени от атомного формфактора. Численный расчет выполнен в приближении экранированного кулоновского потенциала. Показано, что учет принципа Паули приводит к появлению потенциального барьера и дополнительной области притяжения двух атомов. Показано, что данная модель качественно согласуется с результатами расчета с помощью теории функционала плотности.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133

В [1] была исследована проблема применения метода функционала плотности (см., например, [2]) к задаче вычисления потенциальной энергии взаимодействия атомов и ионов. В [3] был предложен альтернативный вариант решения этой задачи, в котором учет принципа Паули для одного из атомов привел к появлению потенциального барьера. Дальнейшее развитие подхода [3] представлено в настоящей работе.

Рассмотрим потенциальную энергию взаимодействия атома с зарядом ядра Z_1e с атомом, заряд ядра которого равен Z_2e ,

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_2=1}^{Z_2} \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_1=1}^{Z_1} \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1}|}, \quad (1)$$

где \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — векторы, определяющие положение ядер атомов; $\mathbf{r}_{1j_1} = \mathbf{r}_1 + \delta\mathbf{r}_{j_1}$ и $\mathbf{r}_{2j_2} = \mathbf{r}_2 + \delta\mathbf{r}_{j_2}$ — векторы, определяющие положение электрона j_1 первого атома и электрона j_2 второго атома.

Флуктуации потенциальной энергии взаимодействия (1) вызываются квантовыми флуктуациями, которые испытывают электроны. Усреднение по квантовым флуктуациям местоположения электронов будем осуществлять с помощью метода [4], который Бете использовал для вычисления атомного формфактора. Проведем усреднение (1) по квадратам модулей волновых функций атомов. Соответствующие средние будем обозначать $\langle \dots \rangle_{e1}$, $\langle \dots \rangle_{e2}$.

Разложим потенциальную энергию взаимодействия (1) в интеграл Фурье

$$\begin{aligned}
 U = & \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) \right. \\
 & + \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \\
 & \left. - \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right). \quad (2)
 \end{aligned}$$

Усредним (2) по квадрату модуля волновой функции первого атома

$$\begin{aligned}
 \langle U \rangle_{e1} = & \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) \right. \\
 & + \frac{4\pi e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e1} \\
 & - \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{e1} - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right), \\
 & \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e1} = F_1(k) \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})),
 \end{aligned}$$

$$\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{e_1} = F_1(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)), \quad (3)$$

где $F_1(k)$ — атомный формфактор, $F_1(0) = Z_1$.

Проведем усреднение $\langle U \rangle_{e_1}$ по квадрату модуля волновой функции второго атома

$$\begin{aligned} \langle U \rangle_{e_1, e_2} = & \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) \right. \\ & \left. - \frac{4\pi e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e_2} \right), \\ \left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e_2} = & F_2(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)). \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, потенциальная энергия взаимодействия двух атомов, усредненная по квадратам модулей волновых функций, имеет вид

$$\langle U \rangle_{e_1, e_2} = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) (Z_2 - F_2(k)) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)), \quad (5)$$

где $U(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)]$ — фурье-компонента потенциальной энергии взаимодействия двух атомов.

Аналогично тому как это делается в кинетической теории [5], добавим к выражению для фурье-компоненты потенциальной энергии взаимодействия двух атомов множитель $(1 - F(k)/Z)$, с помощью которого будем учитывать принцип Паули. Величина $F(k)/Z$ является фурье-компонентой плотности распределения электронов, которая нормирована на единицу. Ожидается, что сомножитель $(1 - F(k)/Z)$ будет действовать аналогично функции распределения Ферми–Дирака, с помощью которой учитывают принцип Паули в системах частиц с полуцелым спином [4]. В [3] принцип Паули был учтен для одного из двух атомов с помощью дополнительного сомножителя

$$U(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)] \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right]. \quad (6)$$

В настоящей работе учтем принцип Паули для обоих атомов с помощью двух дополнительных сомножителей

$$U(k) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right]^2 \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right]^2. \quad (7)$$

Численный расчет выполним для случая $Z_1 = Z_2 = Z$,

$$U_n(k) = \frac{4\pi (Ze)^2}{k^2} \left[1 - \frac{F(k)}{Z} \right]^n. \quad (8)$$

Видно, что формула (8) при различных значениях целого числа $n = 0, 1, 2, 3, 4$ описывает фурье-компоненту потенциальной энергии взаимодействия:

- а) двух одинаковых атомных ядер при $n = 0$;
- б) атомного ядра и атома при $n = 1$;
- с) двух атомов без учета принципа Паули при $n = 2$;
- д) двух атомов с учетом принципа Паули для одного из них при $n = 3$;
- е) двух атомов с учетом принципа Паули для обоих атомов при $n = 4$.

Атомный формфактор в приближении экранированного кулоновского потенциала запишем в виде

$$F(k) = \frac{Z\mu^2}{\mu^2 + k^2}, \quad (9)$$

где $\mu = 1/a$, a — длина экранирования [4].

С помощью теории вычетов (см., например, [6]) по формулам (8) и (9) вычислим потенциальную энергию взаимодействия двух атомов

$$U_n(r) = \frac{(Ze)^2}{r} \frac{2}{(n-1)!} \operatorname{Im} \left[i \frac{d^{(n-1)}}{dk^{(n-1)}} \left(\frac{k^{2n-1} \exp[ikr]}{(k+i\mu)^n} \right) \right]_{k=i\mu}, \quad (10)$$

где $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, $i = \sqrt{-1}$, $\operatorname{Im} z$ — мнимая часть комплексного числа z , $n! = n(n-1)!$

Результат вычисления по формуле (10) для $n = 0.1.2.3$ представлен в [3], а при $n = 4$ имеет вид

$$U_4(r) = \frac{(Ze)^2}{48r} \left[-(\mu r)^3 + 15(\mu r)^2 - 57\mu r + 48 \right] \exp(-\mu r). \quad (11)$$

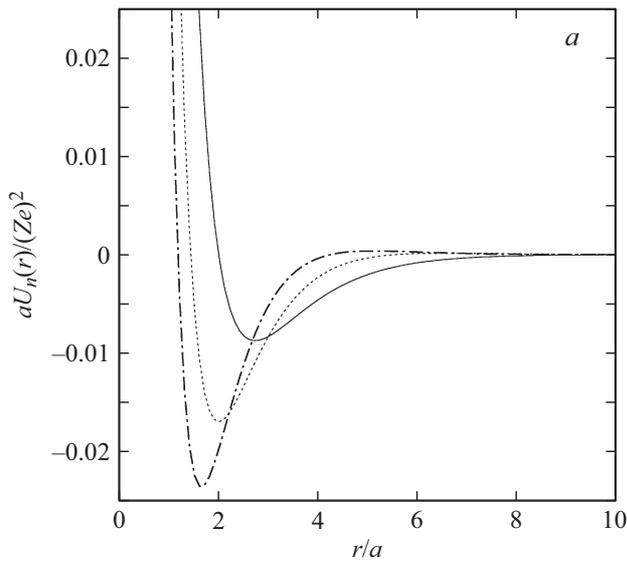


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов без учета принципа Паули $U_2(r)$ (сплошная линия), с учетом принципа Паули для одного атома $U_3(r)$ (пунктирная линия) и с учетом принципа Паули для двух атомов $U_4(r)$ (штрихпунктирная линия) в зависимости от расстояния между ними.

Формула (11) описывает потенциальную энергию взаимодействия с учетом принципа Паули для двух атомов.

С помощью формулы (10) построим потенциальную энергию взаимодействия двух атомов без учета принципа Паули

$$U_2(r) = \frac{(Ze)^2}{2r} (2 - \mu r) \exp(-\mu r). \quad (12)$$

На рис. 1, *a* представлены графики потенциальной энергии взаимодействия с учетом $U_4(r)$ и без учета $U_2(r)$ принципа Паули для двух атомов. Учет принципа Паули для двух атомов приводит к появлению как потенциального барьера, так и дополнительной области притяжения двух атомов, что в увеличенном масштабе представлено на рис. 1, *b* и *c* соответственно. На рис. 1, *a–c* показаны также графики потенциальной энергии взаимодействия для двух атомов с учетом принципа Паули для

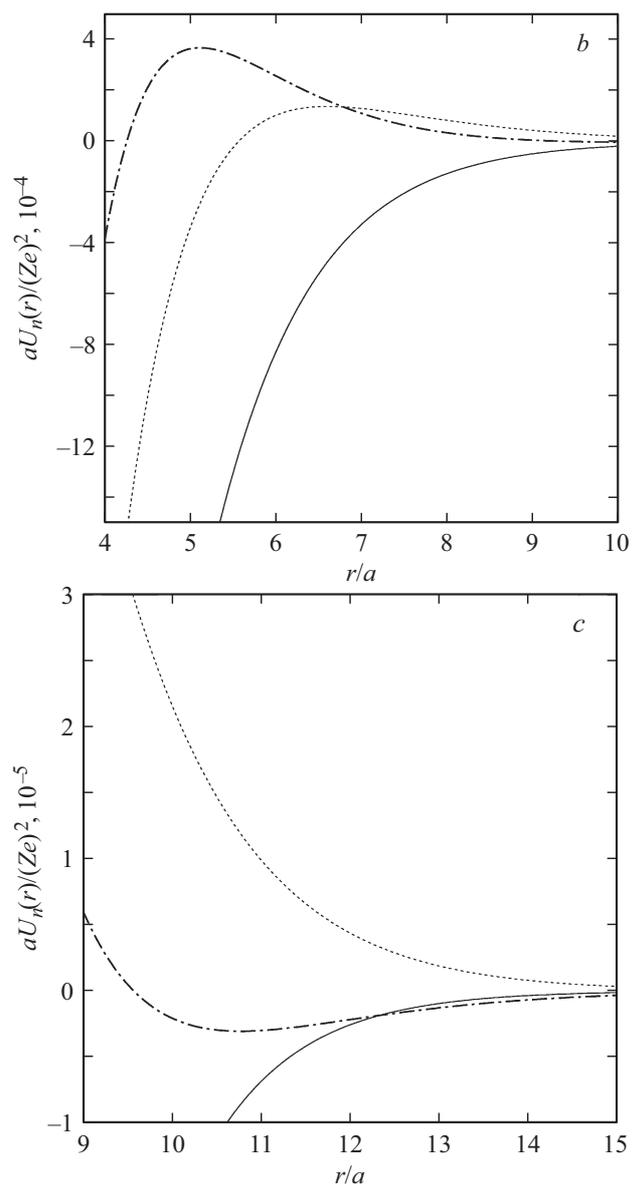


Рис. 1 (продолжение).

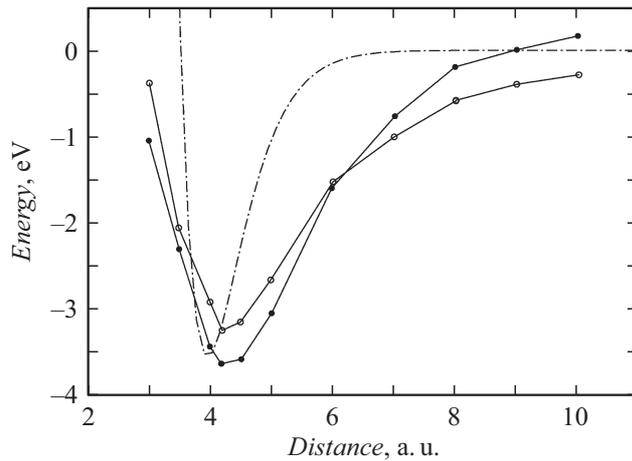


Рис. 2. Зависимость величины энергии связи в димере Si_2 (на атом) от расстояния между атомами (данные работы [7]): темные точки — расчет по методу [7], светлые — расчет по методу Кона–Шэма (пакет FN96md) (1 а.у. длины равняется 0.529 \AA). Результаты нашего расчета $U_4(r)$ были увеличены в 80 раз и представлены штрихпунктирной линией.

одного атома [3]

$$U_3(r) = \frac{(Ze)^2}{8r} ((\mu r)^2 - 7\mu r + 8) \exp(-\mu r).$$

Видно, что дополнительная область притяжения отсутствует, а положение и высота потенциального барьера отличаются от полученных в случае $U_4(r)$. На рис. 2 представлено сравнение результатов расчета с данными, полученными в работе [7]. Для атома кремния длина экранирования $a = 0.194 \text{ \AA}$, а $(Ze^2/a) \approx 14.6 \text{ keV}$. Данная модель лишь качественно согласуется с результатами расчета с помощью теории функционала плотности, так как глубина потенциальной ямы

$$U_4(r = r_{\min} \approx 3.95 \text{ а.у.}) \approx 0.044 \text{ eV},$$

что в 80 раз меньше, чем в [7]. Следует ожидать, что более реалистичные модели электронной плотности (см., например, [8]) позволят

получить количественное согласие нового подхода к вычислению потенциальной энергии взаимодействия двух атомов с результатами расчета с помощью теории функционала плотности.

Список литературы

- [1] *Medvedev M. G., Bushmarinov I.S., Sun J., Perdew J.P., Lyssenko K.A.* // *Science*. 2017. V. 355. N 6320. P. 49–52.
- [2] *Сарры А.М., Сарры М.Ф.* // *ФТТ*. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1237–1243.
- [3] *Панина Т.А., Коцеев В.П., Моргун Д.А., Сафин Н.В.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2010. Т. 74. № 2. С. 180–183.
- [4] *Бете Г.* Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 333 с.
- [5] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
- [6] *Свейников А.Г., Тихонов А.Н.* Теория функций комплексной переменной. М.: Наука, 1974. 319 с.
- [7] *Заводинский В.Г., Горкуша О.А.* // *ФТТ*. 2014. Т. 56. В. 11. С. 2253–2258.
- [8] *Kirkland E.J.* Advanced computing in electron microscopy. Springer Science & Business Media, 2010. 293 p.