

О. С. Е р к о в и ч

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МНОГОЧАСТИЧНЫХ
ФУНКЦИОНАЛОВ ПЛОТНОСТИ В ОПИСАНИИ
МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ И ИОНОВ**

Рассмотрено применение метода многочастичных функционалов плотности к описанию энергетических характеристик многоэлектронных атомов и ионов. Представлены результаты численного расчета энергии основного состояния ряда многоэлектронных атомов и ионов, выполнены оценки энергий ионизации. Показано, что использование метода многочастичных функционалов плотности позволяет корректно описывать энергетические характеристики не только положительно заряженных ионов и нейтральных атомов, но и отрицательных ионов.

E-mail: erkovitch@mail.ru

Ключевые слова: метод функционалов плотности, нерелятивистские ферми-системы, собственные значения, вариационные методы.

Цель данной работы — изучение пространственной структуры и энергетических характеристик электронного газа в многоэлектронных атомах и ионах. Метод многочастичных функционалов плотности [1–4] позволяет описывать обменно-корреляционные эффекты в системах взаимодействующих частиц, исключая замену точного гамильтониана системы модельным. В основу этого метода положено описание квантовых систем N -частиц с помощью многочастичных функций плотности $n_m(r_1, \dots, r_m)$, представляющих собой диагональные элементы нормированных на $C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}$ не зависящих от спина m -частичных матриц плотности. Обобщенная теорема Хоэнберга–Кона [3] позволяет сформулировать вариационный принцип, на базе которого можно определить параметры состояния системы: полная энергия E_0 основного состояния ферми-системы является однозначным функционалом $n_m(r_1, \dots, r_m)$, минимум которого реализуется на функции, соответствующей пространственному распределению частиц в основном состоянии системы. Сформулированный вариационный принцип применен к анализу энергетических характеристик и пространственного распределения электронов в системах, давно и хорошо изученных как теоретически, так и экспериментально. Они являются превосходными объектами для проверки применимости новых подходов к описанию обменно-корреляционных эффектов в системах, в которых число частиц оказывается, с одной стороны, много большим единицы, с другой — недостаточно большим для того, чтобы статистический подход к их описанию можно было бы считать априори корректным.

Гамильтониан \hat{H} электронного газа в атоме может быть представлен в виде

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W},$$

где $\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} (\vec{\nabla}_i)^2 \right)$, $\hat{V} = \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i)$, $\hat{W} = \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} W(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ —

операторы кинетической энергии, энергии взаимодействия с внешним полем и энергии взаимодействия частиц между собой соответственно;

$V(\vec{r}_i) = -\frac{Z}{r_i}$ — потенциал взаимодействия i -го электрона с полем ядра;

Z — заряд ядра ($Z = 1, 2, 3, \dots$); $W(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ — потенциал взаимодействия электронов i и j .

В соответствии с обобщенной теоремой Хоэнберга–Кона можно показать, что полная энергия основного состояния такой системы является однозначным функционалом плотности частиц $E[n_2]$ ($2 < N$). Его минимум достигается на двухчастичной функции плотности $n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, отвечающей истинному распределению частиц и связанной с нормированной на единицу волновой функцией следующим соотношением:

$$\begin{aligned} n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\sigma} \int |\psi(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)|^2 d^3\vec{r}_3 \dots d^3\vec{r}_N, \end{aligned}$$

где \vec{r}_i и σ_i — пространственные и спиновые координаты i -го электрона.

Полную энергию основного состояния электронного газа в этом случае целесообразно рассматривать как функционал двухчастичной функции плотности [2]

$$\begin{aligned} E_0 = E[n_2] &= T[n_2] + \frac{1}{N-1} \int d^3r_1 d^3r_2 (V(r_1) + V(r_2)) n_2(r_1, r_2) + \\ &+ \int d^3r_1 d^3r_2 W(r_1, r_2) n_2(r_1, r_2), \end{aligned}$$

где $T[n_2]$ — функционал кинетической энергии, для которого использовано выражение [3]

$$T[n_2] = \int d^3r_1 d^3r_2 t[n_2](r_1, r_2); \quad (1)$$

$$t[n_2](r_1, r_2) = \frac{1}{N-1} S_p \left\{ \frac{3}{10} (18\pi^4)^{1/3} (C(p_d))^{-4/3} n_2^{4/3}(r_1, r_2) + \right.$$

$$+ \frac{5}{1152} (C(p_d))^{-1} [(\nabla_1 n_2(r_1, r_2))^2 + (\nabla_2 n_2(r_1, r_2))^2] n_2^{-1}(r_1, r_2) - \\ - \frac{1}{960} (C(p_d))^{-2/3} [(\Delta_1 + \Delta_2) n_2(r_1, r_2)] n_2^{-1/3}(r_1, r_2) \left. \vphantom{\frac{5}{1152}} \right\},$$

постоянная $C(p_d)$ определена фактором вырождения p_d , равным числу возможных проекций дискретных переменных (спина, изоспина) для частиц, входящих в состав системы, в частности, для электронов $p_d = 2$, для нуклонов $p_d = 4$ и т.д.,

$$C(p_d) = \left\{ 1 - \frac{9}{2} \left(\frac{j_1 \left(\left(\frac{9\pi}{2p_d} \right)^{1/3} \right)}{\left(\frac{9\pi}{2p_d} \right)^{1/3}} \right)^2 \right\}.$$

Здесь $j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2}$ — сферическая функция Бесселя 1-го порядка.

Численные расчеты проведены в рамках прямого вариационного метода Ритца. Для двухчастичной функции плотности $n_2(r_1, r_2)$ использовано выражение

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{C}{2} (e^{-(\alpha+\beta)(r_1+r_2)} - \gamma e^{-2\alpha r_1 - 2\beta r_2}),$$

где α, β, γ — вариационные параметры; C — постоянная нормировки, определенная условием

$$\iint n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 = \frac{N(N-1)}{2},$$

откуда

$$C = \frac{1}{\pi^2} N(N-1) \frac{\alpha^3 \beta^3 (\alpha + \beta)^6}{64\alpha^3 \beta^3 - \gamma (\alpha + \beta)^6}.$$

Очевидно, что полная энергия основного состояния многоэлектронного атома (иона) определена числом N электронов в системе и зарядом Z ядра: $E_0 = \min E[n_2] = E_0(N, Z)$. Потенциал ионизации атома можно найти как $I = E_0(Z, Z) - E_0(N, Z)$, где $N < Z$.

В данной работе проведены численные расчеты первых потенциалов ионизации $I_1 = E_0(Z, Z) - E_0(Z-1, Z)$.

Результаты расчета энергий основного состояния нейтральных атомов ($2 < Z < 10$) и соответствующих потенциалов ионизации представлены в таблице, в которой также приведены значения вариационных параметров, характеризующих пространственное распределение электронного газа в нейтральных атомах, и результаты расчета для отрицательного иона водорода.

**Значения вариационных параметров и энергетические характеристики
электронного газа в атомах и ионах**

Атом	α	β	γ	Энергия основного состояния		Энергия ионизации	
				теория	эксперимент [5]	теория	эксперимент [5]
H ⁻	0,68	0,61	0,57	-0,53	-0,52	0,03	0,02
⁴ He	2,53	1,27	0,58	-2,86	-2,90	0,90	0,86
⁷ ₃ Li	2,73	1,6	0,59	-7,43	-7,48	0,20	0,23
⁹ ₄ Be	2,85	1,64	0,58	-14,57	-14,67	0,34	0,33
¹¹ ₅ B	2,91	1,69	0,58	-30,52	-	0,36	0,30
¹² ₆ C	2,97	1,73	0,59	-37,8	-37,87	0,44	0,42
¹⁴ ₇ N	2,03	1,78	0,57	-54,92	-54,64	0,56	0,53
¹⁶ ₈ O	3,1	1,84	0,59	-74,76	-71,47	0,50	0,5
¹⁹ ₉ F	3,16	1,9	0,58	-99,79	-99,84	0,67	0,63
²⁰ ₁₀ Ne	3,24	1,95	0,58	-128,55	-128,94	0,84	0,79

Интересно отметить, что одночастичный метод функционалов плотности [1] непригоден для описания этой системы. Очевидно, что в таком случае положительный результат расчетного метода следует связать с более последовательным описанием обменно-корреляционных вкладов в энергию основного состояния системы по сравнению с возможностями метода функционалов плотности Хоэнберга — Кона — Шэма. Это позволяет сделать вывод о применимости предлагаемого метода для исследования систем, свойства которых в существенной степени определены неоднородностью электронного газа, что приводит к некорректности использования градиентного разложения для обменно-корреляционных вкладов в энергию системы. В многочастичном методе функционалов плотности проблема корректного описания этих эффектов решается из первых принципов, что существенно расширяет границы его применимости, в частности, для описания систем пониженной размерности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dreizler R. M., Gross E. K. U. Density functional theory. – Berlin: Springer-Verlag, 1990. – 303 p.
2. Е р к о в и ч О. С. Формулировка вариационного принципа в методе многочастичных функционалов плотности // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2000. – № 1(4). – С. 84–96.
3. Е р к о в и ч О. С. Метод многочастичных функционалов плотности: Вид функционала кинетической энергии // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2000. – № 2(5). – С. 73–79.

4. Е р к о в и ч О. С., Р у ц к а я А. М. Теорема вириала и масштабные соотношения в многокомпонентных системах заряженных частиц // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 2010. – № 3. – С. 15–21.
5. Ф и з и ч е с к и е величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. И.С. Григорьева, В.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

Статья поступила в редакцию 05.07.2012