

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ КРЕМНИЯ В ПЕРВОМ ПОРЯДКЕ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Ю. Н. Штанов^{1,а}, В. П. Кошечев^{2,б}

¹ Тюменский индустриальный университет, филиал «Сургутский институт нефти и газа»,
г. Сургут, Российская Федерация

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), филиал
«Стрела», г. Жуковский, Московская область, Российская Федерация

^а ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5822-3368>, ✉ yuran1987@mail.ru

^б ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0724-9760>, koshcheev1@yandex.ru

Аннотация: разработана компьютерная программа, которая предназначена для моделирования полной энергии двухатомной молекулы с помощью волновых функций, которые аппроксимируют решения уравнения Хартри–Фока для изолированных атомов. В работе выполнено моделирование полной энергии двухатомной молекулы кремния с помощью метода компьютерного моделирования в первом порядке теории возмущений, параметры которого найдены с помощью численного решения самосогласованной системы уравнений.

Ключевые слова: теория возмущений, атомный форм-фактор, волновые функции, уравнение Хартри–Фока, самосогласованная система уравнений, атом кремния.

Для цитирования: Штанов Ю. Н., Кошечев В. П. Компьютерное моделирование полной энергии двухатомной молекулы кремния в первом порядке теории возмущений. *Успехи кибернетики*. 2025;6(1):70–75.

Поступила в редакцию: 16.11.2024.

В окончательном варианте: 30.11.2024.

COMPUTER SIMULATION OF THE TOTAL ENERGY OF A DIATOMIC SILICON MOLECULE USING THE FIRST-ORDER PERTURBATION THEORY

Yu. N. Shtanov^{1,а}, V. P. Koshcheev^{2,б}

¹ Industrial University of Tyumen, Surgut Branch, Surgut, Russian Federation

² Moscow Aviation Institute (National Research University), Strela Branch, Zhukovsky, Moscow Region, Russian Federation

^а ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5822-3368>, ✉ yuran1987@mail.ru

^б ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0724-9760>, koshcheev1@yandex.ru

Abstract: we developed an application to simulate the total energy of a diatomic molecule using wave functions that approximate the solutions of the Hartree-Fock equation for isolated atoms. The paper presents a simulation of the total energy of a diatomic silicon molecule using computer simulation based on the first-order perturbation theory. We found the parameters through a numerical solution of a self-consistent system of equations.

Keywords: perturbation theory, atomic form factor, wave functions, Hartree-Fock equation, self-consistent system of equations, silicon atom.

Cite this article: Shtanov Yu. N., Koshcheev V. P. Computer Simulation of the Total Energy of a Diatomic Silicon Molecule Using the First-Order Perturbation Theory. *Russian Journal of Cybernetics*. 2025;6(1):70–75.

Original article submitted: 16.11.2024.

Revision submitted: 30.11.2024.

Введение

С помощью компьютерного эксперимента в [1, 2] исследуются новые типы упорядоченных структур, состоящих из атомарного кремния. Полная энергия взаимодействия между атомами вычисляется с помощью уравнения теории функционала плотности, решение которого для основного состояния совпадает с решением уравнения Хартри–Фока в первом порядке теории возмущений [3]. С другой стороны, достоверность вычисления с помощью многочисленных версий теории функционала плотности достигается тогда, когда результаты совпадают между собой [4]. В настоящей публикации вычислена полная энергия двухатомной молекулы кремния с помощью метода компьютерного моделирования в первом порядке теории возмущений [5].

Двухатомную молекулу будем описывать с помощью стационарного уравнения Шредингера:

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

Гамильтониан уравнения (1) представим в виде

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

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

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

Решение уравнения (1) с гамильтонианом (2) будем искать с помощью теории возмущений $\psi = \psi^0 + \psi^1 + \dots$ и $E = E^0 + E^1 + \dots$. 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 [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 $E^0 = E_1^0 + E_2^0$, 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 $\psi_i^0 = \psi_i^0(\vec{r}_{i1}, \vec{r}_{i2}, \dots, \vec{r}_{iZ_i})$.

Усреднение по квантовым флуктуациям местоположения атомных электронов будем осуществлять с помощью метода [7], который Бете использовал для вычисления атомного форм-фактора, а усреднение по коллективным колебаниям атомных электронов и ядер 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:

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

Усредним потенциальную энергию взаимодействия двух атомов (6)

$$U(r, \Delta) = \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{k^2} [Z_1 - F_1(k)] [Z_2 - F_2(k)] \exp[-k^2\Delta] \exp(i\vec{k}\vec{r}), \quad (7)$$

где $\langle \sum_{j_1=1}^{Z_1} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{1j_1}) \rangle_{e1} = F_1(k)$; $F_1(0) = Z_1$ и $\langle \sum_{j_2=1}^{Z_2} \exp(i\vec{k}\vec{r}_{2j_2}) \rangle_{e2} = F_2(k)$; $F_2(0) = Z_2$ — атомные форм-факторы первого и второго атомов; $\langle \exp(i\vec{k}\delta\vec{r}) \rangle_{pl} = \exp[-k^2\Delta]$; $2\Delta = \sigma_{nucl.}^2 + \sigma_{el.}^2$.

— сумма средних квадратов амплитуды коллективных атомных ядерных $\sigma_{nucl.}^2 = \frac{\hbar}{2\omega_{nucl.}\mu_{nucl.}}$ и электронных $\sigma_{el.}^2 = \frac{\hbar}{2\omega_{el.}\mu_{el.}}$ колебаний в расчете на одну степень свободы; упругая постоянная $\omega_{el.}^2\mu_{el.} = \omega_{nucl.}^2\mu_{nucl.} = U''(r_{min})$ есть значение второй производной в минимуме потенциальной энергии молекулы.

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.

Выражение (7) для потенциальной энергии взаимодействия без учета обменных сил между электронами изолированных атомов запишем в виде

$$U(r, \Delta) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi(r, \Delta), \quad (8)$$

где $\Phi(r, \Delta) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{1}{k} \left[1 - \frac{F_1(k)}{Z_1} \right] \left[1 - \frac{F_2(k)}{Z_2} \right] \sin(kr) \exp[-k^2 \Delta] dk$ — функция экранирования потенциальной энергии двухатомной молекулы.

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

$$\frac{\partial \Phi(r, \Delta)}{\partial \Delta} = \frac{\partial^2 \Phi(r, \Delta)}{\partial r^2}. \quad (9)$$

В [8] было показано, что учет коллективных колебаний атомных электронов приводит к самосогласованной системе уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial U(r, \Delta)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial^2 U(r, \Delta)}{\partial r^2} = \frac{const.}{\Delta^2}, \end{cases} \quad (10)$$

где $U(r, \Delta)$ зависит от Δ согласно (8).

С помощью уравнения (9) перепишем (10) в виде

$$\begin{cases} \frac{\partial U(r, \Delta)}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial}{\partial \Delta} \left(U(r, \Delta) + \Delta \frac{\partial^2 U(r, \Delta)}{\partial r^2} \right) = 0. \end{cases} \quad (11)$$

В результате решения системы нелинейных уравнений (11) получим величины Δ и $r_{\min}$.

Известно [3], что вместо многочастичного уравнения Шредингера (5) строятся одночастичные приближения на основе уравнений Хартри–Фока или формализма теории функционала плотности. Атомный форм-фактор является Фурье-компонентой плотности распределения атомных электронов

$$F_{1,2}(k) = \int n_{1,2}(\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (12)$$

где $n_{1,2}(\vec{r}) = 2|\psi_{1s}(\vec{r})|^2 + 2|\psi_{2s}(\vec{r})|^2 + 6|\psi_{2p}(\vec{r})|^2 + 2|\psi_{3s}(\vec{r})|^2 + 2|\psi_{3p}(\vec{r})|^2$ — электронная плотность для атома кремния Si.

Волновые функции, которые аппроксимируют решение уравнения Хартри–Фока для изолированных атомов кремния и энергии E_i^0 , представлены в [9].

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

$$|E^1| = |U(r)| \ll |E^0|. \quad (13)$$

Известно [10], что поправка второго порядка малости к полной энергии строится с помощью волновых функций, вычисленных с точностью до первого порядка теории возмущений, то есть учитывается взаимная поляризация изолированных атомов. Поправка второго порядка малости к полной энергии должна быть много меньше расстояния между уровнями энергии (электронными термами) двухатомной молекулы, которые вычислены в первом порядке теории возмущений [10], что требует дополнительного исследования.

Программная реализация

Для решения задачи компьютерного моделирования полной энергии взаимодействия двух атомов была разработана программа TotalEnergy [11, 12]. В программе атомный форм-фактор строится с помощью волновых функций [9], которые аппроксимируют решения уравнения Хартри–Фока для изолированных атомов (для краткости «*приближение Хартри–Фока*»). Программа позволяет выполнять расчеты для атомов с числом $Z = 2 \dots 18$, с учетом электронной конфигурации атома. Программа написана на языке программирования C++, а графический интерфейс строится с использованием библиотеки Qt [13, 14].

Для численного вычисления выражения (8) используется численное интегрирование с использованием квадратур Кленшоу–Кертиса (*Clenshaw–Curtis*) и алгоритма CQUAD, который реализован в библиотеке GNU Scientific Library (GSL) [15]:

$$\int_0^{+\infty} f(x) dx = \int_0^1 \frac{1}{t^2} f\left(\frac{1-t}{t}\right) dt. \quad (14)$$

Для построения графиков высокого качества библиотека MathGL [13] позволяет экспортировать результаты в форматы postscript, svg, png, jpeg и другие. Результаты расчетов можно сохранять в формат: txt. Графический интерфейс программы представлен на рис. 1.

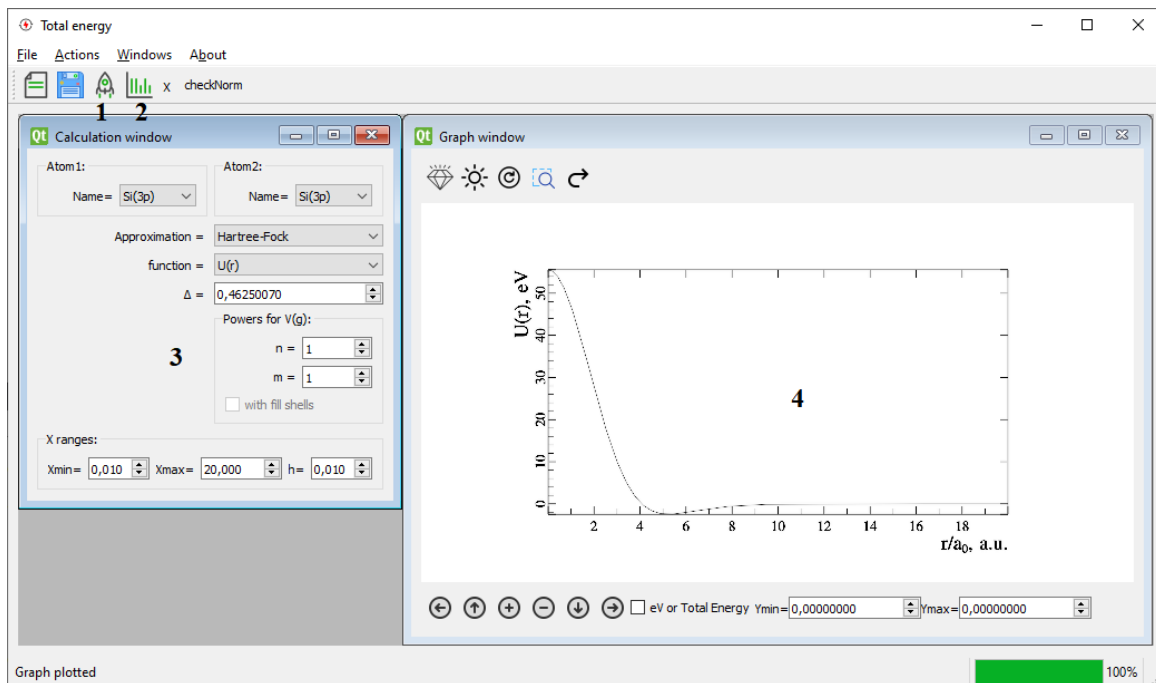


Рис. 1. Графический интерфейс программы TotalEnergy. Обозначения: 1 — запуск расчетов, 2 — построение графиков, 3 — ввод постоянных, 4 — результаты расчетов

Численное решение системы уравнений (11) выполнено с использованием алгоритма Ричарда Брента [16], результат с использованием приближения Хартри–Фока представлен на рис. 2 для различных состояний молекулы кремния. Результаты вычисления полной энергии для различных состояний молекулы кремния представлены на рис. 3. Видно, что глубина потенциальной ямы для молекулы кремния в основном состоянии $\text{Si}(3p) + \text{Si}(3p)$ в первом порядке теории возмущений наименьшая.

Заключение

Видно, что программа TotalEnergy позволяет строить графики потенциальной и полной энергий для молекул нейтральных атомов, положительных и отрицательных ионов с $Z = 2 - 18$. Программа является кроссплатформенной и имеет лицензию GPL. Достоинством построенного метода в сравнении с методом функционала плотности является самосогласованная система уравнений (11), которая имеет единственное решение Δ и $r_{\min}$.

Дополнительные материалы к статье размещены в [11].

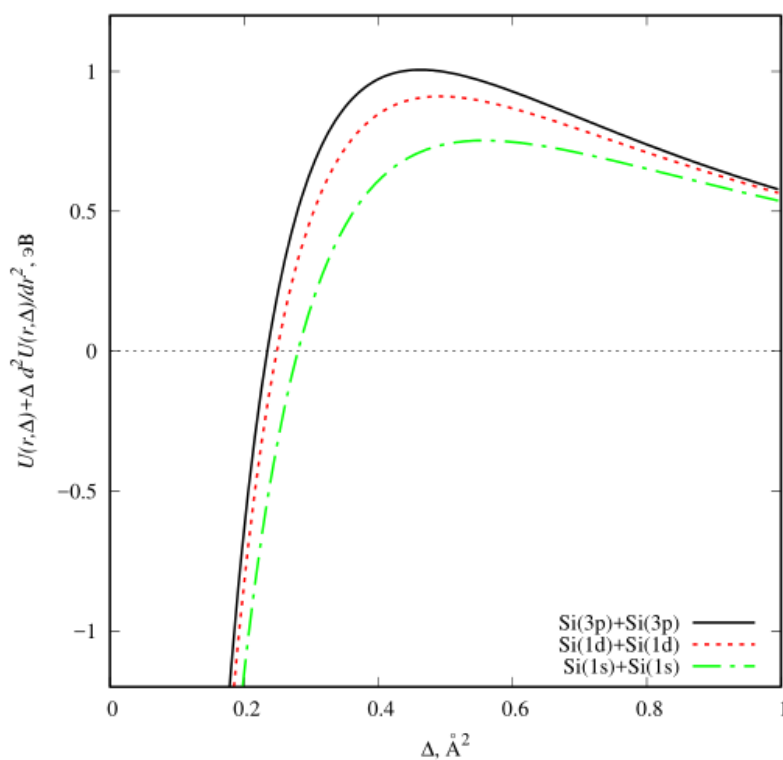


Рис. 2. График функции $U(r, \Delta) + \Delta \frac{d^2 U(r, \Delta)}{d\Delta^2}$ при $\frac{\partial U(r, \Delta)}{\partial r} = 0$ для $\text{Si}(3p) + \text{Si}(3p)$ (черная линия), $\text{Si}(1d) + \text{Si}(1d)$ (красная линия) и $\text{Si}(1s) + \text{Si}(1s)$ (зеленая линия)

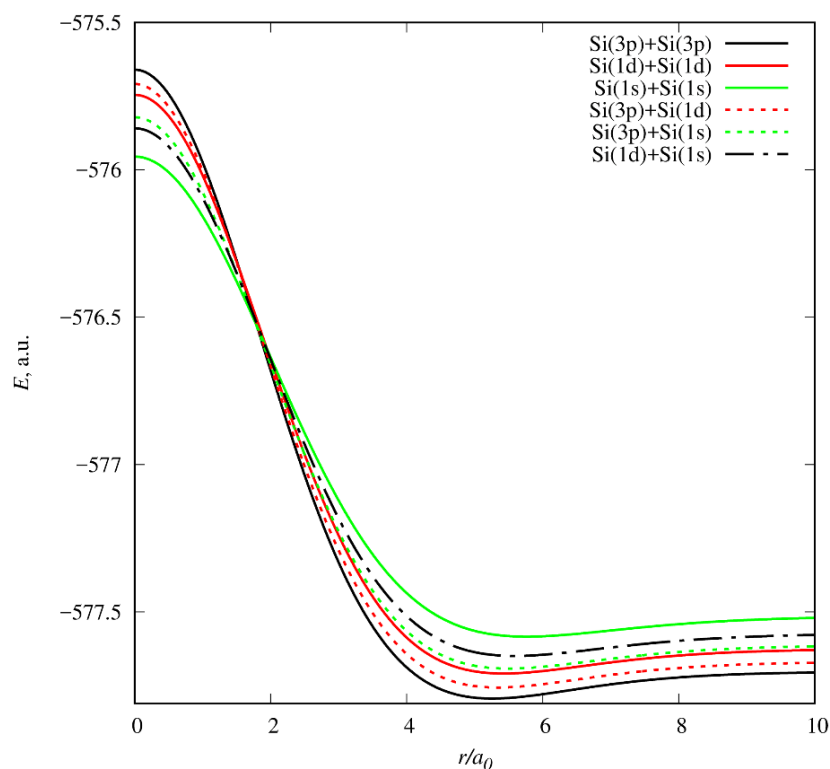


Рис. 3. Результаты вычисления полной энергии молекулы кремния для состояний: черная сплошная линия — $\text{Si}(3p) + \text{Si}(3p)$; красная сплошная линия — $\text{Si}(1d) + \text{Si}(1d)$; зеленая сплошная линия — $\text{Si}(1s) + \text{Si}(1s)$, красная пунктирная линия — $\text{Si}(3p) + \text{Si}(1d)$; зеленая пунктирная линия — $\text{Si}(3p) + \text{Si}(1s)$, черная штрихпунктирная линия — $\text{Si}(1d) + \text{Si}(1s)$

ЛИТЕРАТУРА

1. Lima K. A. L. et al. Computational Insights into Popsilicene as a New Planar Silicon Allotrope Composed of 5–8–5 Rings. *Scientific Reports*. 2024;14(1):18884. DOI: 10.1038/s41598-024-69788-4.
2. Wang J. et al. Computational Prediction of a New Metallic Silicon Allotrope. *Computational Materials Science*. 2025;246:113380. DOI: 10.1016/j.commatsci.2024.113380.
3. Сарры А. М., Сарры М. Ф. К теории функционала плотности. *Физика твердого тела*. 2012;54(6):1237–1243. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/642>.
4. Teale A. M. et al. DFT Exchange: Sharing Perspectives on the Workhorse of Quantum Chemistry and Materials Science. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022;24(47):28700–28781. DOI: 10.1039/d2cp02827a.
5. Koshcheev V. P., Shtanov Y. N. Computer Simulation of the Total Energy and Shielding Function of a Carbon Molecule Using the First-Order Perturbation Theory. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2024;88(4):441–446. DOI: 10.1134/S1062873823706049.
6. Дирак П. А. М. *Принципы квантовой механики*. М.: Наука; 1979. 479 с.
7. Бете Г. *Квантовая механика*. М.: Мир; 1965. 333 с.
8. Koshcheev V. P., Shtanov Y. N. Modeling of the Potential Energy of Interaction of Two Atoms by Solving a System of Nonlinear Equations. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2023;17(1):265–269. DOI: 10.1134/S1027451023010317.
9. Clementi E., Roetti C. Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions: Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z \leq 54$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1974;14(3):177–478. DOI: 10.1016/S0092-640X(74)80016-1.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Курс теоретической физики. Том III. Квантовая механика (нерелятивистская теория)*. М.: Физматлит; 2004. 800 с.
11. Штанов Ю. Н., Кошечев В. П. *Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2024660504*. М.: Роспатент; 2024.
12. Штанов Ю. Н., Кошечев В. П., Моргун Д. А. Библиотека программ «JINRLIB». Режим доступа: <http://wwwinfo.jinr.ru/programs/jinrlib/tropics/index.html>.
13. Алексеев Е. Р., Злобин Г. Г., Костюк Д. А. и др. Программирование на языке C++ в среде Qt Creator. М.: ALT Linux; 2015. 448 с. Режим доступа: <https://www.altlinux.org/Books:Qt-C++>.
14. Прохоренок Н. А. Qt 6. Разработка оконных приложений на C++. СПб.: БХВ-Петербург; 2022. 512 с.
15. GNU Project. GNU Scientific Library. Режим доступа: <https://www.gnu.org/software/gsl/>.
16. Brent R. P. *Algorithms for Minimization without Derivatives*. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, New Jersey; 1973. 195 p. ISBN 0-13-022335-2.