

Нягтын функционалын онолоор гелийн атомын өдөөгдсөн төлөвүүдийн энергийг тооцоолох нь

Д.Наранчимэг^{1,*}, Л.Хэнмэдэх¹, Г.Мөнхсайхан¹, О.Сүх¹, Н.Цогбадрах²

¹ Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Хэрэглээний Шинжлэх Ухааны Сургууль, ,
Физикийн тэнхим

² Монгол Улсын Их Сургууль, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Байгалийн Ухааны Салбар, Физикийн
тэнхим

Нягтын функционалын онолын Кон-Шэмийн тэгшитгэлээр гелийн атомын нэг удаа өдөөгдсөн синглет, триплет төлөвүүдийн нягт ба энергийг тооцоолсон. Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг бөмбөлөг координатын системд Кулоны долгион функцтэй дискрет хувьсагчийн аргаар бодсон. Энд координатыг жигд биш, оптималаар дискретчилж, нарийвчлал сайтай шийдийг гаргаж авч тооцоолсон. Тооцооны үр дүнгүүдийг Рой нарын псевдоспектриал аргаар тооцоолсон ба туршлагын үр дүнтэй харьцуулахад гелийн нэг удаа өдөөгдсөн синглет төлөвийн энергийн зөрүү нь 2.23%, гелийн нэг удаа өдөөгдсөн триплет төлөвийн энергийн зөрүү нь 2.20 % байна.

PACS number: 31.15.E-, 31.15.xr, 31.25.Jf

I. ОРШИЛ

Нягтын функционалын онол (НФО) нь Хонберг-Кон нарын [1] үндэслэсэн хоёр теорем дээр үндэслэгддэг хатуу бие, молекул, атомын электроны бүтцийн тооцооллыг хийдэг квант механикийн арга юм. Гурван хэмжээст огторгуйд Кон-Шэмийн тэгшитгэлүүд нь Хартри-Фокийн тэгшитгэлүүдтэй ижил боловч олон биеийн харилцан үйлчлэл нь локаль солилцоо-корреляцийн потенциалээр илэрхийлэгддэг [2]. Энэ тооцоонд Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг бөмбөлөг координатын системд Кулоны долгионтой Дискрет хувьсагчийн аргаар бодсон [3]. Энэ арга нь Кулоны бүрэн базтай атомын системд тохирдог тул олон электронт системийн төлөвийн шинж чанарыг тооцоолоход юуны өмнө хуурмаг хугацааны аргыг ашиглан Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг дифференциаль тэгшитгэлд шилжүүлнэ. Энд ортогональ полином болон Кулоны долгион функцээр үүсгэгдсэн Дискрет хувьсагчийн арга, олон электронт атомын системийг Кон-Шэмийн тэгшитгэлд хэрхэн ашиглах талаар авч үзнэ. Бид тооцооны үр дүнгүүдийг бусад судлаачдын тооцоолсон үр дүн болон туршилтын үр дүнтэй харьцуулж, тооцооны үр дүнг атомын нэгжээр илэрхийлсэн.

II. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

Дискрет хувьсагчийн аргыг Харрис нар [4] үндэслэсэн бөгөөд Дикинсон ба Сершин нар [5] өргөтгөсөн. Дискрет хувьсагчийн аргыг ашиглан квант механикийн бодлогыг бодох анхны оролдлогуудыг Лайт нар [6] хийснээс хойш физик, химийн шинжлэх ухааны төрөл бүрийн салбаруудад түгээмэл хэрэглэгддэг болсон. Энэ аргад Гамильтонианыг матрицын элементэд шилжүүлдэг бөгөөд ихэнх тохиолдолд кинетик энергийг матрицид шилжүүлэх замаар дифференциаль тэгшитгэлийг алгебрын тэгшитгэлд шилжүүлнэ. ψ_j орбиталуудаар тодорхойлогдох хугацаанаас хамаарсан Кон-Шэмийн дифференциал тэгшитгэл нь

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ee}(\vec{r}) + v_{ne}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})\right]\psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}), \quad (1)$$

хэлбэртэй бичигддэг. Энд: v_{ee} нь электрон-электроны түлхэлцэл, $v_{ne}(r)$ -цөм-электроны таталцал, $v_{xc}(r)$ – солилцоо ба корреляцын потенциалууд болно. $\psi_j(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega)$ нэг электроны орбитал болно.

Гелийн ионы радиал долгион функц:

$$R_{nl} = \sqrt{\frac{2(n-l-1)!}{n^2(n+1)!}} \left(\frac{4r}{n}\right)^{l+1} e^{-\frac{2r}{n}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{4r}{n}\right). \quad (2)$$

Энд $L_p^a(r)$ нь p -дүгээр эрэмбийн Лагерррын полиномууд юм. Гелийн атомын хувьд

* Electronic address: naranchimeg@must.edu.mn

солилцооны энергийн тодорхой хэлбэрийг сонгож болдог бол бусад системүүдэд энергийн функционалын локаль хэлбэрүүдийг сонгож авдаг [7]. Энэхүү тооцооллын ажилд корреляцийн энергийн функционалыг Вигнерийн томъёогоор бодсон. Энэ функционалыг хүчтэй лазер атомын харилцан үйлчлэл, молекул систем, атомын үндсэн ба өдөөгдсөн төлөвүүдийн аль алинд нь хэрэглэж болдог.

Тэгшитгэлийн тоон шийд: (Дискрет хувьсагчийн арга)

Кон-Шэмийн (1) тэгшитгэлийг бодохын тулд бөмбөлөг координатын системд хоёрдугаар эрэмбийн операторын хуваалтын схемийг ашиглан Δt хугацааны алхамтайгаар долгион функцийг бичье:

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-i\Delta t \frac{1}{2}\hat{H}_0} e^{-i\Delta t V} e^{-i\Delta t \frac{1}{2}\hat{H}_0} \psi(\vec{r}, t). \quad (3)$$

Кулоны долгионтой дискрет хувьсагчийн аргаар кулоны функцийг Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг бодоход радиал зангилааны цэгүүдээр тодорхойлдог ба $\psi(r)$ функцийг $\psi_N(r)$ – аар ойролцоолно.

$$\psi(r) \cong \psi_N(r) = \sum_{j=0}^N \psi(r_j) g_j(r). \quad (4)$$

(4) тэгшитгэл дэх $\psi(r_j)$ нь интерполяцийн функц, $g_j(r)$ кардинал функц бөгөөд $g_j(r)$ –ийг

$$g_j(r) = \frac{1}{F'(r_j)} \frac{F(r)}{r-r_j} \quad (5)$$

хэлбэрээр тодорхойлно. Энд: $F(r)$ нь Кулоны функц, $F'(r)$ нь r_j дээрх нэгдүгээр эрэмбийн уламжлал болох ба кардиналийн нөхцөл нь $g_j(r_i) = \delta_{ji}$ байна. Интерполяцийн функцийг атомын Гамильтониантай радиал тэгшитгэлд орлуулбал:

$$\hat{H}(r)\psi(r) = E\psi(r). \quad (6)$$

болно. (6) тэгшитгэл нь Кон-Шэмийн радиал тэгшитгэл бөгөөд энэ нь хувийн утгын бодлогод шилжинэ.

\hat{H} Гамильтонианыг дискретчилж Кон-Шэмийн тэгшитгэлийн системийг

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} T_{ji} + V(r_i) \delta_{ji} \right] \phi_{kj} = \epsilon_k \phi_{kj} \quad (6)$$

хэлбэртэй бичнэ. Энд: ϕ_k - хувийн функц, ϵ_k - хувийн утга бөгөөд T_{ji} кардинал функцийг

хоёрдугаар эрэмбийн уламжлалаар тодорхойлдог.

$$T_{ji}^2 = -\delta_{ji} \frac{c_i}{6a_i} + (1 - \delta_{ji}) \frac{1}{(r_i - r_j)^2}, \quad (7)$$

$$(d)_{ji} = \frac{1}{3} \left(E + \frac{Z}{r} \right), \quad j = i \quad (8)$$

$$(d)_{ji} = \frac{1}{(r_j - r_i)^2}, \quad j \neq i.$$

Энэ ажилд өөртөө нийцсэн орбиталуудыг гарган авахын тулд дискрет хувьсагчийн аргыг ашиглан Кон-Шэмийн (1) тэгшитгэлийг бодсон. Эдгээр орбиталуудыг ашиглан Слатерийн тодорхойлогчуудыг байгуулж энергиүдийг тодорхойлдог. Гелийн атомын Гамильтониан $H = H^0 + V$,

$$H^0(r) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \quad (9)$$

ба $V = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} =$

$$4\pi \sum_{l''m''} \frac{1}{2l''+1} Y_{l''m''}^*(\Omega) Y_{l''m''}(\Omega') \frac{r_<^{l''}}{r_>^{l''+1}}, \quad (10)$$

байна. Долгион функцүүд симметр ба симметр биш гэж үзэж гелийн 1s2s орбиталиудын хувьд Слатерийн тодорхойлогчийг бичвэл:

$$\psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) + \psi_{1s}(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_1)] \quad (\text{Пара}) \quad (11)$$

$$\psi_{as}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) - \psi_{1s}(\vec{r}_2) \psi_{2s}(\vec{r}_1)] \quad (\text{Орто}) \quad (12)$$

Солилцооны интеграл:

$$\Delta E_+ = \langle \psi_s | V | \psi_s \rangle = \frac{1}{2} \iint \psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (13)$$

ба

$$\Delta E_- = \langle \psi_{as} | V | \psi_{as} \rangle = \frac{1}{2} \iint \psi_{as}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{as}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (14)$$

$$\Delta E_{\pm} = \int |\psi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\psi_{2s}(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \pm \int \psi_{1s}(\vec{r}_2) \psi_{1s}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_{2s}(\vec{r}_1) \psi_{2s}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (15)$$

$$\Delta E_{\pm} = J_{1s2s} \pm K_{1s2s} \quad (16)$$

Энд J нь Кулоны интеграл, K нь солилцооны интеграл бөгөөд хоёр бөөмийн квант механикийн нөлөөлөлийг тооцоогүй:

$$E_{1s2s} = E_{1s} + E_{2s} + J \pm K \quad (17)$$

Дээрх томъёон дах (+) тэмдэг нь синглет төлөв, (-) тэмдэг нь триплет төлөвийн энерги болно.

Энд: $e^{-\hat{H}_l^0 \Delta t/2} \equiv S(l)$ эволюцийн операторыг \hat{H}_l^0 –оор нарийвчлал сайтай илэрхийлсэн нь (3) тэгшитгэл дэх хугацааны алхамд хийсэн гол өөрчлөлт юм. Дискрет хувьсагчийн аргаар торын дискретчлэлийг оновчтой хийж, \hat{H}_l^0 операторын хувийн утгын бодлогын нарийвчлалыг сайжруулдаг. Энэ ажилд Кон-Шэмийн систем тэгшитгэлүүдийг бодох, радиал координатуудыг дискретчилэх зорилгоор, $\Delta t = 0.001$ а. н бүхий хугацааны алхамтайгаар 152 цэг дээр бодолтыг гүйцэтгэсэн болно.

Ш. ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Энэ ажилд гелийн атомын нэг электрон нь өдөөгдсөн синглет болон триплет төлөвүүдийн энергийг Кон-Шэмийн тэгшитгэлээр тооцоолж, Рой нарын [8] псевдоспектриал аргаар тооцоолсон үр дүнтэй харьцуулсан болно. Энэ аргаар дээрх атомуудыг тооцоолсон үр дүн хараахан хийгдээгүй бөгөөд бид энэхүү тооцоололд Кулоны долгион функцийг эффе́ктив цэнэгийг $Z1 = 400$, долгион тоог $k = 3$, радиал зангилааны цэгийн тоог 152 байхаар сонгон авсан. 1-р хүснэгтэд гелийн нэг электрон нь өдөөгдсөн синглет, триплет төлөвүүдийн энергийг Рой болон туршлагын үр дүнтэй харьцууллаа [8]. Энд $1s2s$ синглет төлөвийн энергийг туршлагын үр дүнтэй харьцуулахад 2.12%, $1s2s$ триплет төлөвийн энергийн хувьд 2.20%-иар зөрүүтэй байна [9]. 2-р хүснэгтэд гелийн хоёр электрон нь өдөөгдсөн ns^2 ($n=2,3,4,5,\dots,15$) синглет төлөвийн энергийг тооцоолсон үр дүнг нэгтгэн харуулав. Тооцооллын үр дүнгээс үзвэл гелийн хоёр электрон нь өдөөгдсөн төлөвүүдийн энергийг Рой нарын тооцоолсон энергийн утгаас 0.115-1.832%-иар зөрүүтэй байна.

Хүснэгт 1. Гелийн нэг электрон нь өдөөгдсөн синглет ба триплет төлөвийн энергийг тооцоолсон үр дүн (а.н.).

Төлөв	-E	-E*	Туршилтын үр дүн
$1s2s \ ^1S$	2.1909	-	2.1458
$1s2s \ ^3S$	2.2188	2.1742	2.1743

*A. K. Roy and S. I. Chu, Phys. Rev. A. 65, 052508 (2002).

Хүснэгт 2. Гелийн хоёр электрон нь өдөөгдсөн төлөвийн энергийг тооцоолсон үр дүн (а.н.).

Төлөв	-E	-E ¹
$2s^2 \ ^1S$	0.76730	0.76630
$3s^2 \ ^1S$	0.34530	0.34570
$4s^2 \ ^1S$	0.19290	0.19650
$5s^2 \ ^1S$	0.12950	0.12750
$6s^2 \ ^1S$	0.08839	0.088 88
$7s^2 \ ^1S$	0.05944	0.065 24
$8s^2 \ ^1S$	0.04217	0.048 55
$9s^2 \ ^1S$	0.03388	0.038 89
$10s^2 \ ^1S$	0.03085	0.030 84
$11s^2 \ ^1S$	0.03085	0.025 03
$12s^2 \ ^1S$	0.02131	0.021 21
$13s^2 \ ^1S$	0.01884	0.018 11
$14s^2 \ ^1S$	0.01552	0.015 55
$15s^2 \ ^1S$	0.01344	0.013 48

Судалгааны ажлын үр дүнг нэгтгэн дүгнэвэл:

1. Кулоны долгионтой дискрет хувьсагчийн аргаар Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг алгебрын тэгшитгэлд шилжүүлэн радиал нягт, өдөөгдсөн төлөвийн энергийг тооцоолсон.
2. Тооцооллын үр дүнгүүдийг Рой нарын псевдоспектриал аргаар бодсон үр дүнтэй маш сайн тохирч байсан.
3. Цаашид энэ аргаар He-ийн атомын ($1sns$) ($n=2,3,4,5,\dots,15$) синглет, триплет төлөвүүдийг нэмэгдүүлэн тооцоолол хийх, цөөн электронт атомын хувьд иончлолын тооцоог хийх боломжтой нь харагдаж байна.

НОМ ЗҮЙ

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Univ. Press, New York, 1989).
- [3] Liang-You Peng and Anthony F. Starace J. Chem. Physics 125, 154311 (2006).
- [4] B. K. Dey 110, 6229 (1999).and B. M. Deb, J. Chem. Phys.
- [5] A. S. Dickinson and P. R. Certain, J. Chem. Phys. 49, 4209, 1968.

- [6] J. V. Lill, G. A. Parker, and J. C. Light, Chem. Phys. Lett. 89, 483, 1982; R. W. Heather and J. C. Light, J. Chem. Phys. 79, 147 1983; J.
- [7] S. K. Ghosh and B. M. Deb, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 27, 381 (1994).
- [8] A. K. Roy and S. I. Chu, Phys. Rev. A. 65, 052508 (2002).
- [9] Robert C. Masse and Thad G. Walker Accurate energies of the He atom with undergraduate quantum mechanics 21 July 2015. Accepted <https://doi.org/10.1119/1.4921821>.