

# Квант Шингэний Динамик Ойролцооллоор Гелийн Атомын Үндсэн Төлөвийг Тооцоолох нь

Д. Наранчимэг<sup>1,\*</sup>, О. Сүх<sup>1</sup>, Л. Хэнмэдэх<sup>1</sup>, Н. Цогбадрах<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ШУТИС, ХШУС, Физикийн тэнхим

<sup>2</sup>МУИС, ШУС, Физикийн тэнхим.

Олон электронт системийн электрон бүтцийн тооцооллыг квант шингэний динамик ойролцоололоор хийх нь илүү хялбар байдаг. Квант шингэний динамик болон нягтын функционалийн онолыг хослуулан хугацаанаас хамаарсан шугаман бус квант шингэний динамикийн нэг тэгшитгэлийг гаргаж авсан. Энэ тэгшитгэлийг цааш нь 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.

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

## I. ОРШИЛ

Нягтын функциональ онол (НФО) нь хатуу бие, молекул, атомын электроны бүтцийн тооцооллыг хийдэг квант механикийн арга бөгөөд Хонберг-Кон [1], Кон-Шэмийн [2] ажлууд дээр үндэслэгддэг. Кон-Шэмийн тэгшитгэлүүд нь 3 хэмжээст огторгуйд Хартри-Фокийн тэгшитгэлүүд олон биеийн харилцан үйлчлэл нь локаль солилцоо-корреляцийн потенциалаар илэрхийлэгддэг. Энэ ойролцоололд электроны нягт нь  $N$  ширхэг орбиталд задрах учраас тэгшитгэлийн систем үүсгэнэ. Олон биеийн системийн бодлогыг Томас-Фермийн хугацаанаас [5,6] хамаарсан загвар дээр Блох [4] анх бодсон. Энэ загвар нь квант шингэний динамик (КШД)-ын анхны загвар төдийгүй электроны системийг чөлөөт электроны хий гэж үзсэн, олон электронтой системийн электроны статик нягтыг нэг л тэгшитгэлээр боддог. НФО ба КШД-ын томъёолол нь 1980-аад оноос хөгжсөн [7-9]. Үүнд КШД ба НФО-ыг хослуулан хугацаанаас хамаарсан электроны нягтын нэг тэгшитгэлийг гаргах нь сонирхол татаж байсан [10]. КШД-ын үндсэн хоёр тэгшитгэл нь 3 хэмжээст Эйлерын хэлбэрийн 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 хэмжээст хугацаанаас хамаарсан ерөнхийлсөн шугаман бус Шредингерийн тэгшитгэл (ЕШБШТ) гэдэг. Энэ нь хэдийгээр ганц Шредингерийн тэгшитгэлийг бодох боловч нарийвчлал нь Хартри-Фокоос илүү байна. Энэ тэгшитгэл нь том системийг бодоход сайн тохирдог. КШД-НФО-ЕШБШТ-ийн ойролцооллыг үндсэн

төлөвийн тооцоо [12,13] ба динамик процесст [14-16] хэрэглэсэн байдаг.

Энэ өгүүлэлд КШД-НФО тэгшитгэлийг бөмбөлөг координатад ерөнхий псевдоспектрийн аргыг (ЕПС) [11,17] хэрэглэн бодлоо. Энэ КШД-НФО ойролцоолол нь электроны бүтцийн тооцоо хийхэд ашигтай талтай болохыг үзүүлэхийг зорилоо. Олон электронт системийн үндсэн төлөвийн шинж чанарыг тооцоолоход эхлээд хуурмаг хугацааны аргыг ашиглан ЕШБШТ-ийг дифференциаль тэгшитгэлд шилжүүлсэн.

## II. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

Квант механикийн КШД томъёололыг Маделунг [18], Де-Бройл [19], Бом [20] нар анх үндэслэсэн. КШД аргад шугаман бус тухайн уламжлалт дифференциал тэгшитгэлүүдийн системийг бодох шаардлага гардаг нь шугаман Шредингерийн тэгшитгэлийг бодохоос төвөгтэй. Гэвч КШД-т электроны үүлийг классик Кулоны хүч, бусад квант потенциалын үйлчлэлээр хөдлөх классик шингэн гэж авч үздэг. Олон электронт системийг 3 хэмжээст огторгуйд буй тасралтгүй классик шингэн гэж үзсэн. КШД-ын үндсэн хоёр тэгшитгэл нь электроны нягт  $\rho(\vec{r}, t)$ , гүйдлийн нягт  $j(\vec{r}, t)$  хэмжигдэхүүнүүдээс хамаардаг [7,10,12-16]. Урсгал тасралтгүйн тэгшитгэл:

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

Эйлерийн хэлбэрийн тэгшитгэл:

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

\*Electronic address: naranchimeg@must.edu.mn

Энд  $\vec{j}(\vec{r}, t) = \rho \nabla \chi(\vec{r}, t)$ ,  $\chi(\vec{r}, t)$  – хурдны потенциал,  $E_{ee}$  – электронуудын түлхэлцлийн энерги,  $G[\rho]$  – нягтын универсаль функц,  $v(\vec{r}, t)$  – электрон-цөмийн таталцлын болон гадны орны потенциалуудын нийлбэр.

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

Энд  $E_{xc}[\rho]$  – солилцоо ба корреляцийн функциональ,  $T_w$  – Вайцзеккерийн кинетик энерги [3], Вайцзеккерийн кинетик энерги нь нэг ба хоёр электроной Хартри-Фокийн системд маш сайн тохирдог учраас  $T_{corr}$  энерги нь гелийн тохиолдолд тэгтэй тэнцүү гэж үзнэ.

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

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 авна.

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

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

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

Диффузи нь  $v_{\text{эф}}[\rho]$  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  $v_{\text{эф}}[\rho]$  потенциалаар тодорхойлогдох атом, молекулын бодит системд харгалзахгүй. Гэвч диффузийн функцийг хугацааны туршид нормчилсоны үр дүнд хамгийн бага энергитэй үндсэн төлөвт очно [12,13].

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

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

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 системүүдэд энергийн функционалийн локаль хэлбэрүүдийг сонгож авдаг [21].

$$E_x = -\frac{1}{4} \iint \frac{\rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (8)$$

$$\frac{\delta E_x}{\delta \rho} = -\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (9)$$

Локаль параметрчлэгдсэн Вигнерийн хэлбэрийн корреляцийн энергийн функционалийг [23] нийт системд хэрэглэнэ.  $a, b, c$  – параметрууд нь бүх системд тохирдог. Энэ функционалийг хүчтэй лазер атомын харилцан үйлчлэл, молекул систем, атомын үндсэн ба өдөөгдсөн төлөвүүдэд бүгдэд нь хэрэглэж болдог [24, 25].

$$E_c = -\int \frac{\rho}{a + b \cdot \rho^{-1/3}} d\vec{r} \quad (10)$$

$$\frac{\delta E_c}{\delta \rho} = -\frac{a + c \cdot \rho^{-1/3}}{(a + b \cdot \rho^{-1/3})^2} \quad (11)$$

Энд:  $a = 9.81$ ,  $b = 21.437$ ,  $c = 28.582667$

**Диффузийн тэгшитгэлийн тоон шийд: (ЕПС арга)**

(6) тэгшитгэлийг

$$\hat{L}R(\vec{r}, t) = -\frac{\partial R(\vec{r}, t)}{\partial t} = [\hat{H}_0(\vec{r}) + \hat{V}(\vec{r}, t)]R(\vec{r}, t) \quad (12)$$

гэж дахин бичнэ.

Энэ тэгшитгэл нь хуурмаг хугацаатай тэгшитгэл юм.

$$\hat{H}_0(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{эф}}([\rho]; \vec{r}, 0) \quad (13)$$

$$\hat{V}(\vec{r}, t) = v_{\text{эф}}([\rho]; \vec{r}, t) - v_{\text{эф}}([\rho]; \vec{r}, 0) \quad (14)$$

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.

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

$$R(\vec{r}, t) + O(\Delta t^3) \quad (15)$$

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

$$R(r_i, \theta_j, t) = \sum_l g_l(r_i, t) P_l \cos(\theta_j) \quad (16)$$

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

$$g_l(r_i, t) = \sum_{k=1}^{L+1} w_k P_l(\cos \theta_k) R(r_i, \theta_k, t) \quad (17)$$

Үүнд  $\{\cos \theta_k\}$  нь  $L+1$  эрэмбийн Лежандрын полиномын шийд,  $w_k$  квадратурын жин болно. Хугацааны эхний алхам (18) илэрхийлэлээр хийгдэнэ.

$$e^{-\hat{H}_0 \Delta t / 2} R(r_i, \theta_j, t) = \sum_l e^{-\hat{H}_l^0 \Delta t / 2} g_l(r_i, t) P_l(\cos \theta_j) \quad (18)$$

$$\hat{H}_l^0 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}([\rho]; \vec{r}, 0) \quad (19)$$

(18) илэрхийлэлийн долгион функц нь  $g_l$  болгоны хувьд бие биенээсээ үл хамааран бодогдоно. Энэ тэгшитгэлийн  $r$  нь  $[0, \alpha]$  мужид байх ба шугаман бус [26] хувиргалтын тусламжтай  $[-1, 1]$  мужид оруулна.

$$r = r(x) = L \frac{1+x}{1-x+\alpha} \quad (20)$$

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 [26]:

$$\phi_l(r) = \sqrt{r'(x)} \cdot \chi_l(r(x)) \quad (21)$$

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

$$\hat{H}_l^0(r) = -\frac{1}{2} \frac{1}{r'(x)} \frac{d^2}{dx^2} \frac{1}{r'(x)} + V_l(r(x)) \quad (22)$$

Энд:

$$V_l = \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{eff}([\rho]; \vec{r}, 0) \quad (23)$$

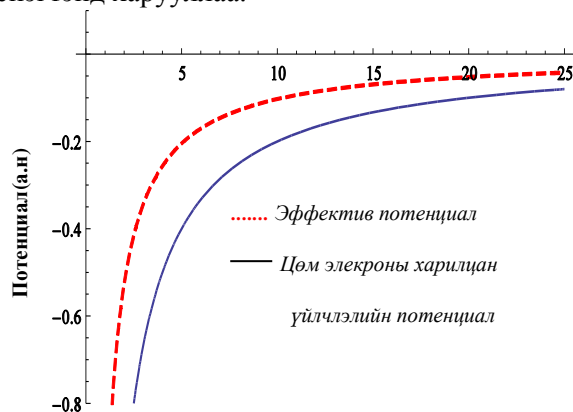
Хүснэгт 1: Гелийн атомын үндсэн төлөвийн энергийн тооцооны үр дүн (а.н. -ээр)

	$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle$	$-E_x$	$-E_c$	$\langle -Z/r \rangle$	$\langle T \rangle$	$-E$
Хартри-Фок [22]	2.0516	-	0.042	6.7492	2.8617	2.8617
Роу нар [25]	2.0651	1.0325	0.0423	6.7850	2.8974	2.8973
Манай үр дүн	2.1093	1.0546	0.048	6.75	2.8476	2.8869
Зөв утга [27]		1.026				

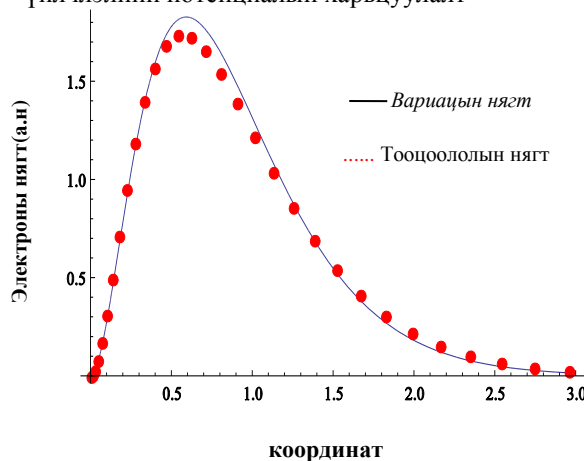
Диффузийн тэгшитгэлийг хугацаагаар бодоход  $R(\vec{r}, t)$  функц нь нормчлогдоогүй байдаг тул хугацааны алхам бүрд нормчлох шаардлагатай.

### III. ТООЦООНЫ ҮР ДҮН

Тооцооллын үр дүнд гелийн атомын эффектив ба цөм электроны харилцан үйлчлэлийн потенциалын харьцуулалт байгуулсныг 1-р зурагт үзүүлэв. Вариацийн нягт болон тооцооллын нягтын функцүүдийн хамаарлыг 2-р зурагт үзүүлэв. Гелийн атомын үндсэн төлөвийн энергийг Хартри - Фок [22] болон Роу нарын [25] тооцоолсон үр дүнтэй өөрсдийн үр дүнг харьцуулсан үр дүнг 1-р хүснэгтэнд харууллаа.



Зураг 1: Эффектив ба цөм электроны харилцан үйлчлэлийн потенциалын харьцуулалт



Зураг 2: Вариацийн нягт олон тооцооллын нягтын функцүүдийн харьцуулалт

#### IV. ДҮГНЭЛТ

Энэ ажилд НФО - оор гелийн атомын 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 бодолтын нарийвчлалыг сайжруулан инертийн хийн атомуудын (Ne, Ar, Kr, Xe) электроны нягт, үндсэн төлөвийн энергийг 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] R. G. Parr, and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules (New York: Oxford University Press)* (1989).
- [4] F. Bloch, *Z. Phys.* **81**, 263 (1928).
- [5] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [7] B. M. Deb, and S. K. Ghosh *J. Chem. Phys.* **77**, 342 (1982).
- [8] L. J. Bartolotti, *Phys. Rev. A* **24**, 1661 (1981).
- [9] E. Runge, and E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [10] B. M. Deb, and P. K. Chattaraj, *Phys. Rev. A* **39**, 1696 (1989).
- [11] X. Chu, and S. I. Chu, *Phys. Rev. A* **63**, 023411 (2001).
- [12] B. K. Dey, and B. M. Deb, *J. Chem. Phys.* **110**, 6229 (1999).
- [13] A. K. Roy, B. K. Dey, and B. M. Deb, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 523 (1999).
- [14] 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).
- [15] B. K. Dey, and B. M. Deb, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 157 (1997).
- [16] 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).
- [17] X. M. Tong, and S. I. Chu, *Chem. Phys.* **217**, 119 (1997).
- [18] E. Madelung, *Z. Phys.* **40**, 332 (1926).
- [19] L. de Broglie, and C. R. Acad. Sci., Paris, **183**, 447 (1926).
- [20] D. Bohm, *Phys. Rev.* **85**, 166 (1952).
- [21] S. K. Ghosh, and B. M. Deb, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 381 (1994).
- [22] E. Clementi, and C. Roetti, *At. Data Nucl. Data Tables*, **14**, 174 (1974).
- [23] G. Bruhal, and S. M. Rothstein, *J. Chem. Phys.* **69**, 1177 (1978).
- [24] A. K. Roy, R. Singh, and B. M. Deb, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 4763 (1997).
- [25] A. K. Roy, R. Singh, and B. M. Deb, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 317 (1997).
- [26] G. Yao, and S. I. Chu, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 381 (1992).
- [27] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986), A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **96**, 2155 (1992).