

Инертийн Хийн Атомуудын Үндсэн Төлөвийг Квант Шингэний Динамик Ойролцооллоор Тооцоолох нь

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

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

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

Квант шингэний Шредингерийн шугаман бус тэгшитгэлийг ашиглан инертийн хийн атомуудын үндсэн төлөвийн нягт ба энергийг тооцоолсон. Үүнд хуурмаг хугацааны аргаар диффузын тэгшитгэлд хувиргаснаар, үндсэн төлөвийн долгионы функц рүү шилжиж шийд нь олдоно. Диффузын тэгшитгэлийг бөмбөлөг координаттай системд ерөнхий псевдоспектрийн аргаар бодсон. Энэ нь координатыг жигд биш тохиромжтойгоор дискретчилж, нарийвчлал сайтай шийдийг гаргаж авна. Тооцоог Математик 7.0 программ ашиглан хийсэн ба үр дүнг бусад ажлуудтай харьцуулсан.

PACS numbers: 31.15.eg, 31.15.ee, 31.15.E

I. ОРШИЛ

Нягтын функционалийн онол (НФО) нь хатуу бие, молекул, атомын электроны бүтцийн тооцоололыг хийдэг квант механикийн арга бөгөөд Хонберг-Кон[1], Кон-Шэмийн[2] ажлууд дээр үндэслэгддэг. Кон-Шэмийн тэгшитгэлүүд нь 3 хэмжээт огторгуйд Хартри-Фокийн тэгшитгэлүүдтэй ижил боловч олон биеийн харилцан үйлчлэл нь локаль солилцоо-корреляцийн потенциалар илэрхийлэгддэг. Олон биеийн системийн бодлогыг Томас-Фермийн хугацаанаас [3,4] хамаарсан загвар дээр Блох [5] анх бодсон. Томас-Фермийн энэ загвар нь квант шингэний динамик (КШД)-ын анхны загвар төдийгүй электроны системийг чөлөөт электроны хий гэж үзээд олон электронтой системийн электроны статик нягтыг нэг л тэгшитгэлээр боддог. КШД-ын үндсэн хоёр тэгшитгэл нь 3 хэмжээт Эйлерын тэгшитгэл ба урсгал тасралтгүйн тэгшитгэлүүд (электроны нягт $\rho(\vec{r}, t)$, гүйдлийн нягт $j(\vec{r}, t)$ гэсэн хоёр үл мэдэгдэхтэй) юм. Дээрх хоёр тэгшитгэлүүдээс гаргаж авсан тэгшитгэлээ нэг хэмжээт хугацаанаас хамаарсан ерөнхийлсөн шугаман бус Шредингерийн тэгшитгэл (ЕШБШТ) гэдэг. Энэ нь хэдийгээр ганц Шредингерийн тэгшитгэлийг бодох боловч нарийвчлал нь Хартри-Фокоос илүү байна. КШД-НФО-ЕШБШТ-ийн ойролцоололыг үндсэн төлөвийн тооцоо [6,7] ба динамик процесст[18-20] хэрэглэсэн байдаг. Олон электронт системийн электрон бүтцийн тооцооллыг квант шингэний динамик ойролцоололоор хийх нь илүү хялбар байдаг.

Энэ өгүүлэлд КШД-НФО тэгшитгэлийг бөмбөлөг координатын системд ерөнхий псевдоспектрийн аргыг (ЕПС)[12,13] хэрэглэн бодлоо. Энэ КШД-НФО ойролцоолол нь

*Electronic address: naranchimeg@must.edu.mn

электроны бүтцийн тооцоо хийхэд ашигтай талтай болохыг үзүүлэхийг зорилоо. Олон электронт системийн үндсэн төлөвийн шинж чанарыг тооцоолоход эхлээд хуурмаг хугацааны аргыг ашиглан ЕШБШТ-ийг дифференциал тэгшитгэлд шилжүүлсэн.

II. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

Квант механикын КШД томъёололыг Маделунг [15], Де-Бройл [16], Бом [17] нар анх үндэслэсэн. КШД аргад шугаман бус тухайн уламжлалт дифференциал тэгшитгэлүүдийн системийг бодох шаардлага гардаг нь шугаман Шредингерийн тэгшитгэлийг бодохоос төвөгтэй. Гэвч КШД-г электроны үүлийг классик Кулоны хүч, бусад квант потенциалын үйлчлэлээр хөдлөх классик шингэн гэж авч үздэг. Олон электронт системийг 3 хэмжээт огторгуйд буй тасралтгүй классик шингэн гэж үздэг [21]. КШД-ын үндсэн хоёр тэгшитгэл нь электроны нягт $\rho(\vec{r}, t)$, гүйдлийн нягт $j(\vec{r}, t)$ хэмжигдэхүүнүүдээс хамаардаг.

Урсгал тасралтгүйн тэгшитгэл:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0 \quad (1)$$

Эйлерийн хэлбэрийн тэгшитгэл:

$$\frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{2} (\nabla \chi)^2 + \frac{\delta G[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{ee}[\rho]}{\delta \rho} + v(\vec{r}, t) = 0 \quad (2)$$

Дээрх тэгшитгэлд $\vec{j}(\vec{r}, t) = \rho \nabla \chi(\vec{r}, t)$, $\chi(\vec{r}, t)$ – хурдны потенциал, E_{ee} –

электронуудын түлхэлцлийн энерги, $G[\rho]$ - нягтын универсаль функц, $\nu(\vec{r}, t)$ – электрон-цөмийн таталцлын болон гадны орны потенциалуудын нийлбэр.

$$G[\rho] = T_w[\rho] + T_{corr}[\rho] + E_{xc}[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} d\vec{r} + T_{corr}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3)$$

(3) томъёонд $E_{xc}[\rho]$ – солилцоо ба корреляцийн энергийн функциональ, T_w – Вайцзеккерийн кинетик энерги [14]. Вайцзеккерийн кинетик энерги нь нэг ба хоёр электронтой Хартри-Фокийн системд маш сайн тохирдог тул T_{corr} - засварлагдсан кинетик энергийг гелийн атомд тэгтэй тэнцүү гэж авч үздэг харин бусад атомуудын хувьд ойролцоолон авч үздэг [8].

$$T_{exact} = T_w[\rho] + T_{corr}[\rho]$$

Комплекс, хугацаанаас хамаарсан гидродинамик долгионы функцийг

$$\Psi(\vec{r}, t) = \rho(\vec{r}, t)^{1/2} e^{i\chi(\vec{r}, t)} \quad (4)$$

гэж тодорхойлно.

(1) ба (2) тэгшитгэлүүдээс ашиглан $\chi(\vec{r}, t)$ -ийг зайлуулснаар хугацаанаас хамаарсан КШД-НФО-ын хөдөлгөөний тэгшитгэл буюу ЕШБШТ-ийг гаргаж авдаг.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{\phi}[\rho] \right] \Psi(\vec{r}, t) = i \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (5)$$

$\tau = -it$ хугацааг (1) ба (2) тэгшитгэлүүдэд орлуулбал диффузийн хэлбэрийн тэгшитгэл (6) гарна.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{\phi}[\rho] \right] R(\vec{r}, t) = -\frac{\partial R(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (6)$$

Диффузи нь $\nu_{\phi}[\rho]$ эффектив потенциалтай явагдана. $R(\vec{r}, t)$ диффузын функц нь гидродинамик $\Psi(\vec{r}, t)$ функц биш, $R(\vec{r}, t)$ нь хугацааны тухайн эгшинд нормчлогдоогүй ба $\nu_{\phi}[\rho]$ потенциалаар тодорхойлогдох атом, молекулын бодит системд харгалзахгүй. Гэвч

диффузийн функцийг хугацааны туршид нормчилсоны үр дүнд хамгийн бага энергитэй үндсэн төлөвт очно [6,7].

Энэ $\nu_{eff}([\rho]; \vec{r}, t)$ потенциал нь классик ба квант гишүүдээс бүрдэнэ.

$$\nu_{\phi}[\rho] = \frac{\delta E_{ee}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{nu}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} + \frac{\delta T_{corr}}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho} \quad (7)$$

Энд эхний 3 гишүүн электрон-электроны түлхэлцэл, цөм-электроны таталцал, солилцоо – корреляцийн потенциалууд, 4 дэх гишүүн нь засварлагдсан классик биш кинетик энергийн гишүүн, сүүлийн гишүүн гадны орны харилцан үйлчлэлийн потенциал юм. Гелийн атомын хувьд солилцооны энергийн яг тодорхой хэлбэрийг сонгож болдог ба харин бусад атомуудын хувьд энергийн функционалийн локаль хэлбэрүүдийг сонгож авдаг [8]. Энэ тооцоонд корреляцийн энергийн функционалийг Вигнерийн томъёогоор бодсон [22].

Диффузийн тэгшитгэлийн тоон шийд: (ЕПС арга)

(6) тэгшитгэлийг

$$\hat{L}R(\vec{r}, t) = -\frac{\partial R(\vec{r}, t)}{\partial t} = [\hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r}, t)]R(\vec{r}, t) \quad (8)$$

гэж дахин бичнэ.

Энэ тэгшитгэл нь хуурмаг хугацаатай тэгшитгэл юм.

$$\hat{H}_0(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{\phi}([\rho]; \vec{r}, 0) \quad (9)$$

$$\hat{V}(\vec{r}, t) = \nu_{\phi}([\rho]; \vec{r}, t) - \nu_{\phi}([\rho]; \vec{r}, 0) \quad (10)$$

Үүнд \hat{H}_0 анхны гамильтониан, \hat{H}_0 -д $t=0$ үеийн утга орсон. $\hat{V}(\vec{r}, t)$ хугацаанаас хамаарсан эффектив потенциал.

$R(\vec{r}, t + \Delta t)$ утгыг олохын тулд бөмбөлөг координаттай системд 2-р эрэмбийн операторын хуваалтын схемийг хэрэглэсэн.

$$R(\vec{r}, t + \Delta t) \cong e^{-\hat{H}_0 \Delta t / 2} e^{-\hat{V}(r, \theta, t + \Delta t / 2) \Delta t} e^{-\hat{H}_0 \Delta t / 2} R(\vec{r}, t) + O(\Delta t^3) \quad (11)$$

Диффузийн функцийг $R(\vec{r}, t)$ сфер координатын системд өргөтгөөд Лежандрын полиномын базаар $P_l \cos(\theta_j)$ задалбал:

$$R(r_i, \theta_j, t) = \sum_l g_l(r_i, t) P_l \cos(\theta_j) \quad (12)$$

Энд P_l -үүд нь нормчлогдсон Лежандрын полиномууд. $g_l(r_i, t)$ -г Гаусс-Лежандрын квадратураар тодорхойлно.

$$g_l(r_i, t) = \sum_{k=1}^{L+1} w_k P_l(\cos \theta_k) R(r_i, \theta_k, t) \quad (13)$$

Үүнд $\{\cos \theta_k\}$ нь $L + 1$ эрэмбийн Лежандрын полиномын шийд, w_k квадратурын жин болно. Хугацааны эхний алхам (14) илэрхийлэлээр хийгдэнэ.

$$e^{-\hat{H}_0 \Delta t / 2} R(r_i, \theta_j, t) = \sum_l e^{-\hat{H}_l^0 \Delta t / 2} g_l(r_i, t) P_l(\cos \theta_j) \quad (14)$$

$$\hat{H}_l^0 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}([\rho]; \vec{r}, 0) \quad (15)$$

(14) илэрхийлэлийн долгион функц нь g_l болгоны хувьд бие биенээсээ үл хамааран бодогдоно. Энэ тэгшитгэлийн r нь $[0, \infty]$ мужид байх ба шугаман бус [10] хувиргалтын тусламжтай $[-1, 1]$ мужид оруулна.

$$r = r(x) = L \frac{1+x}{1-x+\alpha} \quad (16)$$

Энэ нь координатын эхний орчим зангилаа цэгүүдийн тоог олшруулснаар нарийвчлал сайтай үр дүнг гарган авч байгаа нь жигд хуваалттай үед олон зангилаа цэг шаарддагаараа давуу юм. Симметр процессийг ашиглавал [10]:

$$\phi_l(r) = \sqrt{r'(x)} \cdot \chi_l(r(x)) \quad (17)$$

$\hat{H}_l^0(r)$ оператор нь (22) хэлбэрт орно.

$$\hat{H}_l^0(r) = -\frac{1}{2} \frac{1}{r'(x)} \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{r'(x)} + V_l(r(x)) \quad (18)$$

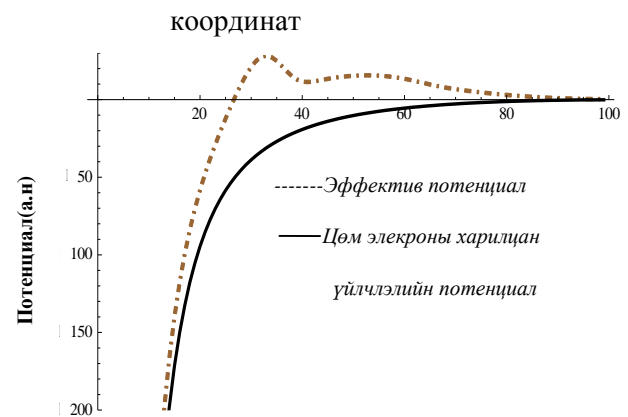
Энд:

$$V_l = \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}([\rho]; \vec{r}, 0) \quad (19)$$

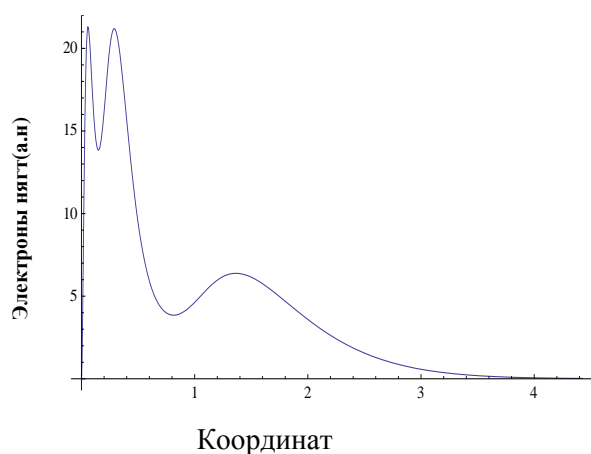
Диффузийн тэгшитгэлийг хугацаагаар бодоход $R(\vec{r}, t)$ функц нь нормчлогдоогүй байдаг тул хугацааны алхам бүрд нормчлох шаардлагатай.

Ш. ТООЦООНЫ ҮР ДҮН

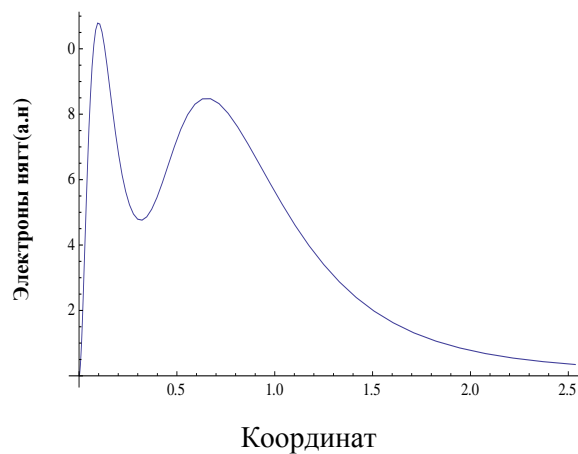
Тооцоололын үр дүнд неоны атомын эффектив ба цөм электроны харилцан үйлчлэлийн потенциалыг 1-р зурагт үзүүлэв. Аргон ба неоны атомуудын үндсэн төлөвийн нягтын графикийг 2.а, 2.б-р зурагт үзүүлсэн. Инертийн хийн атомуудын үндсэн төлөвийн энергийг бодож гаргасан үр дүнгээ Хартри-Фокын [11] үр дүнтэй харьцуулж 1-р хүснэгтэнд харууллаа.



Зураг 1: Эффектив ба цөм электроны харилцан үйлчлэлийн потенциалын харьцуулалт



Зураг 2.а: Аргоны тооцооллын нягтын функцийн график



Зураг 2.б: Неоны тооцооллын нягтын функцийн график

Хүснэгт 1. Инертийн хийн атомуудын үндсэн төлөвийн энергийн тооцооны үр дүн (а.н. -ээр)

		He	Ne	Ar	Kr	Xe
$-E$	Манай үр дүн	2.8861	127.242	526.04	2834.74	7419.36
	Хартри-Фок	2.8617	128.547	527.54	2752.05	7232.13
$-Z/r$	Манай үр дүн	6.78056	319.675	1249.29	6718.05	17398.6
	Хартри-Фок	6.7492	311.133	1245.56	6582.54	17164.98
$\langle 1/r_{12} \rangle$	Манай үр дүн	2.086	64.3724	222.208	1126.34	2748.25
	Хартри-Фок	2.0516	65.7129	231.6093	1172.33	2880.03
$-E_x$	Манай үр дүн	1.0437	12.0089	29.628	91.834	174.664
	Ехаст	1.026	12.11	30.19	93.89	179.2
$-E_c$	Манай үр дүн	0.053	0.3514	0.7075	1.7523	2.829
	Бусад ажил	0.042	0.39	0.787	1.835	2.921
$\langle T \rangle$	Манай үр дүн	2.9037	126.765	528.45	2744.36	7408.47
	Хартри-Фок	2.8617	128.5468	526.81	2752.04	7232.04
T_w	Манай үр дүн	-	92.3346	324.012	1372.18	3410.9
	Хартри-Фок	-	90.614	308.42	1276.73	2932.05
T_{corr}	Манай үр дүн	-	34.43	207.022	1372.19	3997.57
	Хартри-Фок	-	37.3886	214.45	1465.24	4298.90

IV. ДҮГНЭЛТ

Энэ ажилд НФО - оор инертийн хийн атомуудын (He, Ne, Ar, Kr, Xe) эффектив потенциал, солилцоо ба корреляцийн болон үндсэн төлөвийн энергийг тооцоолж бусад ажлуудын үр дүнтэй харьцуулан дүн шинжилгээ хийсэн. Иймд энэ арга нь

нарийвчлал сайтай, хугацаа хэмнэсэн сайн арга болох нь харагдаж байна. Олон электронт системийн электрон бүтцийн тооцооллыг КШД ойролцооллоор хийх нь илүү хялбар байдаг. Цаашид инертийн хийн атомуудын энергийг дискрет хувьсагчийн аргаар тооцоолох зорилт тавьж байна.

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [3] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. **23**, 542 (1927).
- [4] E. Fermi, Z. Phys. **48**, 73 (1928).
- [5] F. Bloch, Z. Phys. **81**, 263 (1928).
- [6] B. K. Dey and B. M. Deb, J. Chem. Phys. **110**, 6229 (1999).
- [7] A. K. Roy, B. K. Dey and B. M. Deb, Chem. Phys. Lett. **308**, 523 (1999).
- [8] S. K. Ghosh and B. M. Deb, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 381 (1994).
- [9] G. Brual and S. M. Rothstein, J. Chem. Phys. **69**, 1177 (1978).
- [10] G. Yao and S. I. Chu, Chem. Phys. Lett. **204**, 381 (1992).
- [11] E. Clementi and C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables, **14**, 174 (1974).
- [12] X. Chu and S. I. Chu, Phys. Rev. A **63**, 023411 (2001).
- [13] X. M. Tong and S. I. Chu, Chem. Phys. **217**, 119 (1997).
- [14] R. G. Parr and W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules (*New York: Oxford University Press*) (1989).
- [15] E. Madelung, Z. Phys. **40**, 332 (1926).
- [16] L. de Broglie, C. R. Acad. Sci., Paris, **183**, 447 (1926).
- [17] D. Bohm, Phys. Rev. **85**, 166 (1952).
- [18] B. K. Dey and B. M. Deb, Int. J. Quantum Chem. **56**, 707 (1995), B. K. Dey and B. M. Deb, Int. J. Quantum Chem. **70**, 441 (1998).
- [19] B. K. Dey and B. M. Deb, Chem. Phys. Lett. **276**, 157 (1997).
- [20] A. K. Roy and B. M. Deb, Nonlinear Phenomena in Physical and Biological Sciences, edited by S. K. Malik, M. K. Chandrasekharan and N. Pradhan, (New Delhi: INSA) p. 947 (2000).
- [21] B.M. Deb, S.K. Ghosh, 1982 Quantum Chem. Phys. **77** 342
- [22] G. Brual and S. M. Rothstein, J. Chem. Phys. **69**, 1177 (1978).

