

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ И ФУНКЦИИ ЭКРАНИРОВАНИЯ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ АЗОТА В ПЕРВОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

COMPUTER SIMULATION OF THE TOTAL ENERGY AND SCREENING FUNCTION OF A DIATOMIC NITROGEN MOLECULE IN THE FIRST ORDER OF PERTURBATION THEORY

В.П. Кощеев¹, Ю.Н. Штанов² / V. P. Koshcheev¹, Yu. N. Shtanov²

¹НИУ МАИ, филиал «Стрела», г. Жуковский, Московской обл., Россия. E-mail: koshcheev1@yandex.ru

²Тюменский индустриальный университет, филиал ТИУ в г. Сургуте, г. Сургут, Россия. E-mail: yuran1987@mail.ru

Аннотация. В рамках нового подхода к задаче вычисления полной энергии двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений показано, что функция экранирования потенциальной энергии является решением уравнения диффузионного типа, в котором роль временной переменной играет средний квадрат амплитуды коллективных колебаний электронов в расчете на одну степень свободы.

Annotation. Within the framework of a new approach to the problem of calculating the total energy of a diatomic molecule in the first order of perturbation theory, it is shown that the potential energy screening function is a solution to a diffusion-type equation in which the role of a time variable is played by the average square of the amplitude of collective oscillations of electrons per one degree of freedom.

Новый подход к вычислению полной энергии двухатомной молекулы в первом порядке теории возмущений с учетом принципа Паули и коллективных (плазменных) колебаний атомных электронов был предложен в [1-2]. В настоящей публикации вычисляется полная энергия и функция экранирования двухатомной молекулы.

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера

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

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

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

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \sum_{i=1}^{Z_1} \sum_{j=1}^{Z_2} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j} - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j}|} - \sum_{i=1}^{Z_1} \frac{Z_2 e^2}{|\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j} - \mathbf{r}_2|} - \sum_{j=1}^{Z_2} \frac{Z_1 e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_{2j}|},$$

где U – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов; \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 – координаты первого и второго атомного ядра; $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1j}$ и $\mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_{2j}$ – 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 $\delta\mathbf{r} = \delta\mathbf{r}_{\text{мел.}} + \delta\mathbf{r}_{\text{гл.}}$; $|\mathbf{r}|$ – расстояние между атомами в молекуле.

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots$ и $E = E^0 + E^1 + \dots$. 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

$$H_i^0\psi_i^0 = E_i^0\psi_i^0,$$

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

Известно, что волновая функция двухатомной молекулы должна быть антисимметричной относительно перестановки координат, определяющих местоположения электронов. Если волновая функция двухатомной молекулы 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. Потенциальную энергию (электронные термы) двухатомной молекулы найдем в первом порядке теории возмущений [1-2]

$$U(r, \Delta) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r, \Delta), \quad (3)$$

где $\Phi(r, \Delta) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{k} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right] \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right] \sin(kr) \exp[-k^2 \Delta] dk$ – функция

экранирования потенциальной энергии; $\Delta = \sigma^2$ – средний квадрат амплитуды коллективных колебаний электронов в расчете на одну степень свободы.

Непосредственной подстановкой можно показать, что функция экранирования потенциальной энергии является решением уравнения диффузионного типа

$$\frac{\partial \Phi(r, \Delta)}{\partial \Delta} = \frac{\partial^2 \Phi(r, \Delta)}{\partial r^2}. \quad (4)$$

Так как функция экранирования удовлетворяет граничным $\Phi(0, \Delta) = 0$ и начальным условиям $\Phi(r, 0) = \Phi(r_0)$, то решение уравнения диффузионного типа может быть записано в виде [3]

$$\Phi(r, \Delta) = \int_0^{\infty} G(r, r_0, \Delta) \Phi(r_0) dr_0, \quad (5)$$

$$\text{где } G(r, r_0, \Delta) = (4\pi\Delta)^{-1/2} \left[\exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{4\Delta}\right) - \exp\left(-\frac{(r+r_0)^2}{4\Delta}\right) \right].$$

Если атомный форм-фактор выбран в виде экранированного кулоновского потенциала

$$F(k) = \frac{Z\mu^2}{\mu^2 + k^2}, \quad (6)$$

где μ^{-1} – длина экранирования, то начальное условие без учета принципа Паули получим в виде [4]

$$\Phi(r, 0) = \frac{1}{2}(2 - \mu r) \exp(-\mu r) \quad (7)$$

С помощью (5-7) вычислим функцию экранирования потенциальной энергии без учета принципа Паули

$$\begin{aligned} \Phi(r, \Delta) \Big|_{\Delta \rightarrow 0} = & \frac{1}{96\sqrt{\pi}} \left[\mu^2 \sigma r (60 + 16\mu^2 \sigma^2) \exp\left(-\frac{r^2}{4\sigma^2}\right) + \right. \\ & + \sqrt{\pi} \exp(-\mu r + \mu^2 \sigma^2) \operatorname{erfc}\left(-\frac{r}{2\sigma} + \mu\sigma\right) \times \\ & \times (8\mu^6 \sigma^6 - \mu^3 (r^3 + 66\sigma^2 r) + 6\mu^4 \sigma^2 (r^2 + 12\sigma^2) + 3\mu^2 (5r^2 + 48\sigma^2) - \\ & - 12\mu^5 \sigma^4 r - 57\mu r + 48) - \sqrt{\pi} \exp(\mu r + \mu^2 \sigma^2) \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{2\sigma} + \mu\sigma\right) \times \\ & \times (8\mu^6 \sigma^6 + \mu^3 (r^3 + 66\sigma^2 r) + 6\mu^4 \sigma^2 (r^2 + 12\sigma^2) + 3\mu^2 (5r^2 + 48\sigma^2) + \\ & \left. + 12\mu^5 \sigma^4 r + 57\mu r + 48) \right]. \end{aligned}$$

Потенциальная энергия (электронные термы) двухатомной молекулы азота вычислена с атомным форм-фактором вида

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

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.

Волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри-Фока для изолированных атомов и ионов азота, и энергии E_i^0 представлены в [5]. Видно [1-2], что учет коллективных колебаний атомных электронов приводит к самосогласованной системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial U(r, \Delta)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(U(r, \Delta) + \Delta \frac{\partial^2 U(r, \Delta)}{\partial r^2} \right) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Численное решение системы уравнений (8) в приближении Хартри-Фока, которое определяют единственное решение для молекулы N(4s)+N(4s) дает $\Delta = 0.0977 \text{ \AA}^2$; для N(2p)+N(2p) дает $\Delta = 0.10309 \text{ \AA}^2$ и для N(2d)+N(2d) дает $\Delta = 0.10091 \text{ \AA}^2$. Для экранированного кулоновского потенциала решение системы (8) дает значения $\Delta = 0.08852 \text{ \AA}^2$ при $\mu = 2.722 \text{ \AA}^{-1}$.

Сравнение потенциальной энергии взаимодействия в приближении Хартри-Фока для молекулы азота в состоянии 4s с расчетом в приближении экранированного кулоновского потенциала представлено на рис.1. На рис. 2. представлены результаты расчета полной энергии двух атомов азота в зависимости от их квантовых состояний [5], в сравнении результатами работы [6].

Видно, что число слагаемых при использовании экранированного кулоновского потенциала невелико, в отличие от приближения Хартри-Фока, где число слагаемых порядка 350000. Дополнительные материалы к статье размещены в [7].

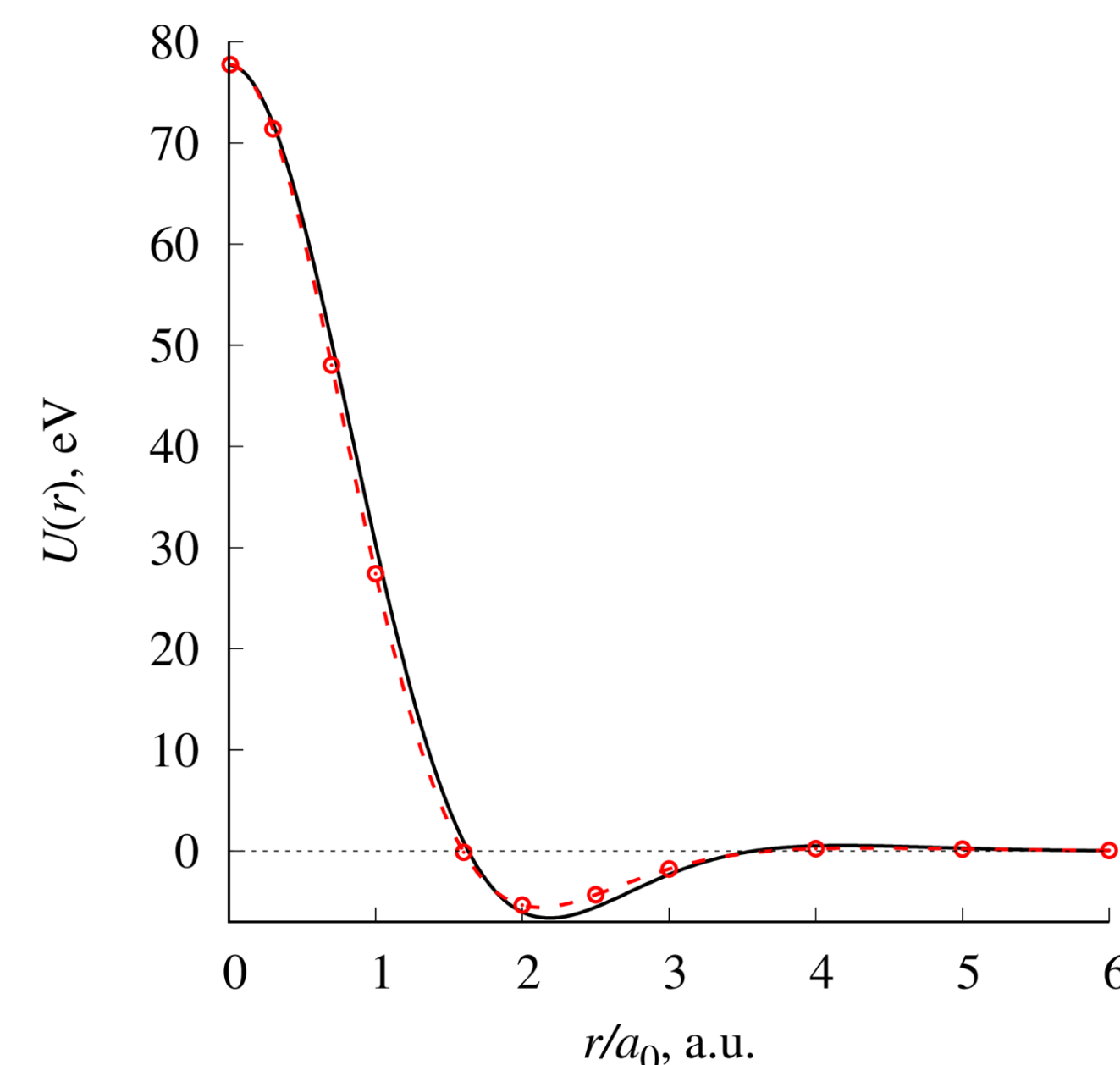


Рис.1. Потенциальная энергия взаимодействия для молекулы азота в состоянии N(4s)+N(4s) в приближении Хартри-Фока (черная сплошная линия), а также в приближении экранированного кулоновского потенциала (красная пунктирная линия вычислена с помощью решения уравнения (4)) и (красные кружки интеграл (3), вычисленный с помощью численного интегрирования).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2022. Т.48. В.10. С. 28. DOI: <https://doi.org/10.21883/PJTF.2022.10.52553.19148>
2. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2023. № 3, С.69. DOI: <https://doi.org/10.31857/S1028096023020048>
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 733 с.
4. Кощеев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т.44. В.13. С. 28. DOI: <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.13.46324.1713>
5. Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V.14. № 3, P.177. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0092-640X\(74\)80016-1](https://doi.org/10.1016/S0092-640X(74)80016-1)
6. Lie G. C., Clementi E. // J. Chem. Phys. 1974. V.60. P. 1288. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1681193>
7. Штанов Ю.Н., Кощеев В.П., Морзун Д.А. Библиотека программ «JINRLIB». URL: <http://www.info.jinr.ru/programs/jinrlib/tropics/index.html> [Электронный ресурс] (дата обращения: 11.03.2023)

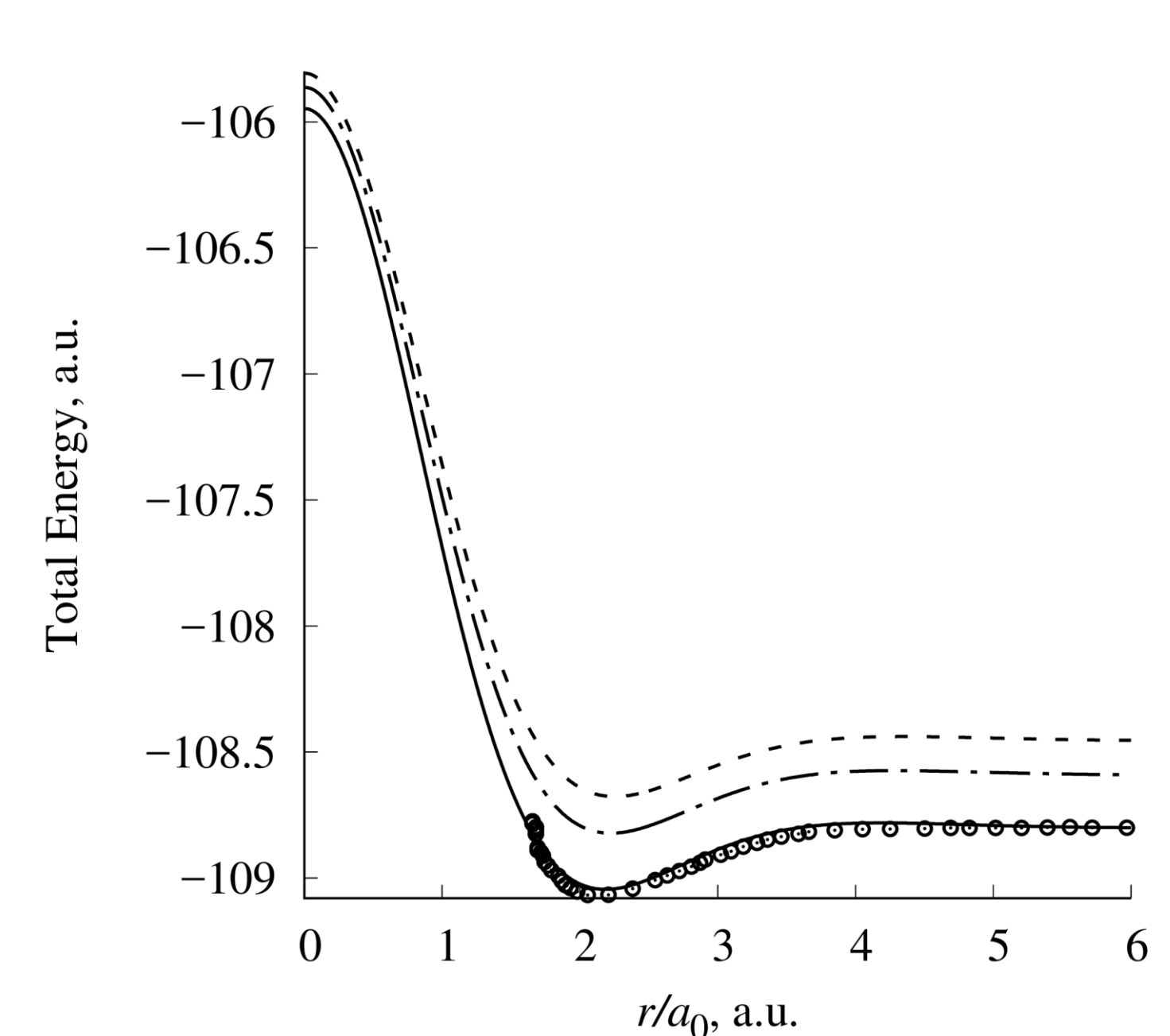


Рис.2. Результаты сравнения расчетов [6] (кружки) и полной энергии молекулы азота [2] для состояния N(4s)+N(4s) (сплошная линия) и состояния N(2p)+N(2p) (пунктирная линия) и состояния N(2d)+N(2d) (штрихпунктирная линия).