

УДК 544.182:544.183:539.182

НОВЫЙ МЕТОД РЕШЕНИЯ МНОГОЧАСТИЧНОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

В.М. Тапилин

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: tapilin@catalysis.ru

Статья поступила 18 июля 2016 г.

Предложен новый метод решения многочастичного уравнения Шредингера, основанный на использовании поверхности постоянного потенциала электрон-электронного взаимодействия (ПЭВ) и представлении волновой функции в форме функции конфигурационного взаимодействия с конфигурационными коэффициентами, зависящими от величины ПЭВ. Для этих коэффициентов получена система обыкновенных дифференциальных уравнений, для поверхностей ПЭВ — последовательность приближений. Решение модельного примера и He-подобных ионов показало, что предложенный метод позволяет обойтись без использования приближения самосогласованного поля, быстро сходится с ростом числа базисных функций и является на настоящий момент наиболее точным и экономичным методом решения многочастичного уравнения Шредингера.

DOI: 10.15372/JSC20170101

Ключевые слова: многочастичное уравнение Шредингера, корреляция, He-подобные ионы.

ВВЕДЕНИЕ

Теория возмущений Мёллера—Плессе и конфигурационное взаимодействие (КВ) являются стандартными методами учета электронной корреляции в теории атомов и молекул [1]. К сожалению, из-за *cusр* проблемы [2, 3] в волновой функции оба метода медленно сходятся с ростом числа базисных функций, что существенно ограничивает точность расчетов при разумных вычислительных затратах.

Другим методом решения квантовой проблемы многих тел является теория функционала плотности (ТФП) [4—7]. ТФП успешно применялась ко многим проблемам [7], однако точная форма функционала плотности неизвестна, а используемые приближенные формы не всегда обладают достаточной точностью, например, при рассмотрении систем с сильной электрон-электронной корреляцией [8—10].

Все это стимулирует поиск новых методов учета электронной корреляции. Так, за последние десятилетия разработаны явные корреляционные методы [11—13] с волновой функцией, явно зависящей от расстояния между электронами, улучшающие сходимость с ростом базисного набора. Другой подход, названный методом *iterative complement interaction*, предложен в [14, 15].

Цель настоящей статьи — развитие нового пути учета электронной корреляции, предложенного ранее в [16, 17], основанного на введении поверхностей постоянного ПЭВ. По определению на таких поверхностях межэлектронное взаимодействие действует перпендикулярно поверхности, а, следовательно, не оказывает никакого влияния на движение на поверхности. Исходя из этого ниже предлагается новое представление волновой функции и выводятся урав-

нения, ее определяющие. Развиваемая теория использована в модельном примере и в расчетах основного состояния He-подобных ионов.

ВЕСОВЫЕ ФУНКЦИИ КОНФИГУРАЦИЙ И УРАВНЕНИЯ, ИХ ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ

Рассмотрим уравнение Шредингера для n взаимодействующих частиц

$$(H + V)\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где H — оператор кинетической энергии и внешнего поля,

$$H(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i^{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right] = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + V^{\text{ext}}(\mathbf{R}), \quad (2)$$

V — оператор взаимодействия между частицами, и введем коллективную переменную

$$\frac{1}{p(\mathbf{R})} = V(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n v_{ij}. \quad (3)$$

Здесь \mathbf{R} обозначает совокупность координат всех частиц $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ и $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Поверхность постоянного ПЭВ $V(\mathbf{R}) = 1/p$ определяет подпространство координат частиц, в котором частицы с необходимостью движутся коррелированно, чтобы не изменить ПЭВ. Поскольку результирующая сила взаимодействия направлена перпендикулярно к поверхности, движение частиц на поверхности может быть описано волновой функцией $\Phi_i(\mathbf{R}) = \Phi_i(\mathbf{r}_1) \dots \Phi_i(\mathbf{r}_n)$, являющейся собственной функцией оператора $H(\mathbf{R})$ для невзаимодействующих частиц, \mathbf{i} — вектор с компонентами i_1, \dots, i_n . Решение уравнения Шредингера для взаимодействующих частиц представим волновой функцией в виде

$$\Psi(\mathbf{R}) = \sum_i \chi_i(p(\mathbf{R})) \Phi_i(\mathbf{R}). \quad (4)$$

Функция (4) имеет форму функции КВ, в которой постоянные веса конфигураций заменены функциями $\chi_i(p(\mathbf{R}))$, зависящими от ПЭВ в точке \mathbf{R} .

Минимизация энергии $E = \int dp \sum_{ij} \chi_i(p) H_{ij} \chi_j(p) / \int dp \sum_{ij} \chi_i(p) s_{ij} \chi_j(p)$ относительно χ_i приводит к уравнениям

$$\sum_j \left[\frac{t_{ij}(p)}{2} \frac{d^2 \chi_j(p)}{dp^2} - \left(\frac{t_{ij}(p)}{p} + \frac{u_{ij}(p)}{2} \right) \frac{d \chi_j(p)}{dp} + \left(h_{ij}(p) + \frac{1}{p} \right) \chi_j(p) \right] = E \sum_j s_{ij}(p) \chi_j(p), \quad (5)$$

где $H_{ij}(p) = h_{ij}(p) + s_{ij}(p)/p$,

$$\begin{aligned} t_{ij}(p) &= \langle \Phi_i(\mathbf{R}) | (\nabla_{\mathbf{R}} p)^2 | \Phi_j(\mathbf{R}) \rangle, & u_{ij}(p) &= \langle \Phi_i(\mathbf{R}) | \nabla_{\mathbf{R}} p \nabla_{\mathbf{R}} | \Phi_j(\mathbf{R}) \rangle, \\ h_{ij}(p) &= \langle \Phi_i(\mathbf{R}) | H(\mathbf{R}) | \Phi_j(\mathbf{R}) \rangle, & s_{ij}(p) &= \langle \Phi_i(\mathbf{R}) | \Phi_j(\mathbf{R}) \rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

(5) является системой линейных дифференциальных уравнений с собственными значениями, равными энергии системы частиц. Члены, содержащие производную χ_i , являются дополнительными вкладами в кинетическую энергию из-за перераспределения электронов между поверхностями ПЭВ. При отсутствии взаимодействия такого перераспределения не происходит, χ_i становится постоянной и (5) превращается в уравнение Шредингера для невзаимодействующих частиц. Кроме перераспределения электронов между различными p , χ_i определяют вклады различных конфигураций для каждого ПЭВ, поэтому эти функции будем называть *весовыми функциями конфигураций*.

Граничные условия для χ_i следуют из требования конечности Ψ во всем пространстве $\chi_i(p) s_{ij}(p) \chi_j(p) < \infty$. Для малых p (5) можно аппроксимировать уравнением $2d\chi/dp + \chi/Z = 0$ с решением $\chi(p) = e^{Zp/2}$, что определяет граничные условия для малых p . Введем функции $\omega_{ij}^l(p, E)$, являющиеся решением (5) с энергией E для граничных условий:

$$\omega_{ij}^l(0) = \delta_{ij}, \quad d\omega_{ij}^l(0)/dp = Z\delta_{ij}/2, \quad (7)$$

представим общее решение (5) в виде

$$\chi_i^l(p, E) = \sum_k c_k^l \omega_{ki}^l(p, E). \quad (8)$$

Поскольку электрон-электронное взаимодействие стремится разделить частицы, можно ожидать, что $\chi(p)$ является растущей функцией p . Граничные условия для $p \rightarrow \infty$ зависят от поведения t_{ij} и u_{ij} и будут рассмотрены ниже.

ПОВЕРХНОСТИ ПОСТОЯННОГО ПЭВ И ИХ ПРИБЛИЖЕНИЯ

В случае двух частиц при фиксированном положении одной из них поверхность постоянного ПЭВ является сферой радиуса r_{12} с фиксированной частицей в центре. Для n частиц величины r_{1i} , $i = 2, \dots, n$ определяют $n - 1$ сфер, оставаясь на которых частицы не меняют ПЭВ с первой частицей. Для того чтобы сохранить ПЭВ с двумя частицами при заданных r_{2i} , $i = 3, \dots, n$, остальные частицы должны находиться на сферах радиуса $\rho_i = r_{1i} \sin v_{1i}$, образуемых сечением сфер плоскостями $z_i = r_{1i} \cos v_{1i}$, $\cos v_{1i} = (r_{1i}^2 + r_{12}^2 - r_{2i}^2) / 2r_{12}r_{1i}$, в координатной системе с осью z , направленной вдоль \mathbf{r}_{12} . Величины r_{2i} не произвольны, а удовлетворяют условиям

$$|r_{1i} - r_{12}| \leq r_{2i} \leq r_{1i} + r_{12}. \quad (9)$$

Задание r_{3i} , $i = 4, \dots, n$ определяют две точки на окружностях с координатами $z_i = r_{1i} \cos v_{1i}$, $y_{1i} = \rho_i \cos \varphi_i$, $x_{1i} = \pm \rho_i |\sin \varphi_i|$, где $\cos \varphi_i = (\rho_i^2 + \rho_3^2 + (z_i - z_2)^2) / 2\rho_i \rho_3$. Величины r_{3i} должны удовлетворять неравенству

$$(\rho_i - \rho_2)^2 + (z_i - z_2)^2 \leq r_{3i}^2 \leq (\rho_i + \rho_2)^2 + (z_i - z_2)^2. \quad (10)$$

Задание $3(n - 1)$ величин $r_{i \leq 3, j > 1}$ определяет многогранник с частицами в его вершинах. Вращением многогранника вокруг оси \mathbf{r}_{12} , последующее вращение оси \mathbf{r}_{12} вокруг точки \mathbf{r}_1 и движение этой точки в пространстве задают поверхность постоянного ПЭВ.

Различные комбинации $r_{i \leq 3, j > 1}$ могут давать одинаковый ПЭВ. Как видно из (3), поверхность ПЭВ является плоскостью в пространстве парных потенциалов $\{v_{ij}\}$, которое назовем v -пространством. Размерность этого пространства $n(n - 1)/2$, однако введенные в предыдущем параграфе ограничения уменьшают его размерность до $3(n - 1)$. Каждая точка поверхности v_1 может быть переведена в точку поверхности v_2 масштабным преобразованием $r_{ij}(v_2) = r_{ij}(v_1)v_1/v_2$. Это означает, что достаточно построить только одну поверхность постоянного ПЭВ, например, $v(v_{12}, \dots, v_{n-1, n}) = 1$, а все другие получить масштабным преобразованием.

Из-за многомерности и невозможности независимого численного интегрирования в плоскости на практике такое интегрирование можно провести только в случае нескольких частиц. Поэтому распространение развиваемой теории на системы с большим числом частиц требует упрощений. Возможные упрощения приводятся ниже.

Во-первых, можно ввести поверхности ПЭВ для потенциала, действующего на выбранную частицу со стороны всех других, $1/p_1 = \sum_i 1/r_{1i}$, состоящую из $n - 1$ сфер с радиусами r_{1i} .

В этом случае при вычислении матричных элементов оператора \hat{F}

$$F_{ij}(r_{12}, \dots, r_{1n}) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\Omega_{12} \dots \int d\Omega_{1n} \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}, \dots, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1n}) \hat{F} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{12}, \dots, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_{1n}),$$

где $d\Omega_{1i} = r_{1i}^2 \sin \theta_{1i} d\theta_{1i} d\varphi_{1i}$, интегрирование по Ω_{1i} может проводиться независимо. В результате размерность ПЭВ уменьшится до $n - 1$.

Другой возможностью является введение последовательности приближений, основанной на уменьшении размерности поверхностей ПЭВ усреднением по координатам части частиц. Усреднение по всем частицам, кроме двух, описывает движение точно коррелированных пар в усредненном поле всех остальных частиц. Такое приближение назовем приближением *коррелированных пар*. Подобным образом можно ввести приближения коррелированных *триплетов*, *квартетов* и т.д. В результате получаем последовательность приближений для матричных элементов (6)

$$F_{ij}(p_m) = \int_{S(p_m)} d\mathbf{R}_m \int d\mathbf{R}_{n-m} \Phi_i^*(\mathbf{R}) \hat{F} \Phi_j,$$

где p_m — потенциал; $S(p_m)$ — поверхность ПЭВ в пространстве m частиц. Интегрирование по остальным $n - m$ частицам проводится независимо для каждой частицы. Оператор \hat{F} может быть представлен суммой операторов, действующих в пространстве m и $n - m$ частиц, и оператором взаимодействия между ними $\mathbf{F}(\mathbf{R}) = \mathbf{F}(\mathbf{R}_m) + \mathbf{F}(\mathbf{R}_{n-m}) + \mathbf{F}(\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_{n-m})$. В соответствии с этим представлением полная энергия может быть представлена в виде суммы энергий m и $n - m$ частиц и энергии их взаимодействия. Энергия $n - m$ частиц дает постоянный вклад в собственные значения (5), а энергия взаимодействия с ними играет роль внешнего поля. Таким образом, (5) превращается в систему уравнений для m частиц в среднем поле всех остальных с точным учетом корреляции для m частиц.

ПРОСТАЯ ТОЧНО РЕШАЕМАЯ МОДЕЛЬ

Для проверки теории рассмотрена простая модель из трех взаимодействующих частиц в одномерной бесконечной потенциальной яме. Во избежание ошибок конечно-разностного представления производных в уравнении Шредингера с самого начала выбрано дискретное пространство из десяти точек. Оператор кинетической энергии в точке i_1 этого пространства представлен в виде $2\delta_{i_1 j_1} - \delta_{i_1 j_1 \pm 1}$, взаимодействие между частицами $v_{i_1 j_2} = 1 / (|i_1 - j_2| + \lambda)$ с $\lambda = 0, 1$, чтобы избежать бесконечности v , когда $i_1 = j_2$. Уравнение Шредингера для этой модели представляется матрицей 512×512 и решается точно прямой диагонализацией.

Для решения по предложенной теории и КВ введем полный ортонормированный набор базисных функций, обращающихся в нуль в граничных точках

$$\varphi_\alpha(i) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sin \frac{i\alpha\pi}{9}, \quad i = 0, \dots, 9, \quad \alpha = 1, \dots, 8, \quad (11)$$

где α нумерует функции, а i — точки. Из этих функций можно построить набор конфигураций $\Phi_\alpha(i) = \varphi_{\alpha_1}(i_1) \varphi_{\alpha_2}(i_2) \varphi_{\alpha_3}(i_3)$. Для проверки скорости сходимости к точному результату задача решалась с учетом различного числа n_f базисных функций (11) для построения конфигураций. В табл. 1 приведены энергии четырех низших собственных состояний для разных n_f для КВ и различных аппроксимаций ППВ развитой теории: S_3 для потенциала $v_{12} + v_{13}$, S_{13} для v_{12} и S_2 . Для некоторых поверхностей функции (11) оказываются линейно-зависимыми, и на таких поверхностях строился новый линейно независимый базис.

Результаты показывают, что для $n_f = 8$ все способы решения дают точный результат. Результаты остаются точными для всех состояний S_3 и S_{13} при уменьшении числа базисных функций вплоть до $n_f = 4$, а для основного состояния — вплоть до $n_f = 3$. Это является следствием сохранения числа линейно независимых конфигураций вплоть до $n_f = 4$. Для S_2 и КВ приближений уменьшение базисного набора ведет к уменьшению линейно независимых конфигураций, и точность вычисления энергии падает, причем для КВ быстрее, чем для S_2 .

He-ПОДОБНЫЕ ИОНЫ

При решении уравнения Шредингера для He-подобных ионов удобно использовать для длины и энергии атомные единицы, деленные на заряд ядра Z и Z^2 соответственно. В этих единицах уравнение для 1S_0 -состояния He-подобных ионов приобретает вид

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{Zp} \right] \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2).$$

Выражения (6) запишем в виде $t_{ij}(p) = 2s_{ij}(p)$,

$$u_{ij}(p) = \left\langle \Phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| \frac{p^2 + r_1^2 - r_2^2}{2pr_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{p^2 - r_1^2 + r_2^2}{2pr_2} \frac{\partial}{\partial r_2} \right| \Phi_j(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle_p.$$

Т а б л и ц а 1

Сходимость с увеличением базисного набора для основного состояния (g) и первого, второго и третьего возбужденных состояний для S_3 , S_{13} , S_2 и КВ

| n_f | Состояние | S_3 | S_{13} | S_2 | СІ |
|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 2 | g | 2,5167521 | 2,5523628 | 3,2802597 | 4,7233508 |
| | Первое | 2,6007468 | 2,5630105 | 3,3433421 | 4,7233508 |
| | Второе | 2,6007468 | 2,5810447 | 3,5953573 | 4,9761493 |
| | Третье | 2,8993370 | 2,7509650 | 3,7269786 | 4,9761493 |
| 3 | g | 2,5164929 | 2,5164929 | 2,6297927 | 2,7116594 |
| | Первое | 2,5624931 | 2,5512484 | 2,6779104 | 3,1982957 |
| | Второе | 2,5624931 | 2,5513833 | 2,6926681 | 3,1982957 |
| | Третье | 2,6311803 | 2,6246885 | 2,7596655 | 3,5842098 |
| 4 | g | 2,5164929 | 2,5164929 | 2,5796667 | 2,6802123 |
| | Первое | 2,5512299 | 2,5512296 | 2,5965684 | 2,6803017 |
| | Второе | 2,5512299 | 2,5512296 | 2,6583777 | 2,6803017 |
| | Третье | 2,6246904 | 2,6246885 | 2,6678403 | 2,7694084 |
| 5 | g | 2,5164929 | 2,5164929 | 2,5560362 | 2,6101078 |
| | Первое | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5705697 | 2,6273272 |
| | Второе | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,6028451 | 2,6273272 |
| | Третье | 2,6246885 | 2,6246885 | 2,6369918 | 2,6596377 |
| 6 | g | 2,5164929 | 2,5164929 | 2,5434281 | 2,5722193 |
| | Первое | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5623772 | 2,5938677 |
| | Второе | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5847363 | 2,5938677 |
| | Третье | 2,6246885 | 2,6246885 | 2,6308173 | 2,6415573 |
| 7 | g | 2,5164929 | 2,5164929 | 2,5304009 | 2,5478066 |
| | Первое | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5569004 | 2,5751546 |
| | Второе | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5676064 | 2,5751546 |
| | Третье | 2,6246885 | 2,6246885 | 2,6269072 | 2,6336853 |
| 8 | g | 2,5164929 | 2,5164929 | 2,5164929 | 2,5164929 |
| | Первое | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5512296 |
| | Второе | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5512296 | 2,5512296 |
| | Третье | 2,6246885 | 2,6246885 | 2,6246885 | 2,6246885 |

Для описания 1S_0 состояний будем использовать $1s$, $2s$ и $3s$ функции электронов в поле ядра: $\varphi_1(r) = 2e^{-r}$, $\varphi_2(r) = (1 - r^2)e^{-r/2}/\sqrt{2}$, $\varphi_3(r) = 2(1 - 2r/3 + 2r^2/27)e^{-r/3}/\sqrt{2}$. Из этих функций построены три конфигурации с наименьшими энергиями: $\Phi_1(r_1, r_2) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)$, $\Phi_2(r_1, r_2) = (\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) + \varphi_2(r_1)\varphi_1(r_2))/\sqrt{2}$ и $\Phi_3(r_1, r_2) = (\varphi_1(r_1)\varphi_3(r_2) + \varphi_3(r_1)\varphi_1(r_2))/\sqrt{2}$. Матричные элементы с этими функциями были вычислены аналитически.

Для нахождения граничных условий при $p \rightarrow \infty$ решение системы (5) представим в виде $e^{\lambda p}$. Подстановкой этого решения (5) приводится к виду

$$\sum_{j=1}^n [-\lambda^2 s_{ij}(p) - \lambda(2s_{ij}(p)/p + u_{ij}(p)) + h_{ij}(p) + s_{ij}(p)/Zp - Es_{ij}(p)] \chi_j(p) = 0, \quad (12)$$

$$i = 1, \dots, n,$$

где n — число учитываемых конфигураций. Система (12) имеет ненулевое решение, если $\det(\Lambda) = 0$, где матрица Λ определяется выражениями в квадратных скобках (12). Определяя функции $\omega_{ij}^r(p, E)$, являющиеся решениями (5) с граничными условиями $\omega_{ij}^r(p, E) = \delta_{ij}$, $d\omega_{ij}^r(p, E)/dp =$

Энергии основного состояния He-подобных ионов

| Ион | Энергия, усл. ед. | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| | HF ^a | 1 | 2 | 3 | KB ^b | KB ^c | Exp. ^d |
| H ⁻ | | -0,498665 | -0,527171 | -0,527768 | -0,52760 | -0,5277303 | |
| He | -2,880042 | -2,901782 | -2,903896 | -2,9038 | -2,86171 | -2,90325 | -2,9037236 |
| Li ⁺ | -7,257493 | -7,278072 | -7,280982 | -7,2804 | -7,23633 | -7,27928 | -7,279819 |
| Be ²⁺ | -13,633947 | -13,654148 | -13,657667 | -13,6574 | -13,61130 | -13,65485 | -13,655551 |
| B ³⁺ | -22,010000 | -22,030095 | -22,034159 | -22,0360 | -21,98607 | -22,03020 | -22,030875 |
| C ⁴⁺ | -32,385852 | -32,405967 | -32,41054 | -32,4174 | -32,36137 | -32,40544 | -32,406070 |
| N ⁵⁺ | -44,761590 | -44,781795 | -44,786878 | -44,8035 | -44,73618 | -44,78061 | -44,781141 |
| O ⁶⁺ | -59,137256 | -59,157592 | -59,163168 | -59,1958 | -59,11159 | -59,15574 | -59,156222 |
| F ⁷⁺ | -75,512875 | -75,533370 | -75,539432 | -75,5970 | -75,48702 | -75,5308 | -75,531401 |
| Ne ⁸⁺ | -93,888460 | -93,909133 | -93,915678 | -94,0086 | -93,86174 | -93,90592 | -93,906452 |
| Na ⁹⁺ | | -114,264020 | -114,284885 | -114,291910 | | -114,28165 | |
| Mg ¹⁰⁺ | | -136,639562 | -136,660629 | -136,668132 | | -136,65672 | |
| Al ¹¹⁺ | | -161,015090 | -161,036367 | -161,044346 | | -161,03180 | |
| Si ¹²⁺ | | -187,390608 | -187,412100 | -187,420554 | | -187,40687 | |
| P ¹³⁺ | | -215,766116 | -215,787829 | -215,796757 | | -215,78191 | |
| S ¹⁴⁺ | | -246,141617 | -246,163554 | -246,172956 | | -246,15697 | |
| Cl ¹⁵⁺ | | -278,517113 | -278,539277 | -278,549152 | | -278,53201 | |
| Ar ¹⁶⁺ | | -312,892603 | -312,914998 | -312,925344 | | -312,90704 | |

^a [18].^b [19].^c [20].^d [21, 22].

$= \lambda(E)\delta_{ij}$, где λ есть корень $\det(\Lambda)$, удовлетворяющий условию $e^{2\lambda p} s_{ij}(p) < \infty$, общее решение (5) можно представить в виде

$$\chi_i^r(p, E) = \sum_k c_k^r \omega_{ki}^r(p, E). \quad (13)$$

Коэффициенты c^l и c^r определяются из условия непрерывности функций χ_i^l и χ_i^r вместе с первыми производными в точке сшивания p . Эти условия можно выполнить лишь для определенных значений энергии системы E .

Для решения (5) с граничными условиями (7) и (11) был использован метод Рунге—Кутты четвертого порядка. В (12) использовалось $p = 80$. Полученные энергии основного состояния He-подобных ионов приведены в табл. 2 вместе с результатами приближений Хартри—Фока и KB. Использование одноконфигурационного приближения развитой теории дает энергии ниже хартри-фовского предела. Включение второй конфигурации дает результаты с точностью обычного приближения KB с 35 конфигурациями [19] — наши энергии немного выше результатов KB от H⁻ до B³⁺ и ниже KB для остальных ионов. Включение третьей конфигурации дает наименьшие энергии из приведенных в табл. 2. Более того, для ионов вплоть до Be²⁺ энергии оказались ниже экспериментальных, что находится в кажущемся противоречии с вариационным принципом, однако поправки на конечность массы ядер $M = (M + m)$ приводят к энергиям He -2,903501, Li⁺ -7,280415 и Be²⁺ -13,656841 и устраняют это противоречие. Отметим, что энергии основного состояния He оказались ниже полученных в наиболее точных расчетах с ис-

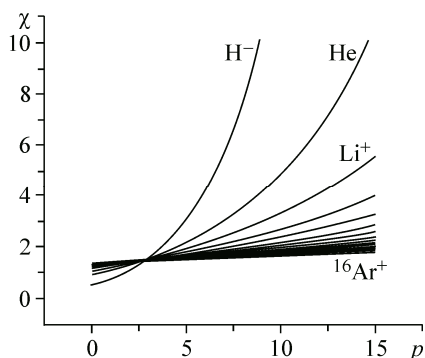


Рис. 1. $1s1s$ весовые функции H^- , ..., Ar^{16+} в одноконфигурационном приближении

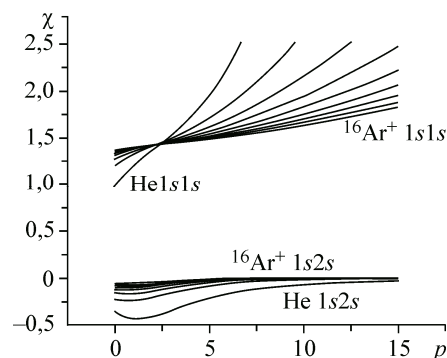


Рис. 2. $1s1s$ и $1s2s$ весовые функции от He до Ar^{16+} для четных атомных номеров в двухконфигурационном приближении

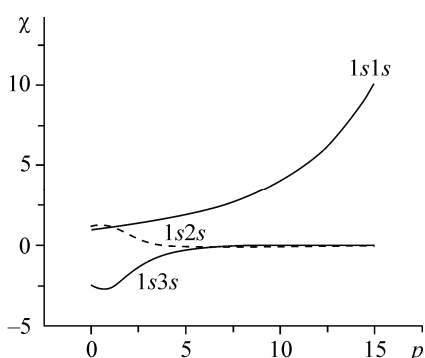


Рис. 3. $1s1s$, $1s2s$ и $1s3s$ весовые функции He в трехконфигурационном приближении

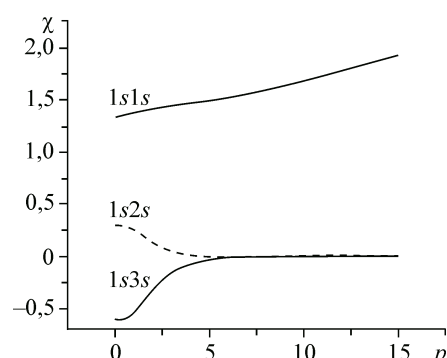


Рис. 4. $1s1s$, $1s2s$ и $1s3s$ весовые функции Ar^{16+} в трехконфигурационном приближении

пользованием функций Хиллерааса. По-видимому, разницу между экспериментальной энергией и энергией Хиллерааса нельзя уменьшить из-за неполноты системы функций Хиллерааса.

Весовые функции конфигураций одно-, двух- и трехконфигурационного приближения приведены на рис. 1—4. Во всех случаях весовые функции $1s1s$ -конфигурации являются возрастающими функциями. Рост функций замедляется с ростом заряда ядра, и в пределе функция стремится к постоянной. Растущие функции уменьшают вероятность нахождения электронов на малых расстояниях друг от друга и увеличивают эту вероятность для больших расстояний. Для двухконфигурационного приближения $1s2s$ весовая функция имеет заметную величину для малых p , уменьшаясь с ростом p и зарядом ядра (см. рис. 2). Весовая функция $1s3s$ -конфигурации для He (см. рис. 3) в области малых p значительно превосходит функции $1s1s$ - и $1s2s$ -конфигураций, но с ростом p $1s1s$ становится доминирующей. Для Ar^{16+} $1s2s$ и $1s3s$ весовые функции подобны функциям для He, однако их относительная величина по сравнению с $1s1s$ -функцией уменьшается (см. рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенную теорию можно рассматривать как обобщение метода КВ, в котором постоянные веса конфигураций заменены функциями, зависящими от величины потенциала взаимодействия, что делает функции более гибкими и исключает влияние *cusp* проблемы на скорость сходимости с увеличением базисного набора. С другой стороны метод можно рассматривать и как обобщение методов явного учета корреляции, поскольку весовые функции явно зависят от межэлектронного расстояния, но эта зависимость определяется выведенными уравнениями, а не задается наперед, как это делается в современных методах явного учета корреляции.

Решение модельного примера показало, что развиваемая теория даже в самом грубом приближении сходится к точному результату с увеличением базисного набора быстрее, чем КВ.

Расчеты Не-подобных ионов показали, что развитая теория позволяет делать расчеты с более высокой точностью, чем расчеты другими методами. При использовании всего лишь трех конфигураций, построенных из $1s$, $2s$ и $3s$ волновых функций невзаимодействующих электронов, точность расчетов превысила точность обычного КВ с учетом 35 конфигураций на s , p , d , f и g слэтеровских функциях [19], КВ с 15 конфигурациями из пяти слэтеровских функций с явным учетом корреляции вплоть до r_{12}^5 [20], с функциями Хиллерааса, содержащими тысячи членов. При этом результаты получены без использования итерационной процедуры самосогласованного поля, что делает предложенную теорию расчетов не только самой точной, но и самой экономичной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sherrill C.D. // J. Chem. Phys. – 2010. – **132**, N 11. – P. 110902.
2. Kato T. // Commun. Pure Appl. Math. – 1957. – **10**, N 2. – P. 151.
3. King H. // Theor. Chim. Acta. – 1996. – **94**. – P. 345.
4. Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. – 1964. – **136**. – P. B864.
5. Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. – 1965. – **140**, N 4A. – P. A1133.
6. Hohenberg P., Kohn W. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**. – P. 12974.
7. Christopher C., Truhlar D. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – **11**. – P. 10757.
8. Ivanova N., Ovchinnikov S. et al. // Physics-Uspokhi. – 2009. – **179**. – P. 837.
9. Lechermann F., Georges A. et al. // Phys. Rev. B. – 2006. – **74**. – P. 125120.
10. Dagotto E. // Science. – 2005. – **309**, N 5732. – P. 257 – 262.
11. Yousaf K.E., Peterson K.A. // Chem. Phys. Lett. – 2009. – **476**, N 46. – P. 303 – 307.
12. Klopper W., Manby F.R. et al. // Int. Rev. Phys. Chem. – 2006. – **25**. – P. 427.
13. Häättig C., Klopper W. et al. // Chem. Rev. – 2012. – **112**, N 1. – P. 4 – 74.
14. Nakatsuji H. // Phys. Rev. Lett. – 2004. – **93**. – P. 030403.
15. Nakatsuji H. // Phys. Rev. A. – 2005. – **72**. – P. 062110.
16. Tapilin V. // arXiv:0809.1478v1 [quantum-ph].
17. Tapilin V. // J. Struct. Chem. – 2008. – **49**. – P. 409.
18. Clementi E., Roetti C. Atomic data and Nuclear data Tables 14, 1974. – P. 177.
19. Weiss A. // Phys. Rev. – 1961. – **122**. – P. 1826.
20. Saha B., Bhattacharyya S. et al. // Int. J. Quantum Chem. – 2003. – **92**, N 5. – P. 413.
21. Moore C. Atomic Energy Levels, Vol. 1, NSRDS-NBS 35, 1971.
22. Bashkin S., Stoner J. Jr. Atomic Energy Levels and Grotrian Diagrams. – Vol. I and II. – North-Holland, Amsterdam, 1975, 1978. – P. 16.