Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Л. П. Гинзбург, Одноэлектронное уравнение Шредингера для многоэлектронных систем, *ТМФ*, 1999, том 121, номер 3, 450–463

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf822>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.208.226.222

26 апреля 2023 г., 16:29:22

© 1999 г.

Л. П. Гинзбург*

ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

Показано, что при определенных условиях электрон, принадлежащий многоэлектронной системе, может быть описан уравнением Шредингера с локальным гамильтонианом. В качестве волновой функции фигурирует корень из электронной плотности, а взаимодействие с остальными электронами учитывается путем усреднения с помощью точной условной вероятности. Уравнение диктует переопределение энергии ионизации, которое проверяется на примерах молекулы водорода и двухэлектронных атомов.

1. ВВЕДЕНИЕ

Теория многоэлектронных систем — одна из самых сложных и актуальных глав квантовой механики. Она охватывает спектр проблем от физики атомов и молекул до физики твердого тела и неупорядоченных сред. Поэтому уже свыше полустолетия внимание теоретиков приковано к многоэлектронным системам. Одна из основных проблем состоит в том, что во многих явлениях интерес представляет только один электрон. Но многоэлектронные взаимодействия препятствуют его описанию в привычных терминах собственных функций, собственных значений, энергии ионизации, энергии возбуждения и т.д. Поэтому определенные усилия были направлены на построение аналога обычного одноэлектронного уравнения Шредингера, в котором влияние системы остальных электронов (называемой в дальнейшем “остатком”) учитывается в гамильтониане некоторым усредненным образом. На этом пути определенную веху представляет собой известное приближение Хартри–Фока (ХФ) (см., например, [1]). В уравнении ХФ собственными функциями являются спин-орбитали, которые определяются теми же параметрами, что и невзаимодействующие электроны. В качестве собственных значений фигурируют ионизационные потенциалы в предположении, что при удалении электрона волновые функции остатка не изменяются (теорема Купмана). Метод ХФ позволил существенно продвинуться в понимании и количественных оценках многих явлений в атомах, молекулах и твердом теле. Однако он не свободен от трудностей. Во-первых, будучи основанным на исходной модели волновой функции невзаимодействующих электронов, метод учитывает только обменно-спиновое взаимодействие. Он не затрагивает корреляционно-кулоновского взаимодействия. Кроме того, в методе ХФ одноэлектронный гамильтониан нелокален: входящая в него обменная электронная плотность зависит от

* Московский технический университет связи и информатики, Москва, Россия

состояния самого электрона [2]. Это создает неудобства, т.к. у каждого электрона оказывается “свое” уравнение Шредингера. Наконец, в общем случае метод ХФ не согласуется с тем, что отдельный электрон, принадлежащий N -электронной системе ($N \geq 2$), представляет собой смешанный ансамбль. Это, в частности, означает, что если $\Psi(N)$ – волновая функция основного состояния всей системы, подчиненная уравнению

$$H(N)\Psi(N) = E_N\Psi(N), \quad (1)$$

то среднее от одноэлектронного оператора $\hat{a}(\nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r})$, который является результатом усреднения оператора $\hat{A}(\nabla_{\mathbf{r}}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ по конфигурационному пространству остатка, должно определяться по правилу

$$\langle \hat{a} \rangle = \langle \Psi(N) | \hat{A} | \Psi(N) \rangle. \quad (2)$$

Гамильтониан и функция $\Psi(N)$ в методе ХФ требованию (2) не удовлетворяют.

Возможно, условие (2) послужило определенным толчком к созданию и развитию популярного в настоящее время метода функционала плотности Кона–Шэма (КШ) [3] (см. также [4]). Исходные позиции метода состоят в следующем. Рассмотрим замкнутую систему из N электронов и положим

$$\Psi(N) = \Psi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}), \quad (3)$$

где

$$\mathbf{X}_{N-1} = (\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (4)$$

В формулах (3), (4) $\mathbf{r}, \sigma$ – координата и спин рассматриваемого электрона, а $\mathbf{x}_j = (\mathbf{r}_j, \sigma_j)$ – соответствующие переменные остальных $N - 1$ электронов. Понимая под

$$\int d\mathbf{X}_{N-1} = \int d\mathbf{x}_2 \cdots \int d\mathbf{x}_N \quad (5)$$

интегрирование и суммирование по спин-координатному пространству остатка, можно определить матрицу плотности [5] соотношением

$$\gamma(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \Psi^*(\mathbf{r}', \sigma; \mathbf{X}_{N-1}) \Psi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}). \quad (6)$$

Диагональный элемент $\gamma(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ связан с электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$ соотношением

$$\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{1}{N} \rho(\mathbf{r}). \quad (7)$$

В основе метода КШ лежит положение, согласно которому основные величины, характеризующие систему (и прежде всего энергия), определяются внешним полем и универсальным функционалом от $\rho(\mathbf{r})$. Поэтому открывается возможность замены реальной системы взаимодействующих электронов воображаемой моделью независимых электронов, которая в основном состоянии обладает той же плотностью. Это обстоятельство служит мощным подспорьем при рассмотрении многих задач и объясняет популярность метода.

Более того, в рамках метода КШ наметился новый (отличный от метода ХФ) подход к проблеме одноэлектронного уравнения. Это относится не только к уравнениям, описывающим независимые электроны. Метод неявно содержит указание на то, что возможно существование уравнения Шредингера для функции

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \gamma^{1/2}(\mathbf{r}, \mathbf{r}). \quad (8)$$

Действительно, если свойства системы могут быть определены заданием электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, то согласно соотношению (7) это эквивалентно тому, что система целиком определяется плотностью вероятности $\gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r})$. Поэтому априори нельзя исключить возможности описания системы в терминах чистого состояния с волновой функцией (8). Попытка вывода уравнения для указанной функции была предпринята в работах [6, 7]. Однако, как показано ниже, несмотря на детализацию, содержащуюся в [6], полученное в [6, 7] уравнение нельзя трактовать как одноэлектронное уравнение Шредингера.

Цель данной работы состоит в попытке дальнейшего развития направления, намеченного в публикациях [6, 7], и в установлении условий, при которых функцию (8) можно рассматривать как волновую функцию чистого состояния.

В следующем разделе формулируются основные исходные соотношения. С их помощью в третьем разделе показано, какой вид имеет уравнение Шредингера для функции $\psi_0(\mathbf{r})$, и устанавливаются условия его справедливости. Четвертый раздел посвящен сравнению полученного результата с соответствующими уравнениями ХФ и КШ. Наконец, в последнем разделе полученные результаты иллюстрируются на примерах молекулы водорода и двухэлектронных атомов.

2. ИСХОДНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Представим гамильтониан системы в виде

$$H(N) = H(1) + H(N-1), \quad (9)$$

где

$$H(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{N-1}), \quad (10)$$

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{N-1}) = \sum_{j=2}^N \frac{e_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}, \quad (11)$$

$\mathbf{R}_{N-1} = (\mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, $v(\mathbf{r})$ — внешний потенциал и $H(N-1)$ — гамильтониан остатка. Исходным пунктом в работах [6, 7] является факторизация

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}) = \psi_0(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}), \quad (12)$$

где согласно (6)–(8) при любых $\mathbf{r}$

$$\sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \Phi^*(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}) \Phi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}) = 1. \quad (13)$$

Исходя из уравнения (1) на основании соотношений (6)–(12) имеем

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{N-1}) + H(N-1) \right\} \psi_0(\mathbf{r}) \Phi(N-1) = E_N \psi_0(\mathbf{r}) \Phi(N-1), \quad (14)$$

где обозначено $\Phi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}) = \Phi(N-1)$. Умножая уравнение (14) слева на $\Phi^*(N-1)$ и интегрируя (суммируя) по $\mathbf{X}_{N-1}(\sigma)$, получаем уравнение

$$(H_1 + E_{N-1}(\mathbf{r})) \psi_0(\mathbf{r}) = E_N \psi_0(\mathbf{r}), \quad (15)$$

где

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \nabla \Phi^*(N-1) \nabla \Phi(N-1) + v(\mathbf{r}) + \langle U(\mathbf{r}) \rangle, \quad (16)$$

$$\langle U(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \Phi^*(N-1) U(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{N-1}) \Phi(N-1), \quad (17)$$

$$E_{N-1}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{X}_{N-1} \Phi^*(N-1) H(N-1) \Phi(N-1). \quad (18)$$

Уравнение вида (15) было получено в работах [6, 7], и согласно (7), (8) его решение позволяет определить электронную плотность, что важно для схемы КШ. Однако (15) нельзя рассматривать как обычное уравнение Шредингера для одного электрона. Во-первых, в правой части присутствует величина E_N – энергия всей N -электронной системы. Во-вторых, мы не случайно в левой части (15) выделили слагаемое $E_{N-1}(\mathbf{r})$. Если оператор H_1 порождается оператором $H(1)$ в (9), который учитывает все переменные, относящиеся к одному электрону (см. (10), (11)), то согласно (18), (13) $E_{N-1}(\mathbf{r})$ есть средняя энергия остатка, определяемая с помощью условной плотности

$$\Phi^*(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}) \Phi(\mathbf{r}, \sigma; \mathbf{X}_{N-1}).$$

Чтобы придать (15) более “шредингеровский” вид, в статье [6] уравнение было переписано в виде

$$(H_1 + \Delta E(\mathbf{r})) \psi_0(\mathbf{r}) = (E_N - E_{N-1}^0) \psi_0(\mathbf{r}), \quad (19)$$

где E_{N-1}^0 – энергия основного состояния остатка и

$$\Delta E(\mathbf{r}) = E_{N-1}(\mathbf{r}) - E_{N-1}^0. \quad (20)$$

Величину

$$I_0 = -(E_N - E_{N-1}^0) \quad (21)$$

(которая появляется в правой части (19)) можно трактовать как энергию одноэлектронной ионизации. Но очевидно, что формальное вычитание слева и справа величины E_{N-1}^0 содержания уравнения (15) изменить не может. Оператор $\Delta E(\mathbf{r})$, определяемый (20), по-прежнему относится не к электрону, а к остатку.

3. ОДНОЭЛЕКТРОННОЕ УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА

Положим

$$E_{N-1}(\mathbf{r}) = \langle E_{n-1} \rangle + \varepsilon(\mathbf{r}), \quad (22)$$

где

$$\langle E_{N-1} \rangle = \langle \psi_0(\mathbf{r}) | E_{N-1}(\mathbf{r}) | \psi_0(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Psi(N) | H(N-1) | \Psi(N) \rangle \quad (23)$$

(и при написании последнего равенства (23) использованы формулы (13), (18)). По смыслу величина $\langle E_{N-1} \rangle$ представляет собой среднюю энергию остатка в состоянии $\Psi(N)$, т.е. в условиях ненарушенной (“замороженной”) системы. С учетом (22) уравнение (15) переписывается в виде

$$(H_1 + \varepsilon(\mathbf{r}))\psi_0(\mathbf{r}) = (E_N - \langle E_{N-1} \rangle)\psi_0(\mathbf{r}). \quad (24)$$

Подчеркнем, что уравнение (24) является точным. Более того, согласно (22), (23)

$$\langle \psi_0(\mathbf{r}) | \varepsilon(\mathbf{r}) | \psi_0(\mathbf{r}) \rangle = 0. \quad (25)$$

Поэтому, если в (24) оператор $\varepsilon(\mathbf{r})$ заменить его средним значением, то получим уравнение

$$H_1\varphi(\mathbf{r}) = (E_N - \langle E_{N-1} \rangle)\varphi(\mathbf{r}). \quad (26)$$

Уравнение (26) имеет уже вид уравнения Шредингера для чистого состояния. Поэтому представляется важным приводимое ниже доказательство того, что при соблюдении условия

$$|\varepsilon(\mathbf{r})| \lesssim |E_N - \langle E_{N-1} \rangle| \quad (27)$$

решение (26) (если оно существует) является, по крайней мере, хорошим приближением к решению (24). О хорошем приближении мы говорим в смысле выполнения неравенства [8, 9]

$$\int d\mathbf{r} (\psi_0(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}))^2 \ll 1. \quad (28)$$

Для доказательства учтем, что если $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$ – некоторое пробное приближение к $\psi_0(\mathbf{r})$, то [8, 9] имеет место соотношение

$$\int d\mathbf{r} (\psi_0(\mathbf{r}) - \tilde{\psi}(\mathbf{r}))^2 \leq \frac{\langle \tilde{\psi} | H_1 | \tilde{\psi} \rangle + \langle \tilde{\psi} | \varepsilon(\mathbf{r}) | \tilde{\psi} \rangle - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle)}{E'_1 - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle)}, \quad (29)$$

где E'_1 – энергия самого низкого возбужденного состояния, обладающего той же симметрией, что и состояние $\psi_0(\mathbf{r})$. Поскольку решение (24) существует, то числитель в правой части (29) можно в принципе сделать сколь угодно малым. Поэтому мы “ужесточим” условия для функции $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$ и потребуем, чтобы выполнялось соотношение

$$\left(\frac{\langle \tilde{\psi} | H_1 + \varepsilon(\mathbf{r}) + (E_N - \langle E_{N-1} \rangle) | \tilde{\psi} \rangle}{W} \right)^{1/2} \ll \frac{1}{2}, \quad (30)$$

где

$$W = \min\{(E'_1 - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle)), (E_1^+ - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle))\} \quad (31)$$

и E_1^+ – ближайшее, превышающее величину $E_N - \langle E_{N-1} \rangle$ собственное значение оператора H_1 , соответствующее симметрии $\varphi(\mathbf{r})$. Положив

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \Delta\psi(\mathbf{r}), \quad (32)$$

в условиях (29)–(31) будем иметь

$$\left(\int d\mathbf{r} (\Delta\psi(\mathbf{r}))^2 \right)^{1/2} \ll \frac{1}{2}. \quad (33)$$

Поэтому, приняв во внимание соотношения (25), (27), можно написать, что

$$\begin{aligned} |\langle \tilde{\psi} | \varepsilon(\mathbf{r}) | \tilde{\psi} \rangle| &\leq 2 |\langle \Delta\psi | \varepsilon(\mathbf{r}) | \psi_0 \rangle| + |\langle \Delta\psi | \varepsilon(\mathbf{r}) | \Delta\psi \rangle| \leq \\ &\leq 2 \left(\int d\mathbf{r} (\Delta\psi)^2 \right)^{1/2} (\langle \psi_0 | \varepsilon^2(\mathbf{r}) | \psi_0 \rangle)^{1/2} + \\ &+ \left(\int d\mathbf{r} (\Delta\psi)^2 \right)^{1/2} (\langle \Delta\psi | \varepsilon^2(\mathbf{r}) | \Delta\psi \rangle)^{1/2} \ll |E_N - \langle E_{N-1} \rangle|. \end{aligned} \quad (34)$$

При выполнении условия (34) неравенство (30) эквивалентно соотношению

$$\left(\frac{\langle \tilde{\psi} | H_1 | \tilde{\psi} \rangle - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle)}{W} \right)^{1/2} \ll \frac{1}{2}. \quad (35)$$

Если функция $\varphi(\mathbf{r})$ в (26) соответствует основному состоянию (это представляется наиболее правдоподобным), то согласно работам [8, 9] соотношения (35), (31) означают, что

$$\left(\int d\mathbf{r} (\tilde{\psi}(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}))^2 \right)^{1/2} \ll \frac{1}{2}. \quad (36)$$

Если это не так, то, отбросив специальные случаи, мы можем воспользоваться оценкой

$$\langle \tilde{\psi} | (H_1 - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle)) | \tilde{\psi} \rangle \sim (\langle \tilde{\psi} | (H_1 - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle))^2 | \tilde{\psi} \rangle)^{1/2}. \quad (37)$$

В условиях (37) неравенство (35) можно заменить соотношением

$$\left(\frac{\langle \tilde{\psi} | (H_1 - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle))^2 | \tilde{\psi} \rangle}{W^2} \right)^{1/2} \ll \frac{1}{4}, \quad (38)$$

которое согласно работе [9] также приводит к (36). Объединяя теперь условия (29), (30) и (36), получаем

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} (\psi_0(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}))^2 &= \int d\mathbf{r} (\psi_0 - \tilde{\psi} + \tilde{\psi} - \varphi)^2 \leq \\ &\leq \int d\mathbf{r} (\psi_0 - \tilde{\psi})^2 + \int d\mathbf{r} (\tilde{\psi} - \varphi)^2 + 2 \left| \int d\mathbf{r} (\psi_0 - \tilde{\psi})(\tilde{\psi} - \varphi) \right| \leq \\ &\leq \int d\mathbf{r} (\psi_0 - \tilde{\psi})^2 + \int d\mathbf{r} (\tilde{\psi} - \varphi)^2 + \\ &+ 2 \left(\int d\mathbf{r} (\psi_0 - \tilde{\psi})^2 \right)^{1/2} \left(\int d\mathbf{r} (\tilde{\psi} - \varphi)^2 \right)^{1/2} \ll 1. \end{aligned} \quad (39)$$

4. СРАВНЕНИЕ С УРАВНЕНИЯМИ ХФ И КШ

Уравнение (26) отличается от уравнения ХФ прежде всего тем, что функция $\psi_0(\mathbf{r})$, определяемая соотношением (8), в общем случае не совпадает с отдельной спин-орбиталью $\varphi_i(\mathbf{r})$. Приняв во внимание формулу (7), в рамках приближения ХФ будем иметь

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{N} \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \right)^{1/2}. \quad (40)$$

В отличие от уравнения ХФ уравнение (26) не основано на исходной модели невзаимодействующих электронов и оператор H_1 , определяемый (18), учитывает все виды взаимодействия (см. ниже). При этом оператор H_1 является локальным. Наконец, с помощью выражений (9), (12), (16), (23) нетрудно убедиться в том, что (26) соответствует соотношению

$$\langle \varphi | H_1 | \varphi \rangle = \langle \Psi(N) | H(1) | \Psi(N) \rangle = E_N - \langle E_{N-1} \rangle. \quad (41)$$

Другими словами, в отличие от метода ХФ гамильтониан H_1 не противоречит требованию (2).

Для сравнения с методом КШ используем уравнение, которое в этом методе описывает воображаемые невзаимодействующие электроны [3, 4, 10],

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \tilde{v}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (42)$$

где

$$\tilde{v}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + e_0^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (43)$$

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (44)$$

и $E_{xc}[\rho]$ — функционал от $\rho(\mathbf{r})$, который должен учитывать все обменно-корреляционные вклады в энергию системы и который может быть записан в виде [10]

$$E_{xc}[\rho] = \frac{e_0^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + T_c[\rho]. \quad (45)$$

В соотношении (45) $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — функция распределения ферми-кулоновской дырки, а $T_c[\rho]$ — функционал, учитывающий различие кинетических энергий взаимодействующих и невзаимодействующих электронов. Для сравнения уравнений (26) и (42) введем парную корреляционную функцию [10]

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \left\langle \Psi(N) \left| \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right| \Psi(N) \right\rangle. \quad (46)$$

Можно проверить, что фигурирующее в выражениях (16), (17) среднее $\langle U(\mathbf{r}) \rangle$ представимо в виде

$$\langle U(\mathbf{r}) \rangle = e_0^2 \int d\mathbf{r}' \frac{g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (47)$$

Поэтому если, как и в работе [10], положить

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}') + \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (48)$$

то

$$\langle U(\mathbf{r}) \rangle = e_0^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + e_0^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (49)$$

С помощью формулы (49) и соотношений (42)–(45) можно установить, что основные различия между гамильтонианами в (26) и (42) состоят в следующем. Во-первых, оператор $v_{xc}(\mathbf{r})$ содержит слагаемое $\delta T_c[\rho]/\delta \rho$, которое к паули-кулоновским корреляциям прямого отношения не имеет и в общем случае не совпадает со вторым членом правой части (16). Во-вторых, в общем случае из-за функциональной зависимости функции $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ от $\rho(\mathbf{r})$ имеем

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left(\frac{e_0^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \neq e_0^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (50)$$

Но наиболее важное различие содержится в правых частях соотношений (26) и (42). Поскольку уравнение (42) относится к воображаемой системе невзаимодействующих электронов, физический смысл величины ε_i не вполне очевиден. Установлено только, что если уравнение (42) относится к наивысшему занятому состоянию, то $\varepsilon_i = -I_0$, где I_0 – энергия ионизации, определяемая формулой (21) [11]. Уравнение (26) в тех случаях, когда оно справедливо, указывает на другой подход к определению энергии ионизации. В этом уравнении величина $E_N - \langle E_{N-1} \rangle$ есть собственное значение обычного уравнения Шредингера. Поэтому при вычислении вероятности, например фотоионизации, мы будем иметь дело с выражением вида $2\pi\hbar^{-1} |\langle V_{\text{int}} \rangle|^2 \delta(E_k - (E_N - \langle E_{N-1} \rangle) - \hbar\omega)$, где V_{int} – оператор электрон-фотонного взаимодействия и E_k – энергия свободного электрона. Отсюда видно, что в качестве энергии ионизации фигурирует величина

$$I = \langle E_{N-1} \rangle - E_N. \quad (51)$$

Выражения (21) и (51) отображают две различные физические ситуации. В первом случае неявно подразумевается, что освобождение электрона осуществляется настолько медленно, что к моменту отрыва остаток уже оказывается в своем основном состоянии. Второй случай соответствует ситуации внезапного отрыва [12]. При этом остаток оказывается в состоянии “замороженной” смеси с энергией $\langle E_{N-1} \rangle > E_{N-1}^0$. В этом смысле уравнение (26) близко по характеру к теореме Купмана в методе ХФ.

5. ПРИМЕРЫ

Укажем на некоторые примеры, когда справедливо уравнение (26) и, следовательно, энергия ионизации должна определяться по правилу (51).

Условие (27) не является жестким. Поэтому для реализации отмеченных выше положений достаточно существования решения (26), но это обстоятельство требует специального исследования в каждом конкретном случае, что не всегда легко осуществить. Между тем уравнение (26) будет всегда справедливо, если в уравнении (24) можно пренебречь слагаемым $\varepsilon(\mathbf{r})$. Последнее эквивалентно тому, что интеграл в (18) слабо зависит от $\mathbf{r}$. Если учесть, что (18) представляет собой условную среднюю энергию остатка

(когда электрон находится в точке $\mathbf{r}$), то станет ясным, что указанная слабая зависимость от $\mathbf{r}$ будет всегда осуществляться при $N \gg 1$. Поэтому интерес представляет альтернативный случай, когда $N = 2$. Ниже мы рассмотрим два примера, относящихся к такой ситуации (молекула водорода и двухэлектронный атом).

5.1. Молекула водорода. В этом случае гамильтониан системы имеет вид

$$H(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{e_0^2}{r_{1A}} - \frac{e_0^2}{r_{1B}} - \frac{e_0^2}{r_{2A}} - \frac{e_0^2}{r_{2B}} + \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (52)$$

где r_{iA} , r_{iB} – расстояния i -го электрона ($i = 1, 2$) до ядер, находящихся в точках $\mathbf{r}_A$ и $\mathbf{r}_B$. Полагая, что молекула находится в основном синглетном состоянии и считая ядра неподвижными, воспользуемся волновой функцией приближения Гайтлера–Лондона

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_2) + \psi_A(\mathbf{r}_2)\psi_B(\mathbf{r}_1)] \chi(\sigma_1, \sigma_2), \quad (53)$$

где

$$\psi_A(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r_{iA}}{a}\right), \quad \psi_B(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{1}{\pi a^3}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r_{iB}}{a}\right), \quad (54)$$

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\nu_+(\sigma_1)\nu_-(\sigma_2) - \nu_+(\sigma_2)\nu_-(\sigma_1)], \quad (55)$$

$\nu_+(\sigma)$, $\nu_-(\sigma)$ – спинорные функции, S – интеграл перекрытия:

$$S = \langle \psi_A(\mathbf{r}_i) | \psi_B(\mathbf{r}_i) \rangle = \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a}\right)^2\right) \exp\left(-\frac{R}{a}\right), \quad (56)$$

а $R = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$.

С помощью соотношений (52)–(54) можно установить, что

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \rho(\mathbf{r}_1) &= \sum_{\sigma_1} \int d\mathbf{x}_2 \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \\ &= \frac{1}{2(1+S^2)} \{ \psi_A^2(\mathbf{r}_1) + \psi_B^2(\mathbf{r}_1) + 2\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_1)S \}, \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} E_1(\mathbf{r}_1) &= \frac{2}{\rho(\mathbf{r}_1)} \sum_{\sigma_1} \int d\mathbf{x}_2 \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e_0^2}{r_{2A}} - \frac{e_0^2}{r_{2B}} \right) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \\ &= E_0 - V_{AA} + 2 \frac{\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_1)(V_{AA}S - V_{AB})}{\psi_A^2(\mathbf{r}_1)\psi_B^2(\mathbf{r}_1) + 2\psi_A(\mathbf{r}_1)\psi_B(\mathbf{r}_1)S}, \end{aligned} \quad (58)$$

где

$$V_{AA} = \frac{e_0^2}{R} \left(1 + \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a}\right), \quad V_{AB} = \frac{e_0^2}{a} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-R/a} \quad (59)$$

и E_0 – энергия основного атомарного уровня. Из формулы (58) видно, что вся зависимость функции $E_1(\mathbf{r}_1)$ от $\mathbf{r}_1$ сосредоточена в последнем члене. Согласно (59), (56), а также вследствие того, что функции $\psi_A(\mathbf{r}_1)$ и $\psi_B(\mathbf{r}_1)$ центрированы на расстоянии R , порядок отмеченного члена может быть оценен как $\exp(-2R/a)$. В обычной молекуле $R \simeq 0.74 \text{ \AA}$, $a \simeq 0.53 \text{ \AA}$. Поэтому использование уравнения (26) требует осторожности. Однако если, например, обратиться к молекулярным образованиям примесей в полупроводнике, то здесь при низких и промежуточных концентрациях выполняется оценка $R/a \gtrsim 3$. Соотношение (51) в этом случае с успехом применялось к определению энергии активации [13].

5.2. Двухэлектронный атом. Разработка теории двухэлектронных атомов началась почти одновременно с развитием метода ХФ, но она не утратила актуальности и по сей день [14, 15]. Дело в том, что относительная простота системы удобна для проверки общей теории (в том числе теорий ХФ и КШ). При этом большие возможности открываются благодаря развитию компьютерной техники.

Гамильтониан двухэлектронного атома имеет вид

$$H(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze_0^2}{r_1} - \frac{Ze_0^2}{r_2} + \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (60)$$

где r_i – расстояние i -го электрона ($i = 1, 2$) до ядра, несущего заряд Z .

Рассмотрим сначала случай некоррелированного движения электронов, когда

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (61)$$

При выполнении условия (61) величина

$$E_1(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi^*(\mathbf{r}_2) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{Ze_0^2}{r_2} \right) \Psi(\mathbf{r}_2) \quad (62)$$

не зависит от $\mathbf{r}_1$. Поэтому

$$E_1(\mathbf{r}_1) = \langle E_1 \rangle \quad (63)$$

и справедливо уравнение (26), которое приобретает вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{Ze_0^2}{r_1} + \left\langle \psi(\mathbf{r}_2) \left| \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \psi(\mathbf{r}_2) \right\rangle \right) \psi(\mathbf{r}_1) = (E_2 - \langle E_1 \rangle) \psi(\mathbf{r}_1). \quad (64)$$

В свое время предпринимались попытки использовать в разложении (61) различные пробные функции (в том числе и в рамках приближения ХФ [16–18]). Однако если энергию ионизации оценивать по правилу (21), т.е. положить

$$I_0 = E_1^0 - E_2 = -\frac{Ze_0^2}{2a} - E_2, \quad (65)$$

то разложение (61) не позволяет получить удовлетворительного согласия с экспериментом. Несмотря на то что уравнения (26), (64) в случае их справедливости указывают на необходимость определять энергию ионизации по правилу (51), которое приобретает вид

$$I = \langle E_1 \rangle - E_2, \quad (66)$$

автору не известно, чтобы предпринимались попытки проверить такую возможность. Вместо этого усилия были направлены на учет корреляции. В настоящее время в качестве наилучшего приближения принимается функция вида [14, 15]

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = A\psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)F(r_1 + r_2, \ln(r_1 + r_2), r_1 - r_2, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)\chi(\sigma_1, \sigma_2), \quad (67)$$

где A – нормировочный коэффициент,

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}, \lambda) = \left(\frac{\lambda^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\lambda r) \quad (68)$$

и $F(r_1 + r_2, \ln(r_1 + r_2), r_1 - r_2, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ – учитывающий корреляцию полином, состоящий из 200 – 300 членов. Вариационно-компьютерная процедура, примененная к функциям (67), (68), позволила оценить энергию E_2 вплоть до 16-го знака [14]. При этом с помощью выражения (65) удастся получить хорошее согласие с экспериментом для энергии ионизации.

Тем не менее обратим внимание на следующее. Если в соответствии с факторизацией (12) положить

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2), \quad (69)$$

то уравнение (24) переписывается в виде

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 + \frac{\hbar^2}{2m}\int d\mathbf{r}_2 \nabla_1\Phi^*\nabla_1\Phi - \frac{Ze_0^2}{r_1} + \int d\mathbf{r}_2 \Phi^*\frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\Phi + \varepsilon(\mathbf{r}_1) \right) \psi_0(\mathbf{r}_1) = \\ & = (E_2 - \langle E_1 \rangle) \psi_0(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (70)$$

Из сравнения формул (70) и (64) следует, что в рамках приближения (67) второй и последний члены в гамильтониане, входящем в уравнение (70), появляются только за счет корреляции в движении электронов. При ионизации существенны большие значения r_1 , при которых корреляция ослабевает. Поэтому в этих областях второй член несуществен, а оператор $\varepsilon(\mathbf{r}_1)$ близок к постоянной. При этом из уравнения (70) видно, что если остаток успевает перейти в основное состояние, то должно соблюдаться соотношение $\varepsilon(\mathbf{r}_1) \sim E_1^0 - \langle E_1 \rangle$. Но коль скоро при любых r_1 само присутствие оператора $\varepsilon(\mathbf{r}_1)$ обусловлено межэлектронной корреляцией, то соотношение (65) неявно подразумевает наличие прямой корреляционной связи между вкладом последней в энергию и разностью $E_1^0 - \langle E_1 \rangle$. Проверить наличие такой зависимости можно с помощью следующих соотношений. Во-первых, при выполнении приближений (67), (68) корреляционный вклад в энергию определяется величиной

$$\Delta E = E_2(\lambda) - E_2, \quad (71)$$

где

$$\begin{aligned} E_2(\lambda) &= \langle \psi(\mathbf{r}_1, \lambda) \psi(\mathbf{r}_2, \lambda) | H(2) | \psi(\mathbf{r}_1, \lambda) \psi(\mathbf{r}_2, \lambda) \rangle = \\ &= \lambda(\lambda - 2Z + 0.625) \frac{e_0^2}{a}. \end{aligned} \quad (72)$$

Во-вторых,

$$E_1^0 - \langle E_1 \rangle \simeq -\frac{Z}{2} \frac{e_0^2}{a} - \langle E_1(\lambda) \rangle, \quad (73)$$

где

$$\langle E_1(\lambda) \rangle = \left\langle \psi(\mathbf{r}, \lambda) \left| \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Ze_0^2}{r} \right) \right| \psi(\mathbf{r}, \lambda) \right\rangle = \lambda \left(\frac{\lambda}{2} - Z \right) \frac{e_0^2}{a}. \quad (74)$$

Замена среднего $\langle E_1 \rangle$ приближенным значением $\langle E_1(\lambda) \rangle$ оправдана тем, что энергия $E_2(\lambda)$ примерно составляет не менее 90% энергии всей системы (ср. (72) и данные работы [14]). Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что диктуемая (65) связь между ΔE и $E_1^0 - \langle E_1(\lambda) \rangle$ отсутствует.

Таблица 1

Оценка вклада корреляционных эффектов

Атом (Z)	λ из работы [14]	ΔE , эВ	$\langle E_1(\lambda) \rangle - E_1^0$, эВ	$\Delta E / \langle E_1(\lambda) \rangle $
H ⁻ (1)	0.57576	1.839	2.449	0.165
He(2)	1.65009	1.564	1.666	0.032
Li ⁺ (3)	2.74068	1.635	0.915	0.013
Be ²⁺ (4)	3.79824	1.909	0.554	0.009
B ³⁺ (5)	4.84575	2.268	0.324	0.007
C ⁴⁺ (6)	5.88814	2.690	0.170	0.005
N ⁵⁺ (7)	6.92735	3.165	0.072	0.005
O ⁶⁺ (8)	7.96436	3.690	0.017	0.004
F ⁷⁺ (9)	8.99965	4.258	$2.7 \cdot 10^{-5}$	0.004
Ne ⁸⁺ (10)	10.03356	4.868	$5.6 \cdot 10^{-4}$	0.004

Более того, из той же таблицы видно, что за исключением случая $Z = 1$ ¹⁾ везде $\Delta E \ll |\langle E_1(\lambda) \rangle|$. Это обстоятельство является признаком того, что оператором $\varepsilon(\mathbf{r}_1)$ в (70) вообще можно пренебречь. Последнее эквивалентно пренебрежению отклонением условной средней энергии второго электрона от безусловной, что возможно при слабой межэлектронной корреляции. Отсюда напрашивается вывод, что приближение (61) должно в принципе обеспечивать хороший результат, но при условии, что согласно уравнению (64) энергия ионизации определяется по формуле (66).

Для проверки сказанного нами было использовано выражение (68). В этом случае в соответствии с (66), (72), (74) имеем

$$I = \langle E_1(\lambda) \rangle - E_2(\lambda) = \lambda \left(-\frac{\lambda}{2} + Z - 0.625 \right) \frac{e_0^2}{a}. \quad (75)$$

Для определения λ учтем, что в условиях (68) уравнение (64) преобразуется к виду

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze_0^2}{r} \left[1 - \frac{1}{Z} \left(1 - \left(1 + \frac{\lambda r_1}{a} \right) e^{-2\lambda r_1/a} \right) \right] \right\} \psi(\mathbf{r}_1) = (E_2(\lambda) - \langle E_1(\lambda) \rangle) \psi(\mathbf{r}_1). \quad (76)$$

Вид уравнения (76) подсказывает, что λ можно искать исходя из выражения

$$\lambda = Zf\left(\frac{1}{Z}\right). \quad (77)$$

¹⁾Можно проверить, что при $Z = 1$ выполняется оценка $\Delta E \sim \langle E_1(\lambda) \rangle - E_2$. Поэтому следует ожидать, что $|\varepsilon(\mathbf{r}_1)| \lesssim \langle E_1(\lambda) \rangle - E_2$ и согласно результатам третьего раздела справедливость правила (66) не исключена.

Таблица 2

Сравнение значений энергии ионизации (в эВ)

Атом (Z)	I	I_0	I (данные эксперимента из работы [16])
$H^-(1)$	0.71	0.75	
$He(2)$	24.60	24.59	24.59
$Li^+(3)$	75.65	75.64	75.64
$Be^{2+}(4)$	153.90	153.89	153.90
$B^{3+}(5)$	259.35	259.35	259.37
$C^{4+}(6)$	392.01	392.01	392.03
$N^{5+}(7)$	551.87	551.88	
$O^{6+}(8)$	738.95	738.96	
$F^{7+}(9)$	953.24	953.25	
$Ne^{8+}(10)$	1194.74	1194.75	

При этом можно использовать разложение

$$f\left(\frac{1}{Z}\right) = 1 - \frac{\alpha}{Z} + \frac{\beta}{Z^2} - \frac{\gamma}{Z^3} + \dots \quad (78)$$

Заметим, что соотношения (77), (78) обобщают известные в настоящее время два подхода к определению λ [16]. В первом подходе используется приближение $f(1/Z) = 1$. Этот случай соответствует полностью независимому движению электронов. Второй подход предполагает, что

$$f\left(\frac{1}{Z}\right) = 1 - \frac{\alpha}{Z}, \quad (79)$$

где вариационная процедура приводит к значению $\alpha = 0.3125$. Приближение (79) соответствует модели, при которой, несмотря на отсутствие корреляции в движении электронов, имеет место не зависящее от Z взаимное экранирование, уменьшающее действующее поле ядра. В соответствии с разложением (78) следующее приближение в оценке функции $f(1/Z)$ должно иметь вид

$$f\left(\frac{1}{Z}\right) = 1 - \frac{\alpha}{Z} + \frac{\beta}{Z^2}, \quad (80)$$

где в экранировании появляется поправка, пропорциональная $1/Z$. Если опираться на уравнения (64), (76) и в соответствии с подходом работ [8, 9] в качестве критерия точности приближенной волновой функции использовать соотношение

$$\int d\mathbf{r} (\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}, \lambda))^2 \ll 1, \quad (81)$$

то мы не будем связаны с вариационной процедурой [9]. Поэтому параметры α и β в разложении (80) можно подбирать любым способом, который обеспечит наиболее близкое совпадение средней энергии с величиной $\langle E_1 \rangle - E_2$ (т.е. согласно (66) с энергией ионизации). В табл. 2 приведены значения энергии I , вычисленные по формуле (75) с использованием разложений (77), (80) и значений $\alpha = 0.3488$, $\beta = 0.0215$.

Для сравнения в той же таблице приведены значения величины I_0 , вычисленные согласно (65) с использованием данных работы [14], а также известные данные эксперимента [16]. Из табл. 2 видно, что гораздо более простой метод, в основе которого лежат уравнение (64) и приближения (61), (68), (80), приводит к тем же результатам, что и “корреляционное” приближение (67), содержащее полином из 200–300 членов.

Конечно, полученный результат выдвигает ряд проблем и, в частности, вопрос о правильном определении энергии E_2 . Но упомянутые проблемы требуют отдельного рассмотрения, которое выходит за рамки данной статьи.

Благодарности. Пользуясь случаем, автор выражает признательность участникам семинара при кафедре теоретической физики МГУ (руководитель Н. Н. Колесников) за интерес к работе и полезные замечания.

Список литературы

- [1] *C. Реймс.* Теория многоэлектронных систем. М.: Мир, 1976.
- [2] *О. Маделунг.* Теория твердого тела. М.: Наука, 1980.
- [3] *W. Kohn, L. J. Sham.* Phys. Rev. A. 1965. V. 140. № 4. P. 1113–1138.
- [4] *R. O. Jones, O. Gunnarsson.* Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. № 3. P. 689–746.
- [5] *Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар.* Проблема многих тел в квантовой механике. М.: Мир, 1969.
- [6] *M. Levy, J. P. Perdew, V. Sahni.* Phys. Rev. A. 1984. V. 30. № 5. P. 2745–2748.
- [7] *G. Hunter.* The exact Schrödinger equation for the electron density. In: Density Matrices and Density Functionals. Proc. of the A. John Coleman Symposium. Eds. R. Erdahl, V. H. Smith, Jr. Dordrecht: Reidel Publ., 1987. P. 583–596.
- [8] *C. Eckart.* Phys. Rev. 1930. V. 36. № 5. P. 878–892.
- [9] *I. Shimamura.* J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 28. № 4. P. 1057–1061.
- [10] *V. Sahni.* Phys. Rev. A. 1997. V. 55. № 3. P. 1846–1856.
- [11] *J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz.* Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. № 23. P. 1691–1694.
- [12] *R. Manne, T. Åberg.* Chem. Phys. Lett. 1970. V. 7. № 2. P. 282–284.
- [13] *Л. П. Гинзбург.* ФТП. 1975. Т. 9. № 3. С. 524–529; 1977. Т. 11. № 2. С. 338–341.
- [14] *A. J. Thakkar, T. Koga.* Phys. Rev. A. 1994. V. 50. № 1. P. 854–856.
- [15] *S. P. Goldman.* Phys. Rev. A. 1998. V. 57. № 2. P. R677–R680.
- [16] *П. Гомбаш.* Проблема многих частиц в квантовой механике. М.: ИЛ, 1953.
- [17] *C. C. Roothan, A. W. Weiss.* Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 194–204.
- [18] *R. G. Parr, J. H. Weare.* Progr. Theor. Phys. 1966. V. 36. № 3. P. 854–855.

Поступила в редакцию 24.IV.1999 г.