УДК 539.1.076

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ АТОМОВ С ПОМОЩЬЮ РЕШЕНИЯ СИСТЕМЫ НЕЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ

© 2023 г. В. П. Кощеев[a], *, Ю. Н. Штанов[b], **

[a]*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет, филиал "Стрела", Жуковский, Московская область, 140180 Россия*

[b]*Тюменский индустриальный университет, филиал ТИУ в г. Сургуте, Сургут, 628404 Россия*

**e-mail: koshcheev1@yandex.ru*

***e-mail: yuran1987@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.06.2022 г.
После доработки 21.08.2022 г.
Принята к публикации 21.08.2022 г.

В первом порядке теории возмущений показано, что потенциальная энергия взаимодействия двух атомов может быть вычислена с помощью решения системы нелинейных уравнений. Систему уравнений строили как с учетом, так и без учета принципа Паули, а атомный формфактор вычисляли с использованием волновых функций, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированных атомов азота. График потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота удовлетворительно согласуется с известными результатами при учете принципа Паули. Показано, что без учета принципа Паули и коллективных колебаний электронов атомов получить согласие с экспериментом не представляется возможным. Показано, что полная энергия двухатомной молекулы является функционалом, который зависит от электронной плотности изолированных атомов.

Ключевые слова: уравнение Шредингера, принцип Паули, приближение Хартри–Фока, коллективные колебания, теория возмущений, потенциальная энергия взаимодействия, электронные термы, решение системы нелинейных уравнений, гамильтониан, волновая функция, квантовые флуктуации, теория функционала плотности.

DOI: 10.31857/S1028096023020048, **EDN:** GKSDEG

ВВЕДЕНИЕ

Новый подход к вычислению потенциальной энергии двухатомных молекул [1] получил свое развитие в [2–5], где было построено уравнение полной энергии двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений с учетом принципа Паули и коллективных (плазменных) колебаний электронов атомов. В настоящей работе вычислена потенциальная энергия взаимодействия двух атомов с помощью решения системы нелинейных уравнений.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера:

$$H\psi = E\psi. \quad (1)$$

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде:

$$H = H^0 + U, \quad (2)$$

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{j_1=1}^{Z_1}\sum_{j_2=1}^{Z_2}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|} - \sum_{j_1=1}^{Z_1}\frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_2|} - \sum_{j_2=1}^{Z_2}\frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j_2}|}, \quad (3)$$

где U – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов, $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ – координаты первого и второго атомного ядра, $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j_1}$ и $\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_{2j_2}$ – координаты j_1-го и j_2-го электронов первого и второго атома соответственно, $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} + \delta\mathbf{r}$, коллективные колебания электронов и ядер описываются вектором $\delta\mathbf{r} = \delta\mathbf{r}_{\text{nucl}} + \delta\mathbf{r}_{\text{el}}$, $r = |\mathbf{r}|$ – расстояние между атомами в молекуле.

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \ldots$ и $E = E^0 + E^1 + \ldots$. Потенциальную энергию (электронные термы) двухатомной молекулы будем искать в первом порядке теории возмущений:

$$E^1 = \left\langle \psi^0 \middle| U \middle| \psi^0 \right\rangle, \quad (4)$$

где угловые скобки $\langle \ldots \rangle$ были введены Дираком [6].

Гамильтониан H^0 представим в виде $H^0 = H_1^0 + H_2^0$, где H_i^0 – гамильтониан i-го атома; $i = 1, 2$. Решение уравнения Шредингера $H^0\psi^0 = E^0\psi^0$, будем искать в виде $\psi^0 = \psi_1^0\psi_2^0$ и $E^0 = E_1^0 + E_2^0$, уравнение Шредингера для i-го изолированного атома имеет вид:

$$H_i^0\psi_i^0 = E_i^0\psi_i^0, \quad (5)$$

где $\psi_i^0 = \psi_i^0(\mathbf{r}_{i1}, \mathbf{r}_{i2}, \ldots, \mathbf{r}_{iZ_i})$.

Известно, что волновая функция двухатомной молекулы должна быть антисимметричной относительно перестановки координат, определяющих местоположения электронов. Если она выбрана в виде произведения волновых функций изолированных атомов $\psi^0 = \psi_1^0\psi_2^0$, то обменные силы будут учитываться отдельно для электронов изолированных атомов и отдельно для электронов, которые принадлежат первому и второму атомам.

Флуктуации потенциальной энергии взаимодействия (3) вызваны квантовыми флуктуациями, которые испытывают электроны. Известно [7], что коллективные колебания атомных ядер в двухатомной молекуле можно описать с помощью уравнения движения для одной частицы с приведенной массой:

$$\mu_{\text{nucl}} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

где m_1 и m_2 – массы ядер первого и второго атома соответственно.

Коллективные колебания электронов в двухатомной молекуле будем описывать с помощью уравнения движения для одной частицы с приведенной массой:

$$\mu_{\text{el}} = \chi m_e,$$

где m_e – масса покоя электрона, а χ – варьируемый параметр, который будет определен ниже. Если $\chi = 0.5$, то это задача двух тел, но в коллективных колебаниях участвуют электроны двух атомов.

Так как средний квадрат амплитуды ядерных колебаний много меньше среднего квадрата амплитуды электронных колебаний в одной и той же потенциальной яме, при усреднении потенциальной энергии взаимодействия двух атомов учитывали только коллективные колебания электронов. Усреднение по квантовым флуктуациям местоположения электронов будем осуществлять с помощью метода [8], который Бете использовал для вычисления атомного формфактора, а усреднение по коллективным колебаниям электронов выполним по квадрату модуля волновой функции гармонического осциллятора в основном состоянии. Соответствующие средние будем обозначать $\left\langle \psi_1^0 \middle| U \middle| \psi_1^0 \right\rangle = \langle \ldots \rangle_{\text{e1}}$, $\left\langle \psi_2^0 \middle| U \middle| \psi_2^0 \right\rangle = \langle \ldots \rangle_{\text{e2}}$ и $\left\langle \psi^0 \middle| U \middle| \psi^0 \right\rangle_{\text{pl}} = \langle \ldots \rangle_{\text{pl}}$.

Разложим потенциальную энергию взаимодействия (3) в интеграл Фурье:

$$U = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) + \right.$$
$$+ \frac{4\pi e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) -$$
$$- \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) -$$
$$\left. - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right). \quad (6)$$

Усредним (2) по квадрату модуля волновой функции электронов первого атома:

$$\langle U \rangle_{e1} = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) + \right.$$
$$+ \frac{4\pi e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{\text{e1}} -$$
$$- \frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} \left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{\text{e1}} -$$
$$\left. - \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right), \quad (7)$$
$$\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{\text{e1}} =$$
$$= F_1(k) \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})),$$
$$\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{\text{e1}} = F_1(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)),$$

где $F_1(k)$ – атомный формфактор; $F_1(0) = Z_1$.

Проведем усреднение $\langle U \rangle_{\text{e1}}$ по квадрату модуля волновой функции электронов второго атома:

$$\langle U \rangle_{\text{e1,e2}} = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \times$$
$$\times \left(\frac{4\pi Z_2 e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) - \right.$$
$$\left. - \frac{4\pi e^2}{k^2} (Z_1 - F_1(k)) \left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{\text{e2}} \right), \quad (8)$$
$$\left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{\text{e2}} = F_2(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)).$$

Усредним потенциальную энергию взаимодействия двух атомов по квадрату модуля волновой функции гармонического осциллятора в основном состоянии:

$$\langle U(r)\rangle_{el,e2,pl} = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{4\pi e^2}{k^2}[Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)]\times \times \exp\left[-k^2\sigma^2\right]\exp(i\mathbf{kr}), \quad (9)$$

где $U_2(k,\sigma) = \frac{4\pi e^2}{k^2}[Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)] \times \exp\left[-k^2\sigma^2\right]$ – фурье-компонента потенциальной энергии взаимодействия двух атомов, $\sigma^2 = \frac{\hbar}{4\omega\mu_{el}}$ – средний квадрат амплитуды коллективных колебаний электронов в расчете на одну степень свободы, упругая постоянная $\omega^2\mu_{el} = U''(r_{min})$ есть значение второй производной в минимуме потенциальной энергии молекулы.

Аналогично тому, как это делается в кинетической теории [9], 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. Тогда

$$U_4(k,\sigma) = \frac{4\pi Z_1 Z_2 e^2}{k^2}\left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1}\right]^2 \times \times \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2}\right]^2 \exp\left[-k^2\sigma^2\right]. \quad (10)$$

Выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух атомов (электронного терма) имеет вид:

$$U_{2,4}(r) = \int U_{2,4}(k,\sigma)\exp(i\mathbf{kr})\frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad (11)$$

где потенциальная энергия $U_2(r)$ вычисляется без учета принципа Паули, а $U_4(r)$ – с его учетом.

Условие применимости поправки в первом порядке теории возмущений к энергии системы в невозмущенном состоянии имеет вид:

$$|U(r) \ll |E^0|.$$

Учет коллективных колебаний электронов приводит к самосогласованной системе уравнений:

$$U'(r_{min}) = 0, \quad U''(r_{min}) = \frac{\hbar^2}{16\chi m_e\sigma^4}, \quad (12)$$

где $U(r)$ зависит от σ согласно (11).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [10], что вместо многочастичного уравнения Шредингера (5) строят одночастичные приближения на основе уравнений Хартри–Фока или формализма теории функционала плотности. Например, фурье-компонента плотности распределения электронов атома азота имеет вид:

$$F(k) = \int n(\mathbf{r})\exp(-i\mathbf{kr})d^3\mathbf{r}, \quad (13)$$

где $n(\mathbf{r}) = 2|\psi_{1s}(\mathbf{r})|^2 + 2|\psi_{2s}(\mathbf{r})|^2 + 3|\psi_{2p}(\mathbf{r})|^2$ – электронная плотность изолированного атома азота.

Таким образом, полная энергия двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений является функционалом

$$E = E_1^0[n_1(\mathbf{r})] + E_2^0[n_2(\mathbf{r})] + U[n_1(\mathbf{r}), n_2(\mathbf{r})], \quad (14)$$

где $n_1(\mathbf{r})$ и $n_2(\mathbf{r})$ – электронные плотности первого и второго изолированного атома соответственно.

Зависимость полной энергии изолированного атома от его электронной плотности $E_1^0 = E_1^0[n_1(\mathbf{r})]$ для уравнений Хартри–Фока и уравнений теории функционала плотности подробно обсуждали в [10]. Волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированных атомов азота, и энергия E_i^0 представлены в [11].

Результаты численного решения системы уравнений (12) показаны на рис. 1 для молекул азота. Имеют место точки пересечения графика гипер-

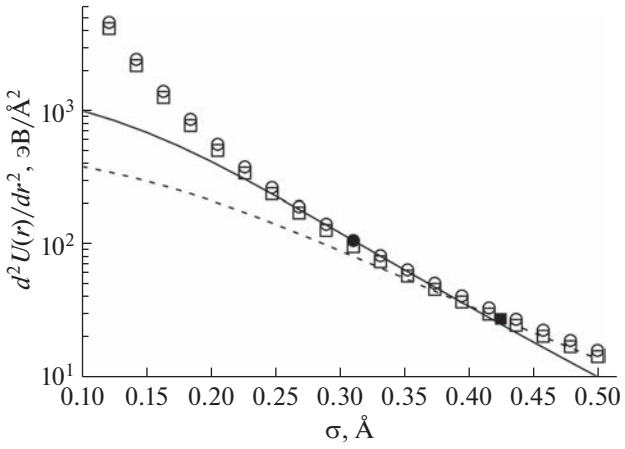

Рис. 1. График второй производной потенциальной энергии $U''(r) = d^2U(r)/dr^2$ в точке возможного экстремума r_{min} при различных значениях σ для молекулы азота: U_4 (сплошная линия); U_2 (пунктир). Гипербола $U''(r_{min}) = \hbar^2/16\chi m_e\sigma^4$ при $\chi = 0.4792$ обозначена кружками, при $\chi = 0.533$ – квадратиками. Точки пересечения $U''(r) = d^2U(r)/dr^2$ с гиперболой для U_4 – ● и U_2 – ■.

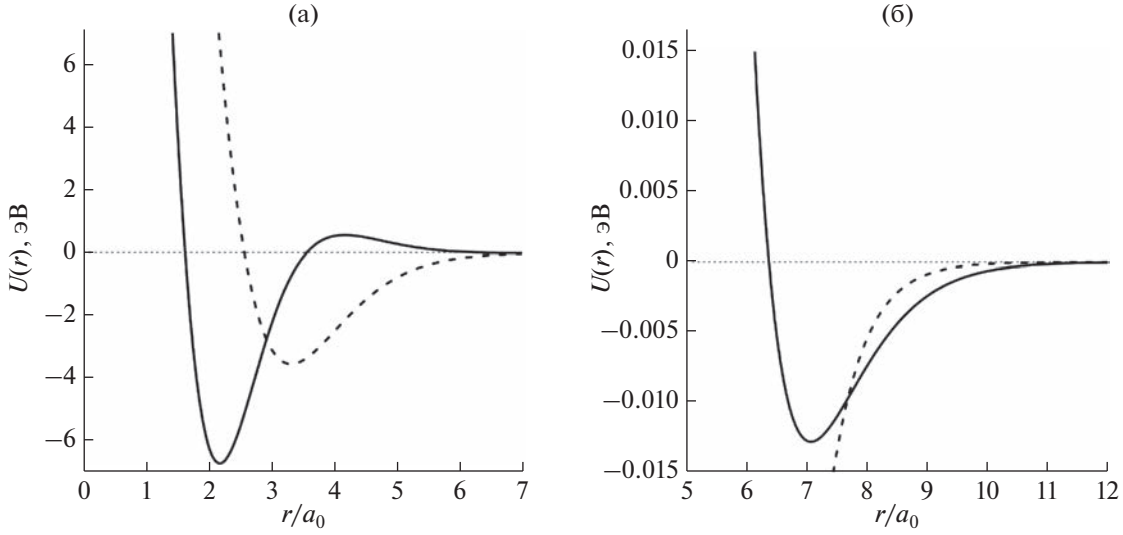

Рис. 2. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов азота в зависимости от расстояния между ними: а – $r/a_0 \in [0;7]$; б – $r/a_0 \in [5;12]$. Сплошная линия – расчет U_4 при $\chi = 0.4792$, пунктир – расчет U_2 при $\chi = 0.533$.

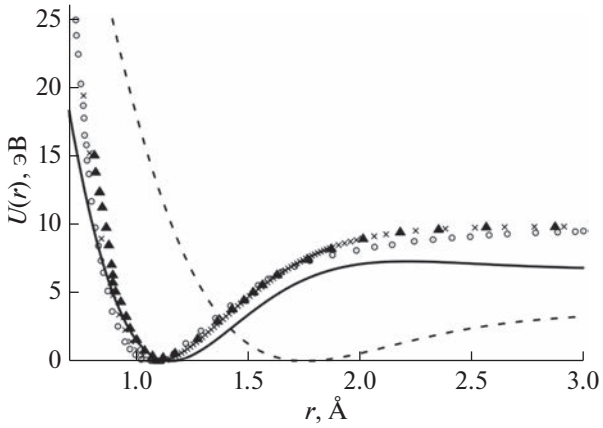

Рис. 3. Результаты сравнения потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота, полученные по формуле (11) при $\chi = 0.4792$ (U_4, сплошная линия) и $\chi = 0.533$ (U_2, пунктир), а также расчеты [14] (▲), [15] (○), [16] (×).

болы $U''(r_{\min}) = \hbar^2/16\chi m_e\sigma^4$ с расчетными значениями второй производной потенциальной энергии $U_{2,4}(r)$ в точке возможного экстремума $r_{\min}$ при различных значениях $U''(r_{\min})$ для молекулы азота в зависимости от параметра $\chi_{2,4}$. График потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота в зависимости от расстояния между ними для двух точек пересечения, которые определяют единственное решение системы нелинейных уравнений (12), был вычислен с помощью [12, 13] (рис. 2). На рис. 3 представлено сравнение графика на рис. 2а с результатами [14–16]. Видно, что учет принципа Паули приближает результаты к данным [14–16]. Дополнительные материалы размещены в [13].

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-07-00236 а).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кощеев В.П., Штанов Ю.Н.* // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. Вып. 13. С. 28. https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133
2. *Кощеев В.П., Штанов Ю.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 53. https://doi.org/10.1134/S0207352819080079
3. *Кощеев В.П., Штанов Ю.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 8. С. 97. https://doi.org/10.31857/S1028096020080105
4. *Кощеев В.П., Штанов Ю.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 2. С. 109. https://doi.org/10.31857/S1028096022020066
5. *Кощеев В.П., Штанов Ю.Н.* // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48. Вып. 10. С. 28. https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.10.52553.19148
6. *Дирак П.А.М.* Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 479 с.
7. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1974. 752 с.
8. *Бете Г.* Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 333 с.
9. *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Физическая кинетика. М.: Физматлит, 2007. 536 с.

10. *Сарры А.М., Сарры М.Ф.* // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 6. С. 1237. https://www.elibrary.ru/rcsqrj
11. *Clementi E., Roetti C.* // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. № 3. P. 177. https://doi.org/10.1016/S0092-640X(74)80016-1
12. А.с. 2020617054 (РФ). Программа для моделирования потенциальной энергии взаимодействия атомов с водородоподобными волновыми функциями / Роспатент. Штанов Ю.Н., Кощеев В.П. // Б.И. 2020. С. 1.
13. *Штанов Ю.Н., Кощеев В.П., Моргун Д.А.* Библиотека программ "JINRLIB". URL: http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinrlib/tropics/index.html [Электронный ресурс] (дата обращения: 20.05.2022).
14. *Seunghoon L., Huanchen Z., Sandeep S., Umrigar C. J., Kin-Lic Chan G.* // J. Chem. Theory Comput. 2021. V. 17. № 6. P. 3414. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.1c00205
15. *Bhattacharya D., Shamasundar K.R., Emmanouilidou A.* // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. № 36. P. 7778. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c04613
16. *Xiangzhu Li, Paldus J.* // J. Chem. Phys. 2008. V. 129. P. 054104. https://doi.org/10.1063/1.2961033

Modeling of the Potential Energy of Interaction of Two Atoms by Solving a System of Nonlinear Equations

V. P. Koshcheev[1], *, Yu. N. Shtanov[2], **

[1]*Moscow Aviation Institute (National Research University), Strela Branch, Moscow oblast, Zhukovskii, 140180 Russia*
[2]*Industrial University of Tyumen, Surgut Branch, Surgut, 628404 Russia*
**e-mail: koshcheev1@yandex.ru*
***e-mail: yuran1987@mail.ru*

In the first order of perturbation theory, it is shown that the potential energy of interaction between two atoms can be calculated by solving a system of nonlinear equations. The system of equations has been constructed both with and without regard to the Pauli principle, and the atomic form factor has been calculated using wave functions that approximate the solution of the Hartree–Fock equation for isolated nitrogen atoms. The graph of the potential energy of the interaction of two nitrogen atoms satisfactorily agrees with the known results when the Pauli principle is taken into account. It is shown that without taking into account the Pauli principle and collective oscillations of the electrons of atoms, it is not possible to obtain agreement with experiment. It is shown that the total energy of a diatomic molecule is a functional that depends on the electron density of isolated atoms.

Keywords: Schrödinger equation, Pauli principle, Hartree–Fock approximation, collective fluctuations, perturbation theory, potential interaction energy, electronic terms, solution of a system of nonlinear equations, Hamiltonian, wave function, quantum fluctuations, density functional theory.