

Атомуудын өдөөгдсөн төлөвүүдийн энергийг Кон-Шэмийн тэгшитгэлээр 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

Нягтын функционалын онолын Кон-Шэмийн тэгшитгэлээр He, Li, Be-ын атомуудын нэг болон хоёр удаа өдөөгдсөн төлөвүүдийн нягт ба энергийг тооцоолсон. Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг бөмбөлөг координаттай системд Кулоны долгион функцтэй дискрет хувьсагчийн аргаар бодсон. Энд координатыг жигд биш, оптималиар дискретчилж, нарийвчлал сайтай шийдийг гаргаж авна. Тооцооны үр дүнгүүдийг Рой нарын псевдоспектриал аргаар тооцоолсон болон туршлагын үр дүнтэй харьцуулахад He-ийн хоёр удаа өдөөгдсөн төлөвүүдийн энергийн зөрүү 0.001-0.016, Li-ийн өдөөгдсөн төлөвүүдийн энергийн зөрүү 0.0041-0.295% Be-ийн өдөөгдсөн төлөвүүдийн энергийн зөрүү 0.02-1.51% байна.

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

I. ОРШИЛ

Нягтын функциональ онол (НФО) нь Хонберг-Кон [1] ийн хоёр теорем дээр үндэслэгддэг хатуу бие, молекул, атомын электроны бүтцийн тооцооллыг хийдэг квант механикийн арга юм. Кон-Шэмийн тэгшитгэлүүд нь 3 хэмжээст огторгуйд Хартри-Фокийн тэгшитгэлүүдтэй ижил боловч олон биеийн харилцан үйлчлэл нь локаль солилцоо-корреляцийн потенциалар илэрхийлэгддэг [2]. Энэ өгүүлэлд Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг бөмбөлөг координатын системд Кулон долгионтой Дискрет хувьсагчийн аргаар бодсон [3]. Энэ арга нь Кулоны бүрэн базтай атомын системд тохирдог төдийгүй олон электронт системийн төлөвийн шинж чанарыг тооцоолоход эхлээд хуурмаг хугацааны аргыг ашиглан Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг дифференциаль тэгшитгэлд шилжүүлнэ. Энэ өгүүлэлд ортогональ полином болон Кулоны долгион функцээр үүсгэгдсэн Дискрет хувьсагчийн аргыг товч танилцуулж, цаашид олон электронт атомын системийн Кон-Шэмийн тэгшитгэлд хэрхэн ашиглагдах талаар авч үзнэ. Тооцооны үр дүнгүүдийг бусад ажлууд болон туршлагын үр дүнтэй харьцуулсан ба энэ ажлын тооцоог атомын нэгжид хийсэн.

II. СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

Дискрет хувьсагчийн аргыг Харрис нар [4] үндэслэсэн бөгөөд Дикинсон ба Сершин нар [5]

өргөтгөсөн. Квант механикийн бодлогыг бодоход Дискрет хувьсагчийн аргыг ашиглах анхны оролдлогуудыг Лайт нар [6] хийсэн бөгөөд үүнээс хойш физик, химийн шинжлэх ухааны төрөл бүрийн салбаруудад өргөн хэрэглэгддэг болсон. Энэ аргаар Гамильтонианыг матрицын элементэд шилжүүлдэг бөгөөд ихэнх тохиолдолд кинетик энергийг матрицид шилжүүлснээр дифференциаль тэгшитгэлийг алгебрийн тэгшитгэлд шилжүүлнэ. ψ_j орбиталиудаар тодорхойлогдох хугацаанаас хамаарсан Кон-Шэмийн тэгшитгэл нь

$$i \frac{\partial \psi_j(\vec{r}, t)}{\partial t} = (\hat{H}_0 + v_{eff}) \psi_j(\vec{r}, t), j = \overline{1, N} \quad (1)$$

хэлбэртэй бичигддэг. Энд \hat{H}_0 нэг электроны атомын Гамильтониан, $v_{эф}$ -хугацаанаас хамаарсан эффектив потенциал нь электрон-электроны түлхэлцэл, цөм-электроны таталцал, солилцоо ба корреляцийн потенциалуудаас бүрдэнэ. $\psi_j(\vec{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\Omega)$ нэг электроны орбитал болно.

Атомын электроны нягт нь орбиталуудын модулийн квадраттай тэнцүү:

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r}, t)|^2. \quad (2)$$

$\psi_j(\vec{r})$ гэсэн j -р орбиталыг тодорхойлоходоо $\psi_j \cong \psi_{n00} \cong \psi_{ns}$, $\psi_j \cong \psi_{n00} \cong \psi_{np}$ байхаар тодорхойлсон. Гелийн атомын хувьд

* Electronic address: naranchimeg@must.edu.mn

солилцооны энергийн тодорхой хэлбэрийг сонгож болдог ба харин бусад системүүдэд энергийн функционалын локаль хэлбэрүүдийг сонгож авдаг [7]. Энэхүү тооцоонд корреляцийн энергийн функционалыг Вигнерийн томъёогоор бодсон. Энэ функционалыг хүчтэй лазер атомын харилцан үйлчлэл, молекул систем, атомын үндсэн ба өдөөгдсөн төлөвүүдэд бүгдэд нь хэрэглэж болдог.

Тэгшитгэлийн тоон шийд: (Дискрет хувьсагчийн арга)

Кон-Шэмийн тэгшитгэл (1) - р тэгшитгэлийг бодохын тулд бөмбөлөг координаттай системд 2-р эрэмбийн операторын хуваалтын схемийг ашиглан Δt хугацааны алхамтайгаар долгион функцийг бичвэл:

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

болно. Кулоны долгионтой дискрет хувьсагчийн аргаар Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг бодоход радиал зангилааны цэгүүдээр Кулоны функцийг тодорхойлох 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

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

байдлаар тодорхойлогдоно. Энд: $F(r)$ - Кулоны функц, $F'(r)$ - r_j дээрх 1-р 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)-р тэгшитгэл нь Кон-Шэмийн радиал тэгшитгэл буюу хувийн утгын бодлогыг бодно. Атомын Гамильтониан $\hat{H}(r) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r)$ байна.

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

$$\sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} T_{ji} + V(r_i) \delta_{ji} \right] \phi_{kj} = \varepsilon_k \phi_{kj} \quad (9)$$

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

функцийг 2-р эрэмбийн уламжлалаар тодорхойлдог.

$$(T)_{ji} = \frac{1}{3} \left(E + \frac{Z}{r} \right), j = i \quad (7)$$

$$(T)_{ji} = \frac{1}{(r_j - r_i)^2}, j \neq i. \quad (8)$$

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

III. ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Энэ ажилд He, Li, Be атомуудын нэг ба хоёр удаа өдөөгдсөн 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 тооцооллд Кулоны долгион функцийг эффе́ктив цэнэгийг $Z = 400$, долгион тоог $k = 3$, радиал зангилааны цэгийн тоог 152 байхаар сонгон авсан. 1-р хүснэгтэд He-ийн хоёр удаа өдөөгдсөн ns^2 ($n=2,3,4,5$) синглет төлөвийн энергийг тооцоолсон тооцооллын үр дүнг нэгтгэн харуулав. Тооцооллын үр дүнгээс үзвэл He-ийн хоёр удаа өдөөгдсөн төлөвүүдийн энергийг Рой нарын тооцоолсон энергиэс 0.115-1.832%-иар зөрүүтэй байна. Li атомын нэг удаа өдөөгдсөн $1s^2 ns^2 S$ ба $1s^2 np^2 P$ төлөвүүдийн, Be атомын нэг удаа өдөөгдсөн $1s^2 2s ns^3 S$ ба $1s^2 2s np^3 P$ төлөвүүдийн энергүүдийг тооцоолж гарсан үр дүнг 2 ба 3-р хүснэгтүүдэд үзүүлсэн болно. Li ба Be-ийн нэг удаа өдөөгдсөн төлөвүүдийн энергийг Рой нарын үр дүнтэй харьцуулбал зөрүү нь 0.0041-0.295% ба 0.02-1.51% байна.

Хүснэгт 1. He-ийн хоёр удаа өдөөгдсөн төлөвийн энергийг тооцоолсон үр дүн (а.н.).

Төлөв	-E	-E ¹
2s ² 1S	0.7673(0.130)	0.7663
3s ² 1S	0.3453(0.115)	0.3457
4s ² 1S	0.1929(1.832)	0.1965
5s ² 1S	0.1295(1.544)	0.1275

¹A. K. Roy and S. I. Chu, Phys. Rev. A. 65, 052508 (2002).

Хүснэгт 2. Li-ийн нэг удаа өдөөгдсөн төлөвийн энергийг тооцоолсон үр дүн (а.н.).

Төлөв	-E	-E ¹
1s ² 3s 2S	7.3473	7.3577
1s ² 4s 2S	7.3142	7.3197
1s ² 5s 2S	7.3036	7.3046
1s ² 2p 2P	7.3901	7.4120
1s ² 3p 2P	7.3379	7.3386
1s ² 4p 2P	7.3160	7.3126
1s ² 5p 2P	7.3002	7.3005

¹A. K. Roy and S. I. Chu, Phys. Rev. A. 65, 052508 (2002).

Хүснэгт 3. Be-ийн нэг удаа өдөөгдсөн төлөвийн энергийг тооцоолсон үр дүн (а.н.).

Төлөв	-E	-E ¹
1s ² 2s3s 3S	14.432	14.4291
1s ² 2s4s 3S	14.342	14.3700
1s ² 2s5s 3S	14.347	14.3499
1s ² 2s2p 3P	14.346	14.5666
1s ² 2s3p 3P	14.387	14.3979
1s ² 2s4p 3P	14.391	14.3591
1s ² 2s 5p 3P	14.391	14.3393

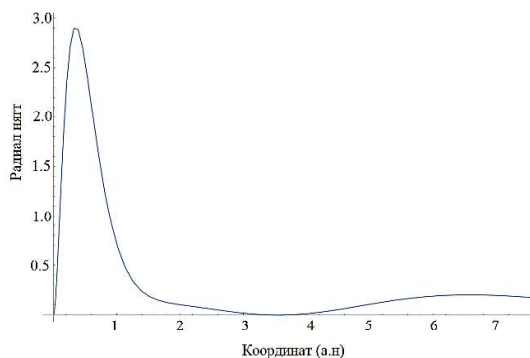
¹A. K. Roy and S. I. Chu, Phys. Rev. A. 65, 052508 (2002).

Үүний зэрэгцээ тооцооллын үр дүнгээр зурагдсан Li-ийн 1s²3s төлөвийн радиал нягт, координатын хамаарлын графикийг 1-р зурагт харуулсан байна.

Судалгааны ажлын үр дүнг нэгтгэн дүгнэвэл:

1. Кулоны долгионтой дискрет хувьсагчийн аргаар Кон-Шэмийн тэгшитгэлийг алгебрийн тэгшитгэлд шилжүүлэн радиал нягт, өдөөгдсөн төлөвийн энергийг тооцоолсон.

Тооцооллын үр дүнгүүдийг Рой нарын [8] псевдоспектриал аргаар бодсон үр дүнтэй маш сайн тохирч байсан.



Зураг 1. Li 1s²3s төлөвийн радиал нягтын график.

Цаашид энэ аргаар атомуудын төлөвийг нэмэгдүүлэн тооцоолол хийх, цөөн электронт атомын хувьд иончлолын тооцоог хийх боломжтой нь харагдаж байна.

АШИГЛАСАН НОМ

- [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).