

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

Кошечев Владимир Петрович<sup>1,\*</sup>,

Штанов Юрий Николаевич<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup> НИИУ МАИ, филиал “Стрела”, г. Жуковский, [koshcheev1@yandex.ru](mailto:koshcheev1@yandex.ru)

<sup>2</sup> Тюменский индустриальный университет, филиал ТИУ в г. Сургуте, г. Сургут

\*e-mail: [koshcheev1@yandex.ru](mailto:koshcheev1@yandex.ru), \*\*e-mail: [yuran1987@mail.ru](mailto:yuran1987@mail.ru)

В первом порядке теории возмущений показано, что потенциальная энергия взаимодействия двух атомов может быть вычислена с помощью решения системы нелинейных уравнений.

**Ключевые слова:** в первом порядке теории возмущений; потенциальная энергия взаимодействия двух атомов; решение системы нелинейных уравнений.

Новый подход к вычислению потенциальной энергии двухатомных молекул [1] получил свое развитие в [2], где была построена полная энергия двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений с учетом принципа Паули и коллективных (плазменных) колебаний атомных электронов. В настоящей публикации вычисляется потенциальная энергия взаимодействия двух атомов с помощью решения системы нелинейных уравнений.

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 атомных электронов и ядер описываются вектором  $\delta\mathbf{r} = \delta\vec{r}_{nucl.} + \delta\vec{r}_{el.}$ .

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

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

где угловые скобки  $\langle \dots \rangle$  были введены Дираком [3].

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  $E^0 = E_1^0 + E_2^0$ , где уравнение Шредингера для  $i$ -го изолированного атома имеет вид

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

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

Известно, что волновая функция двухатомной молекулы должна быть антисимметричной относительно перестановки координат, определяющих местоположения электронов. Это требование может быть учтено с помощью детерминанта (определителя) Слэтера

$$\psi^0 = \det \begin{pmatrix} \psi_{11}^0 & \psi_{12}^0 \\ \psi_{21}^0 & \psi_{22}^0 \end{pmatrix},$$

где  $\psi_{ij}^0 = \psi_{ij}^0(\mathbf{r}_{j1}, \mathbf{r}_{j2}, \dots, \mathbf{r}_{jz_i})$  – волновая функция  $i$ -го атома зависит от координат электронов  $j$ -го атома.

Если волновая функция двухатомной молекулы выбрана в виде произведения волновых функций изолированных атомов  $\psi^0 = \psi_1^0 \psi_2^0$ , то будет учитываться отдельно учет обменных сил для электронов изолированных атомов и для электронов, которые принадлежат первому и второму атомам.

Флуктуации потенциальной энергии взаимодействия (3) вызываются квантовыми флуктуациями, которые испытывают атомные электроны. Известно [4], что коллективные колебания атомных ядер в двухатомной молекуле описываются с помощью уравнения движения для одной частицы с приведенной массой

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

где  $m_1$  и  $m_2$  — массы атомных ядер первого и второго атома, соответственно.

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

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

где  $m_e$  - масс покоя электрона, а  $\chi$  — 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, то при усреднении потенциальной энергии взаимодействия двух атомов учитывались только коллективные колебания атомных электронов. Усреднение по квантовым флуктуациям местоположения атомных электронов будем осуществлять с помощью метода [5], который Бете использовал для вычисления атомного форм-фактора, а усреднение по коллективным колебаниям атомных электронов выполним по квадрату модуля волновой функции

гармонического осциллятора в основном состоянии. Соответствующие средние будем обозначать  $\langle \Psi_1^0 | U | \Psi_1^0 \rangle = \langle \dots \rangle_{e1}$ ,  $\langle \Psi_2^0 | U | \Psi_2^0 \rangle = \langle \dots \rangle_{e2}$  и  $\langle \Psi^0 | U | \Psi^0 \rangle_{pl} = \langle \dots \rangle_{pl}$ .

Разложим потенциальную энергию взаимодействия (3) в интеграл Фурье

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

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

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

$$\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{1j_1} - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e1} = F_1(k) \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2}));$$

$$\left\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{1j_1})) \right\rangle_{e1} = F_1(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)),$$

где  $F_1(k)$  – атомный форм-фактор;  $F_1(0) = Z_1$ .

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

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

$$\left\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_{2j_2})) \right\rangle_{e2} = F_2(k) \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)).$$

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

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

где  $U_2(k, \sigma) = \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)] \exp[-k^2 \sigma^2]$  – Фурье-компонента

потенциальной энергии взаимодействия двух атомов;  $\sigma^2 = \frac{\hbar}{4\omega\mu_{el.}}$  – средний квадрат

амплитуды коллективных колебаний атомных 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;  $r = |\mathbf{r}|$  – расстояние между атомами в

молекуле.

Аналогично тому, как это делается в кинетической теории [6] 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 атомных электронов, которая нормирована на единицу. Тогда

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

Выражение для потенциальной энергии взаимодействия двух атомов (электронного терма) с учетом принципа Паули и коллективных колебаний атомных электронов имеет вид

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

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

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

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

Видно, что учет коллективных колебаний атомных электронов приводит к самосогласованной системе уравнений

$$\begin{aligned} U'(\mathbf{r}_{\min}) &= 0 \\ U''(\mathbf{r}_{\min}) &= \frac{\hbar^2}{16\chi m_e \sigma^4}, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $U(\mathbf{r})$  зависит от  $\sigma$  согласно (11).

Известно [7], что вместо многочастичного уравнения Шредингера (5) строятся одночастичные приближения на основе уравнений Хартри – Фока или формализма теории функционала плотности. Например, Фурье-компонента плотности распределения электронов атома азота имеет вид

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

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

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

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

Зависимость полной энергии изолированного атома от электронной плотности этого атома  $E_i^0 = E_i^0[n_i(\vec{r})]$  для уравнений Хартри – Фока и уравнений теории функционала плотности подробно обсуждалась в [7].

Волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированных атомов азота, и энергии  $E_i^0$  представлены в [8]. Численное решение системы уравнений (12) представлено на рис.1 для молекул азота. Видно, что имеют место точки пересечения графика гиперболы  $U''(\mathbf{r}_{\min}) = \hbar^2 / 16\chi m_e \sigma^4$  с расчетными значениями

второй производной от 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  $\chi_{2,4}$ . Значения  $U''(r_{\min})$  в точках пересечения на рис.1 для молекулы азота представлены в таблице 1. График потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота в зависимости от расстояния между ними для двух точек пересечения был вычислен с помощью [9,10] на рис.2а - рис.2б. Полную энергию двух изолированных атомов азота  $E_{N_2}^0 \approx -108.8$  а.е. найдем с помощью [8] (1а.е.=1hartree=27.21eV). На рис. 3 представлены результаты сравнения расчетов [13, 14] и потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота.

Сравнить результаты вычисления полной энергии молекулы азота с расчетами, которые были недавно опубликованы в [11], весьма затруднительно, так как значения полной энергии изолированных атомов азота в [11] существенно отличаются от тех, что приведены в [8]. Так как полная энергия изолированного атома является собственным значением энергии соответствующей собственной волновой функции, то её изменение должно сопровождаться изменением волновой функции, что приведет к изменению атомного форм-фактора, который определяет зависимость потенциальной энергии взаимодействия между атомами в молекуле. Тем не менее, три основных спектральных параметра потенциала взаимодействия удовлетворительно согласуются с табличными данными [12]. Дополнительные материалы к статье размещены в [10].

### **Финансирование работы**

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-07-00236 а.

### **Конфликт интересов**

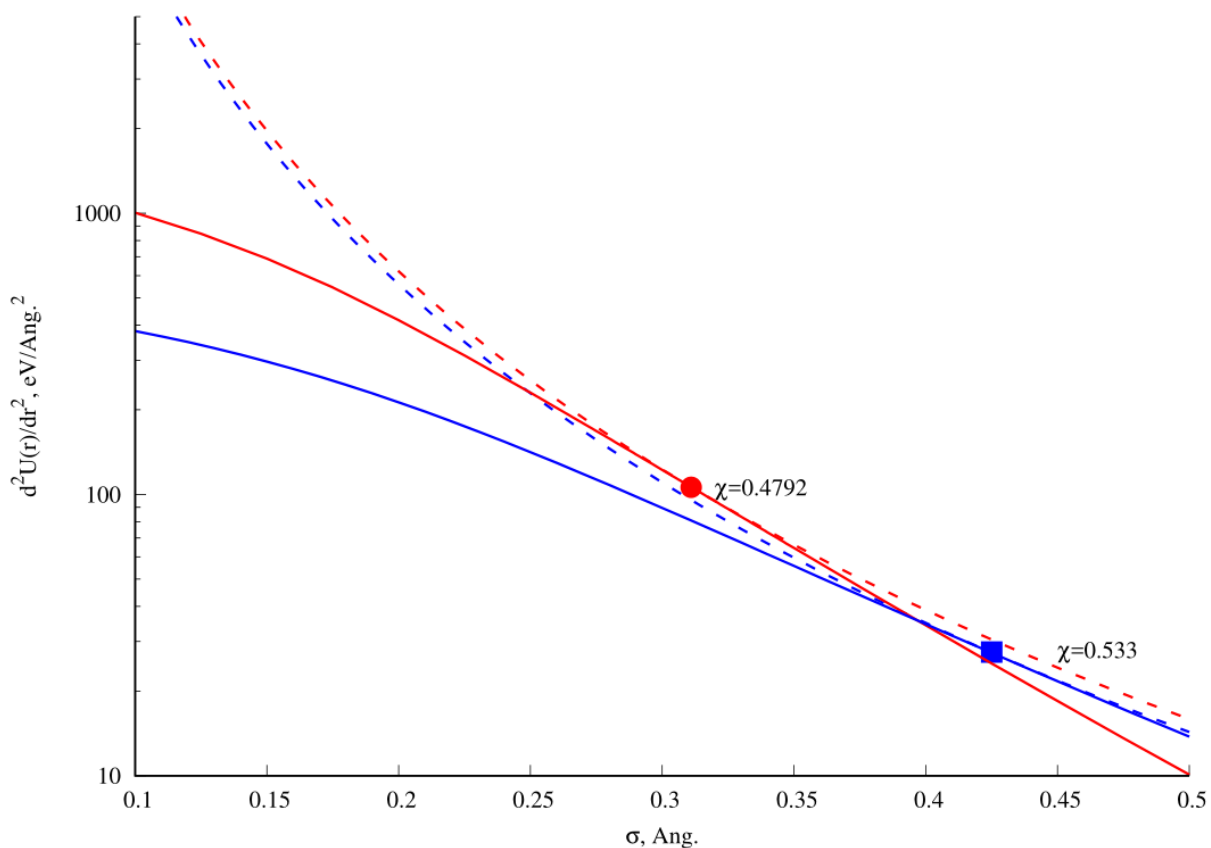
Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

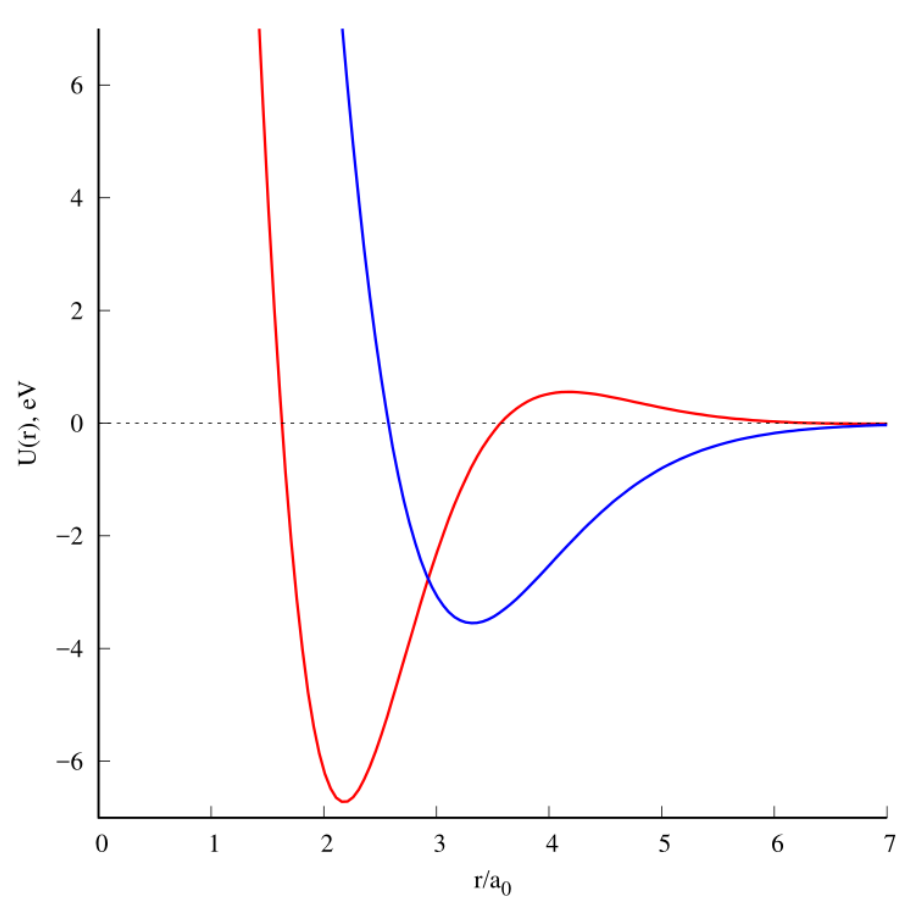
1. В.П. Кощев, Ю.Н. Штанов, Письма в ЖТФ, **44**(13), 28 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133
2. В.П. Кощев, Ю.Н. Штанов, Письма в ЖТФ, **48**(10), 28 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.10.52553.19148
3. П.А.М. Дирак, *Принципы квантовой механики* (М.: Наука, 1979). 479 с.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1974. 752 с.
5. Г. Бете, *Квантовая механика*, (М.: Мир, 1965). 333 с.
6. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, *Физическая кинетика* (М.: Физматлит. 2007), 536 с.
7. Сарры А. М., Сарры М. Ф. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1237–1243
8. E. Clementi, C. Roetti, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **14**(3), 177 (1974). DOI: 10.1016/S0092-640X(74)80016-1
9. Ю.Н. Штанов, В.П. Кощев, *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020617054*, (М.: Роспатент, 2020).
10. Ю.Н. Штанов, В.П. Кощев, Д.А. Моргун, *Библиотека программ «JINRLIB»*. URL: <http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinrlib/tropics/index.html> (дата обращения: 10.01.2022)
11. L. Seunghoon, Z. Huanchen, S. Sandeep, C. J. Umrigar, G. Kin-Lic Chan, J. Chem. Theory Comput. **17**(6), 3414 (2021). DOI: 10.1021/acs.jctc.1c00205
12. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, *Справочник по молекулярной и атомной физике* (М.: Атомиздат. 1980), 240 с.
13. Debarati Bhattacharya et al. // J. Phys. Chem. A 2021, 125, 36, 7778-7787
14. Xiangzhu Li, Josef Paldus // J. Chem. Phys. 129, 054104 (2008); doi: 10.1063/1.2961033



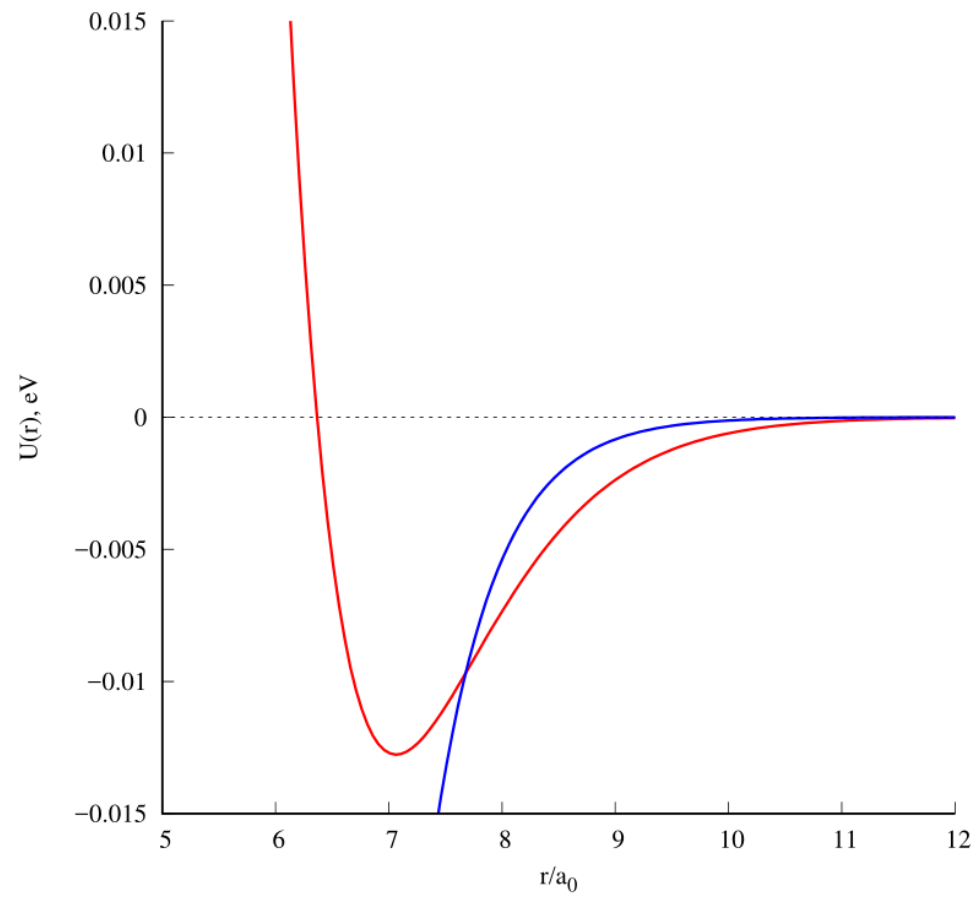
Список илл.



**Рис.1.** График второй производной от потенциальной энергии  $U''(r) = \frac{d^2U(r)}{dr^2}$  в точке возможного экстремума  $r_{\min}$  при различных значениях  $\sigma$  для молекулы азота:  $U_4$  – красная сплошная линия и  $U_2$  – синяя сплошная линия. Пунктирной красной линией обозначена гипербола  $U''(r_{\min}) = \hbar^2 / 16\chi m_e \sigma^4$ , при  $\chi = 0.4792$ , синяя пунктирная линия при  $\chi = 0.533$ . Точки пересечения  $U''(r) = \frac{d^2U(r)}{dr^2}$  с гиперболой для  $U_4$  – ● и  $U_2$  – ■.

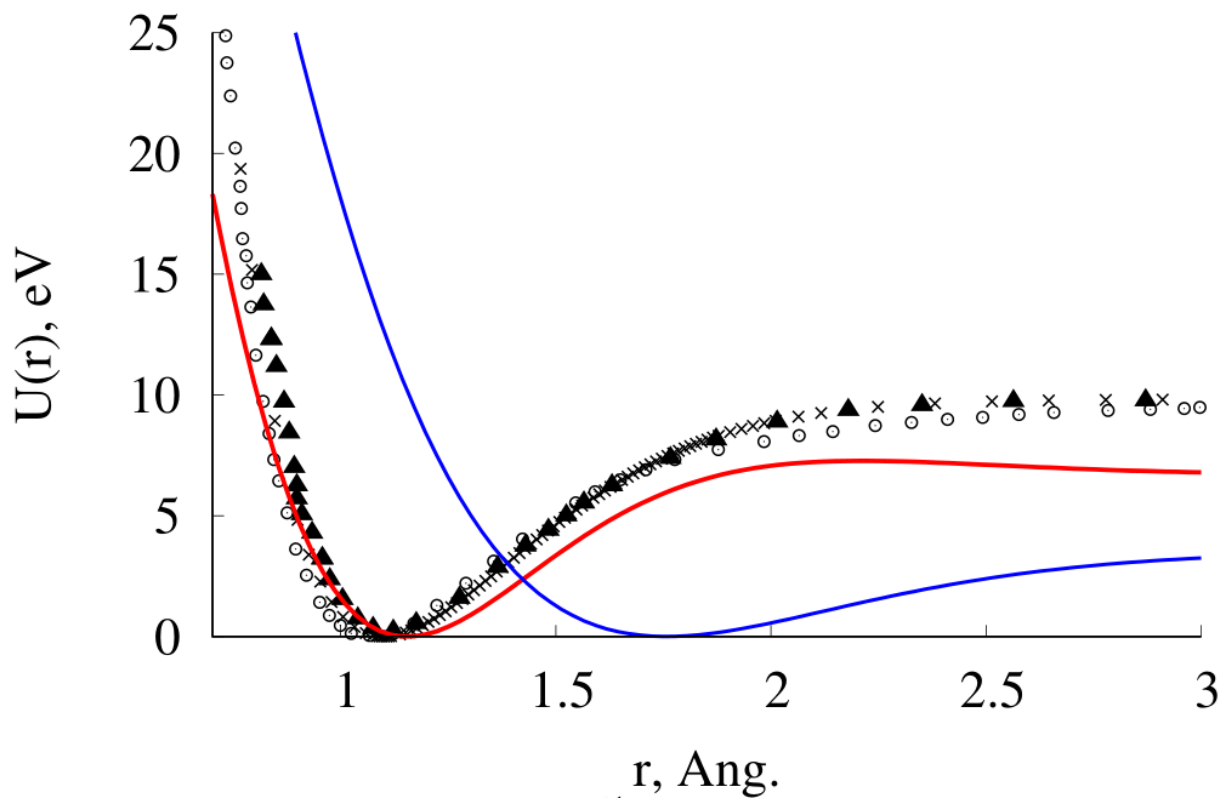


**а)**



**б)**

**Рис.2.** Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов азота в зависимости от расстояния между ними. Красной линией обозначен расчет  $U_4$  при  $\chi = 0.4792$ , синей линией обозначен расчет  $U_2$  при  $\chi = 0.533$ .



**Рис.3.** Результаты сравнения потенциальной энергии взаимодействия двух атомов азота полученных по формуле (11) при  $\chi = 0.4792$  ( $U_4$ , красная линия  $\sigma=0.311$  Анг.) и  $\chi = 0.533$  ( $U_2$  синяя линия  $\sigma=0.425$  Анг.), а также расчеты из работ [11] –  $\blacktriangle$ , [13] –  $\circ$ , [14] –  $\times$ .