

УДК 539.1.076

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМА С АТОМОМ С УЧЕТОМ ПРИНЦИПА ПАУЛИ

© 2020 г. В. П. Кошечев^{а, *}, Ю. Н. Штанов^{б, **}

^аМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), филиал “Стрела”, Московская область, Жуковский, 140180 Россия

^бФилиал Тюменского индустриального университета, Сургут, 628404 Россия

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

**e-mail: yuran1987@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 24.01.2020 г.

Потенциальная энергия взаимодействия атома с атомом с учетом принципа Паули построена для атомных потенциалов, которые были выбраны в приближении Мольера. Показано, что потенциальная энергия взаимодействия между атомами неона и между атомами аргона лежит выше экспериментальных данных, а между атомами криптона и между атомами ксенона лежит ниже экспериментальных данных. Показано, что на больших расстояниях между атомами ксенона потенциальная энергия взаимодействия удовлетворительно согласуется с результатами расчета методом функционала плотности, а на малых расстояниях между атомами функция экранирования потенциальной энергии взаимодействия лежит ниже функции экранирования ZBL – потенциала (Ziegler, Biersack, Littmark).

Ключевые слова: потенциальная энергия взаимодействия, принцип Паули, приближение Мольера.

DOI: 10.31857/S1028096020080105

ВВЕДЕНИЕ

Исследование потенциальной энергии взаимодействия между атомами является актуальной задачей настоящего времени (например, [1–5] и цитируемая там литература). В работе [1] было получено хорошее согласие между экспериментом и теорией, основанной на эмпирическом потенциале Леннарда-Джонса. Численные значения потенциальной энергии взаимодействия между атомами были восстановлены, в частности, с помощью второго вириального коэффициента, полученного из экспериментальных данных работ, которые цитируются в [1]. С другой стороны, в работе [4] было показано, что экспериментальные данные находятся с теорией только в удовлетворительном согласии. Эксперимент в работе [4] был выполнен с использования атомного силового микроскопа, а теоретический расчет с помощью метода функционала плотности.

В работе [3] был предложен новый подход к задаче вычисления потенциальной энергии взаимодействия двух атомов с учетом принципа Паули. Дальнейшее развитие подхода [3] представлено в настоящей работе.

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВУХ АТОМОВ

Потенциальную энергию взаимодействия атома с заряженной частицей представим в виде разложения в интеграл Фурье:

$$U(r) = \int U(k) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1)$$

Фурье-компоненту потенциальной энергии взаимодействия атома с ядром запишем в виде:

$$U(k) = \frac{4\pi Z_1 e^2}{k^2} [Z_2 - F_2(k)], \quad (2)$$

где $Z_1 e$ – заряд атомного ядра, $F_2(k)$ – атомный форм-фактор, $F_2(0) = Z_2$.

В [3] было показано, что Фурье-компоненту потенциальной энергии взаимодействия двух атомов с учетом принципа Паули можно представить в виде:

$$U(k) = \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)][Z_2 - F_2(k)][1 - n(k)]^2. \quad (3)$$

С помощью функции $n(k) = \mu^2 / (\mu^2 + k^2)$ будем моделировать функцию распределения Ферми–Дирака, так как $n(0) = 1$, $n(\mu) = 1/2$ и $n(k \rightarrow \infty) = 0$. Параметр μ моделирует импульс Ферми.

Атомный форм-фактор в приближении Мольер запишем в виде:

$$F(k) = Z \sum_{i=1}^3 \frac{\alpha_i (\beta_i/a)^2}{k^2 + (\beta_i/a)^2}, \quad (4)$$

где α_i, β_i – коэффициенты приближения Мольер [6]; a – длина экранирования, которая в настоящей работе является варьируемым параметром.

С помощью формул (1)–(4) получим:

$$U(x) = \frac{Z^2 e^2}{152000ax} \times \left[\frac{81 \exp(-0.3x) (-132228 + 5193200\zeta^2 + 25137x - 279300\zeta^2 x)}{(-9 + 100\zeta^2)^3} + \frac{180576 \exp\left(-\frac{6x}{5}\right) (-27828 + 35825\zeta^2 + 7128x - 4950\zeta^2 x)}{(-36 + 25\zeta^2)^3} + \frac{4320 \exp(-6x) (-319716 + 9723\zeta^2 + 49248x - 1368\zeta^2 x)}{(-36 + \zeta^2)^3} - \frac{190\zeta^4 \exp(-\zeta x) (996948 - 1655325\zeta^2 + 50000\zeta^4)}{(-9 + 100\zeta^2)^3 (-36 + 25\zeta^2)^3 (-36 + \zeta^2)^3} \times (-11628401472(-6 + \zeta x) + 125 \times 10^6 \zeta^{10} (-2 + \zeta x) - 562500\zeta^8 (-35326 + 15697\zeta x) + 104976\zeta^2 (-4460854 + 1494727\zeta x) + 50625\zeta^6 (-7203546 + 3253421\zeta x) - 72900\zeta^4 (-16350274 + 4425191\zeta x)) \right], \quad (5)$$

где $\zeta = \mu a$; $x = r/a$.

Видно, что параметры μ и a связаны между собой соотношением $\zeta = \mu a$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена потенциальная энергия (5) при различных значениях параметра ζ : сплошная линия соответствует $\zeta = 0.359$, пунктирная линия – $\zeta = 0.294$, штрихпунктирная линия – $\zeta = 0.412$. Как следует из рис. 1в, локальный минимум достигается в точке $\zeta_{\min 2} = a\mu = 0.359$ и $x_{\min 2} = r_{\text{exp}}/a = 31.949 \approx 32$.

На рис. 2 приведено сравнение потенциальной энергии взаимодействия (5) при $\zeta_{\min 2} = 0.359$ с результатами ряда экспериментов, которые представлены в [1]. На рис. 2 представлены эксперимент и результаты расчета потенциальной энергии взаимодействия между атомами неона–неона, аргона–аргона, криптона–криптона и ксенона–ксенона. Длина экранирования $a \approx r_{\text{exp}}/32$ опре-

делена из расстояния r_{exp} , на котором потенциальная энергия между атомами достигает своего минимального значения. Из данных, которые приведены в табл. 1, видно, что длина экранирования a демонстрирует умеренный рост, в то время как радиус экранирования Томаса–Ферми–

Линдхарда ($a_{\text{T-F-L}} = a_{\text{T-F}}/\sqrt{2}$) падает, как $Z^{-\frac{1}{3}}$, а радиус атома R_{atom} [7] растет с ростом атомного номера Z . Для системы неон–неон и аргон–аргон расчетные кривые идут выше экспериментальных, а длина экранирования a меньше радиуса экранирования Томаса–Ферми–Линдхарда. В то время как для системы криптон–криптон и ксенон–ксенон расчетные кривые идут ниже экспериментальных, а длина экранирования a больше радиуса экранирования Томаса–Ферми–Линдхарда $a_{\text{T-F-L}} = a_{\text{T-F}}/\sqrt{2}$. Наибольшая разница между расчетными и экспериментальными данными наблюдается для системы ксенон–ксенон (рис. 2б). На рис. 3 представлены результаты

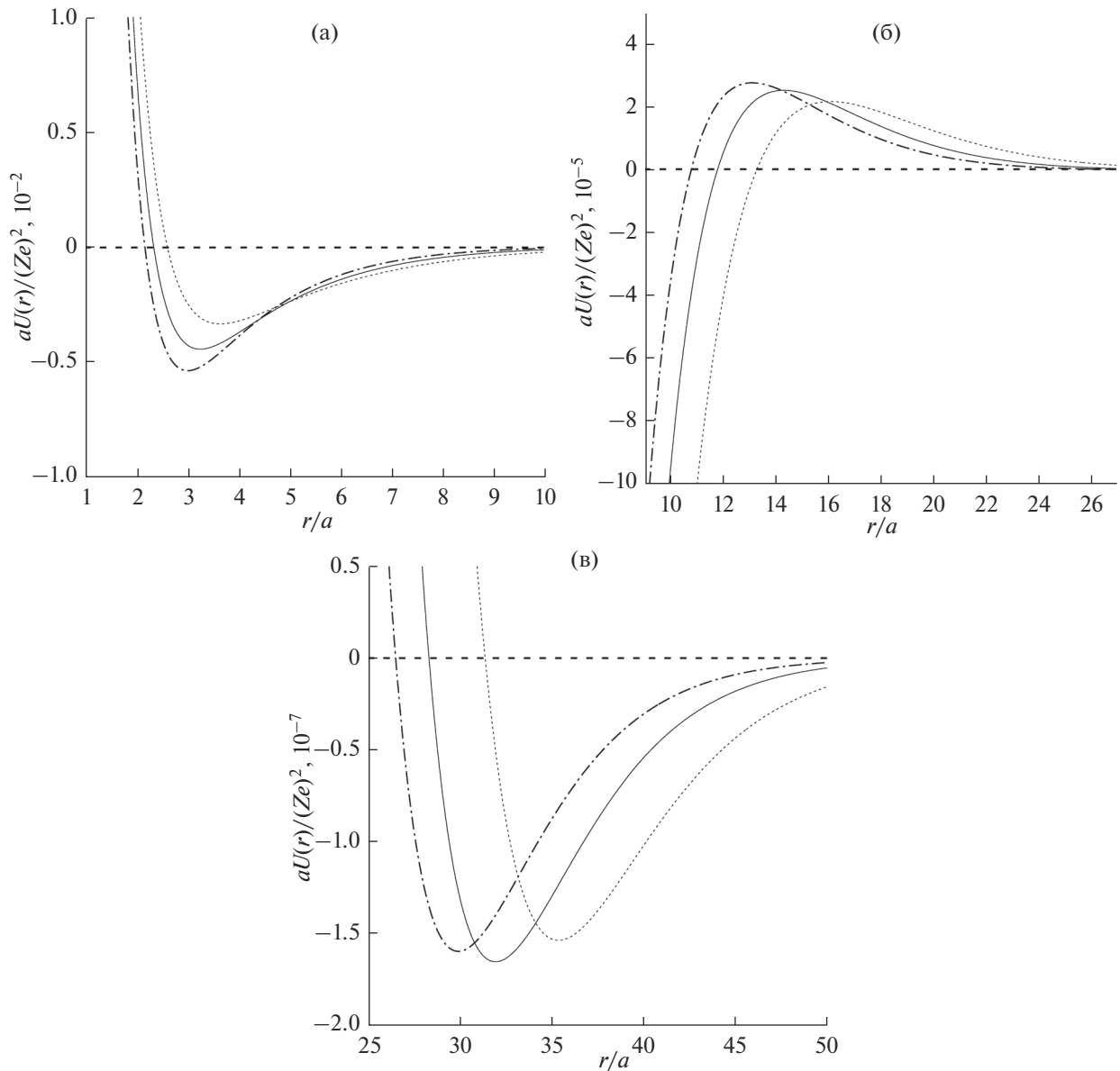


Рис. 1. Потенциальная энергия взаимодействия (5) при различных значениях ζ , представленная в различных масштабах: а – $r/a \in [1, 10]$, б – $r/a \in [9, 27]$, в – $r/a \in [25, 50]$.

эксперимента [4], которые были получены с помощью атомного силового микроскопа. Видно, что согласие эксперимента с расчетом по формуле (5) является удовлетворительным. На рис. 3 представлены также результаты расчетов, которые были выполнены в работе [4] с помощью метода функционала плотности [5, 8]. Видно, что с помощью метода функционала плотности нельзя описать потенциальный барьер, который хорошо видно на рис. 1б. Высота потенциального барьера примерно в сто раз больше, чем глубина потенциальной ямы на рис. 1в. Из данной модели следует, что два одинаковых атома не могут преодолеть

потенциальный барьер без внешнего воздействия и оказаться в потенциальной яме, которая представлена на рис. 1а. Глубина этой потенциальной ямы примерно в сто раз больше, чем величина потенциального барьера. При дальнейшем сближении атомов имеет место экранированное кулоновское отталкивание ядер атомов, которое происходит на расстояниях, характерных для потенциала [9]. Как следует из рис. 4, значения функции экранирования ZBL-потенциала [9] лежат выше значений функции экранирования потенциальной энергии взаимодействия (5) атомов ксенона между собой, так как параметры функ-

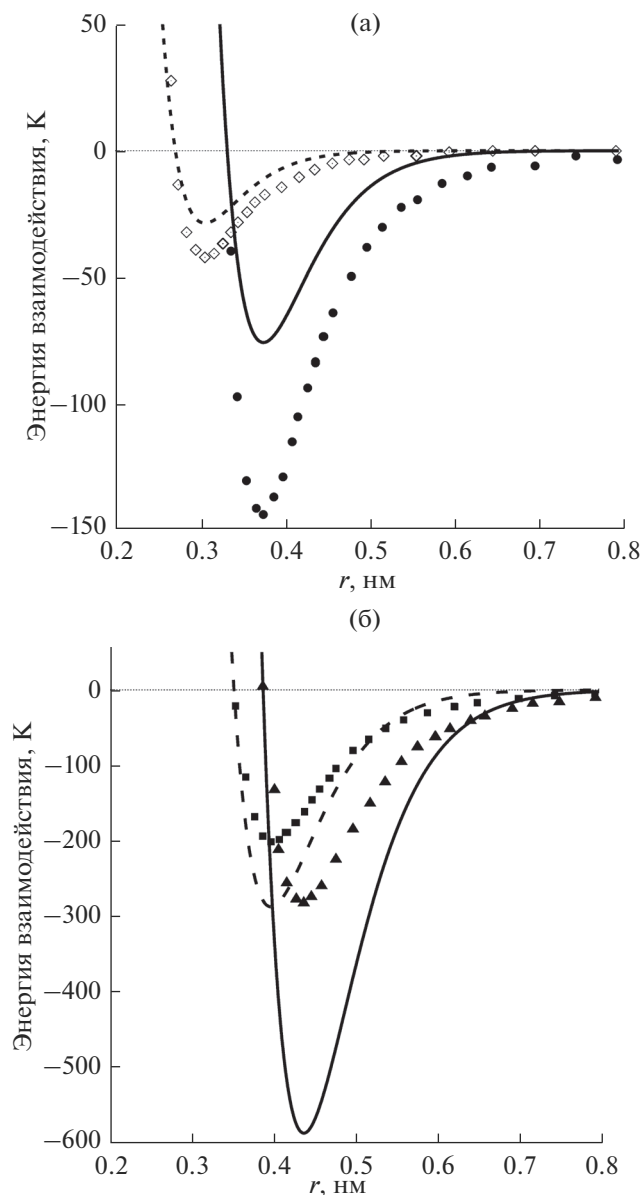


Рис. 2. Результаты расчета (пунктирная линия) для потенциальной энергии взаимодействия между атомами: а – неона и эксперимент \diamond [1]; б – криптона и эксперимент \blacksquare [1]; результаты расчета (сплошная линия) для потенциальной энергии взаимодействия между атомами: аргона и эксперимент \bullet [1]; ксенона и эксперимент \blacktriangle [1].

Таблица 1. Параметры димеров благородных газов

Газ	Ne	Ar	Kr	Xe
Z	10	18	36	54
$r_{\text{exp}}, \text{\AA}$	3.089	3.783	3.992	4.392
$a, \text{\AA}$	0.097	0.118	0.125	0.137
$a_{\text{T-F-L}}, \text{\AA}$	0.154	0.126	0.100	0.088
$R_{\text{atom}}, \text{\AA}$	0.58	1.06	1.16	1.40

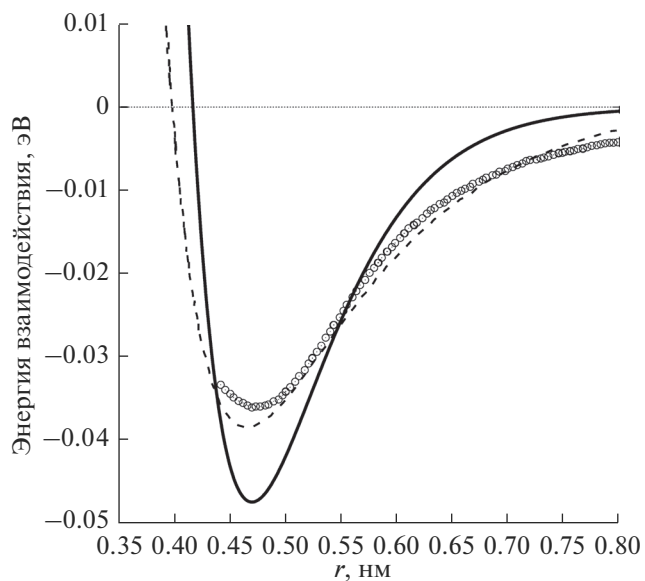


Рис. 3. Сравнение результатов расчета потенциальной энергии взаимодействия между атомами ксенона (сплошная линия) (5) при $a = 0.147 \text{ \AA}$ с результатом эксперимента [4] (кружки) и расчетом [4] (пунктирная линия).

ции экранирования ZBL-потенциала [9, 10] восстановлены из сечений рассеяния ионов на атомах, а формула (5) описывает взаимодействие атома с атомом. Из данной модели следует, что потенциальная энергия взаимодействия двух атомов должна иметь два локальных минимума, разделенных потенциальным барьером. С другой стороны, наличие ближнего потенциального минимума, который глубже чем дальний минимум, делает энергетически выгодным образование “молекулы”, состоящей из двух атомов. Видно, что при переходе от одного локального минимума к другому удельный объем, на который приходится два атома, уменьшается в $\frac{r_{\text{min}2}^3}{r_{\text{min}1}^3} = \frac{x_{\text{min}2}^3}{x_{\text{min}1}^3} = \frac{32^3}{3.3^3} \approx 935$ раз, что не исключает возможность образования нового, сверхплотного состояния вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модель взаимодействия двух атомов с учетом принципа Паули предсказывает наличие двух локальных минимумов, разделенных потенциальным барьером. Модель удовлетворительно описывает потенциальные энергии димеров нейтральных газов для дальнего локального минимума, если потенциалы изолированных атомов вы-

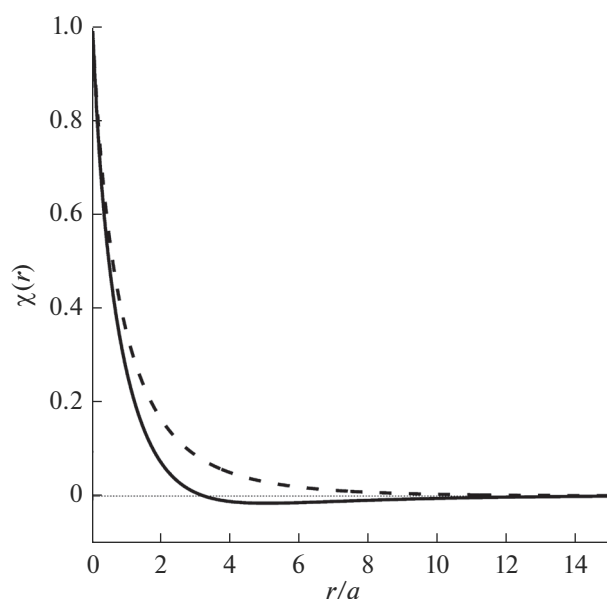


Рис. 4. Сравнение результатов расчета функций экранирования $\chi(r)$ потенциальной энергии взаимодействия между атомами ксенона (сплошная линия) (5) при $a = 0.137 \text{ \AA}$ и функции экранирования ZBL-потенциала [10, 11] (пунктирная линия) при $a = 0.078 \text{ \AA}$.

барьеры в приближении Мольера. Ближний потенциальный минимум, который глубже чем дальний минимум, делает энергетически выгодным образование “новой молекулы”, состоящей из двух близко расположенных атомов, но для

этого необходимо преодолеть потенциальный барьер.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Richard J. Sadus J. // Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 024503. <https://doi.org/10.1063/1.5080308>
2. Кошечев В.П., Штанов Ю.Н. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2019. № 8. С. 1. <https://doi.org/10.1134/S0207352819080079>
3. Кошечев В.П., Штанов Ю.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. В. 13. С. 28. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.13.46324.17133>
4. Kawai S., Foster A.S., Björkman T. et al. // Nature Communications. 2016. V. 7. P. 11559. <https://doi.org/10.1038/ncomms11559>
5. Medvedev M.G., Bushmarinov I.S., Sun J. et al. // Science. 2017. V. 355. № 6320. P. 49. <https://doi.org/10.1126/science.aah5975>
6. Molière G. // Zeitschrift Naturforsch. T 1. A. 1947. V. 2. P. 133.
7. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E. et al. // Dalton Trans. 2008. № 21. P. 28
8. Саппы А.М., Саппы М.Ф. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1237.
9. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids, V. 1. N.Y.: Pergamon Press, 1985. 365 p.
10. Smith R. Atomic and Ion Collisions in Solids and at Surfaces: Theory, Simulation and Applications. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. 320 p.

Potential Energy of Interaction of an Atom with an Atom with Taking into Account Principle Pauli

V. P. Koshcheev^{1, *}, Yu. N. Shtanov²

¹Moscow Aviation Institute (National Research University), Strela Branch, Moscow oblast, Zhukovskii, 140180 Russia

²Tumen Industrial University, Surgut Branch, Surgut, 628404 Russia

*e-mail: koshcheev1@yandex.ru

The potential energy of the interaction of an atom with an atom, taking into account the Pauli principle, is constructed for the atomic potentials that were chosen in the Molière approximation. It is shown that the potential energy of interaction between neon atoms and between argon atoms lies above the experimental data, and between krypton atoms and between xenon atoms lies below the experimental data. It is shown that at large distances between xenon atoms the potential interaction energy satisfactorily agrees with the results of the density functional calculation, and at small distances between atoms the shielding function of the potential interaction energy lies below the shielding function of the ZBL potential (Ziegler, Biersack, Littmark).

Keywords: potential interaction energy, the Pauli principle, Molière approximation.