

Учет межэлектронных корреляций в модели подвижных электронных оболочек

© Ю.Д. Панов, А.С. Москвин

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: yuri. panov@usu.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 1999 г.)

Предложен вариационный метод учета электронных корреляций, в котором вариационными параметрами являются координаты центра одночастичной атомной орбитали. Вводимое таким образом смещение позволяет также физически наглядно описывать перераспределение электронной плотности при анизотропном внешнем воздействии в рамках ограниченного исходного базиса. Рассмотрено обобщение традиционной МО-ЛКАО схемы в рамках предложенной модели.

Задача описания электронных корреляций является фундаментальной проблемой теории атомов, молекул и твердых тел. В особенности эта проблема важна для систем с высокой плотностью возбужденных состояний, где даже малое возмущение может приводить как к радикальной перестройке энергетического спектра, так и к изменению характера основного состояния, и, в частности, к образованию сильнокоррелированного состояния. В такой ситуации удовлетворительное описание основного состояния системы на исходном невозмущенном базисе требует большого числа функций и в силу этого является трудно осуществимым на практике и малоинформативным. Это имеет место в атомных системах, где описание некоторых специфических корреляционных эффектов в рамках хартри-фоковского приближения требует слишком большого числа конфигураций. Альтернативным подходом здесь может служить какой-либо вариант вариационного метода поиска энергии и волновой функции основного состояния системы.

В качестве одного из таких вариантов для многоэлектронного атома или кластера в данной работе рассматривается прямая вариационная процедура, в которой вариационными параметрами являются координаты центра одночастичной атомной орбитали. Вводимое таким образом смещение позволяет физически наглядно интерпретировать изменение распределения электронной плотности, что дает возможность учитывать нарушения симметрии при построении пробной волновой функции. Для традиционной МО-ЛКАО-схемы с ограниченным набором одночастичных функций смещенные электронные оболочки позволяют учитывать дополнительные мультиполь-мультипольные взаимодействия и получать качественно новые состояния с уникальными свойствами.

В первой части работы в качестве примера, демонстрирующего возможности модели, рассмотрена находящаяся в кулоновском потенциале двухэлектронная конфигурация, построенная из смещенных от центра потенциала одночастичных функций s -типа. Для того чтобы проиллюстрировать физические особенности модели с помощью конкретного аналитического расчета, но избе-

жать большого числа вариационных параметров, выбран простейший вид радиальной зависимости одночастичной функции (6) с единственным варьируемым параметром Z , играющим роль эффективного заряда. Из анализа функционала энергии найдены условия, при которых минимальная энергия соответствует электронной конфигурации с ненулевыми смещениями. При определенной ситуации минимальная энергия соответствует нескольким различным направлениям смещения. В этом случае по аналогии с описанием коллективного движения нуклонов в ядрах [1] и эффектов неадиабатичности в молекулярной спектроскопии [2] вводятся физические коррелированные состояния, представляющие собой суперпозицию смещенных биорбиталей, вырожденных по энергии. Такие состояния могут вносить корреляционный вклад в орбитальный ток. В последнем разделе рассматривается обобщение традиционной МО-ЛКАО схемы в модели подвижных электронных оболочек.

1. Общее рассмотрение двухэлектронной конфигурации

Рассмотрим задачу для двух электронов в заданном атомном потенциале — простейшую ситуацию, где возникают межэлектронные корреляции. Орбитальная часть

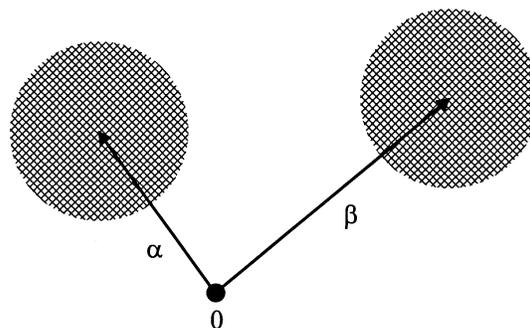


Рис. 1. Векторы смещений α и β характеризуют положение центров одночастичных орбиталей относительно центра потенциала.

Таблица 1. Явный вид матричных элементов, рассчитанных на смещенных орбиталях

Определение	Матричные элементы для одночастичных состояний $\psi_k(\mathbf{r}) = N_{z,k} r^k e^{-Zr}$, где $N_{z,k} = \frac{(2Z)^{k+\frac{3}{2}}}{\sqrt{4\pi(2k+2)}}$
$t(\alpha, \alpha)$	$\int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r}) \left(-\frac{\Delta}{2}\right) \psi_k(\mathbf{r})$ $\frac{Z^2}{2(2k+1)}$
$u(\alpha, \alpha)$	$\int \frac{d\mathbf{r}}{r} \psi_k^2(\mathbf{r} - \alpha)$ $Z \left[\frac{1}{a} - \frac{e^{-2a}}{a} \sum_{l=0}^{2k+1} \left(1 - \frac{l}{2k+2}\right) \frac{(2a)^l}{l!} \right]$, где $\tilde{\alpha} = Z\alpha$
$S(\alpha, \beta)$	$\int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r} - \alpha) \psi_k(\mathbf{r} - \beta)$ $\frac{e^{-\rho}}{(2k+2)!} \sum_{s=0}^{2k+2} C_s^{(k,k)} \rho^s$, где $\rho = Z \alpha - \beta $, $A_j^{(n,n')} = \sum_{l=\max\{0, 2j-n-1\}}^{\min\{2j, n'+1\}} (-1)^l \binom{n+1}{2j-1} \binom{n'+1}{l}$, $\binom{a}{b} = \frac{a!}{b!(a-b)!}$; $C_s^{(n,n')} = \sum_{j=0}^{\lfloor \frac{s}{2} \rfloor} \frac{A_j^{(n,n')}}{2^{j+1}} \frac{(n+n'+2-2j)!}{(s-2j)!}$ — коэффициенты в разложении $\frac{2^{n+n'+3}}{4\pi} \int \mathbf{x} - \alpha ^n e^{- \mathbf{x}-\alpha } \mathbf{x} - \beta ^{n'} e^{- \mathbf{x}-\beta } d\mathbf{x} = e^{-\rho} \sum_{s=0}^{n+n'+2} \rho^s C_s^{(n,n')}$
$t(\alpha, \beta)$	$\int d\mathbf{r} \psi_k(\mathbf{r} - \alpha) \left(-\frac{\Delta}{2}\right) \psi_k(\mathbf{r} - \beta)$ $-Z^2 \frac{e^{-\rho}}{2(2k+2)!} \left[\sum_{s=0}^{2k+2} \rho^s C_s^{(k,k)} - 4(k+1) \sum_{s=0}^{2k+1} \rho^s C_s^{(k,k-1)} + 4k(k+1) \sum_{s=0}^{2k} \rho^s C_s^{(k,k-2)} \right]$
$c(\alpha, \beta)$	$\int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{ \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 } \psi_k^2(\mathbf{r}_1 - \alpha) \psi_k^2(\mathbf{r}_2 - \beta)$ $Z \left[\frac{1}{\rho} - \frac{e^{-2\rho}}{(2k+2)\rho} \sum_{l=0}^{2k+1} \rho^l \frac{2^l (2k+2-l)!}{l!} - \frac{e^{-2\rho}}{2^{2k+2} (k+1)(2k+2)!} \sum_{l=0}^{4k+2} \rho^l G_l^{(k)} \right]$, где $G_l^{(k)} = 2^l \sum_{j=\max\{0, l-2k-1\}}^{2k+1} \frac{(2k+2-j)!}{2^j j!} C_l^{(2k, j-1)}$
$a(\alpha, \beta)$	$\int \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{ \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 } \psi_k(\mathbf{r}_1 - \alpha) \psi_k(\mathbf{r}_2 - \beta) \times$ $\times \psi_k(\mathbf{r}_1 - \beta) \psi_k(\mathbf{r}_2 - \alpha)$ $Z \frac{\rho^{4k+5}}{[(2k+2)!]^2} \sum_{s=0}^{k+1} (4s+1) \sum_{n=0}^{2k+2} \rho^n F_{s,n}^{(k+1)}(\rho) \left\{ e^{-\rho} \Sigma_{s,0}^{(k+1)}(\rho) - \Sigma_{s,n}^{(k+1)}(2\rho) \right\}$, где $F_{s,n}^{(m)}(\rho) = \frac{1}{n!} \sum_{j=n+1}^m B_j^{(m,s)} \frac{(2j)!}{\rho^{2j+1}}$; $B_j^{(m,s)} = \sum_{r=\max\{0, j-s\}}^{\min\{j, m-s\}} a_r^{(m,s)} b_{j-r}^{(s)}$; $\Sigma_{s,n}^{(m)}(x) = \tilde{\Sigma}_{s,n}^{(m)}(x) - \frac{e^{-x}}{x^{n+2}} \tilde{\Sigma}_{s,n}^{(m)}(x, 1)$; $\tilde{\Sigma}_{s,n}^{(m)}(x, \xi) = \sum_{i=0}^{m-1} \frac{(2i+n+1)!}{x^{2i}} \tilde{D}_i^{(m,s)} \sum_{t=0}^{2i+n+1} \frac{(x\xi)^t}{t!}$; $\tilde{\Sigma}_{s,n}^{(m)}(x) = \frac{e^{-x}}{2x} \sum_{i=0}^{m-s} a_i^{(m,s)} \sum_{l=0}^{2s+2i+n} \frac{\sigma_{2i+n,l}^{(s)}(1)}{x^l} \times$ $\times \left[\ln 2\gamma x - S_{0,l} - (-1)^{l+n} e^{2x} Ei(-2x) + (-1)^{l+n} \sum_{h=0}^{l-1} \frac{(2x)^h}{h!} S_{h,l} \right]$; $\tilde{D}_i^{(m,s)} = \sum_{l=\max\{0, i-s+1\}}^{\min\{i, m-s\}} a_l^{(m,s)} D_{i-l}^{(s)}$; $a_l^{(m,s)} = (-1)^{m-l} \binom{m}{l} \frac{2^{2s+2} (2m-2l)! (m-l+s+1)!}{(m-l-s)! (2m-2l+2s+2)!}$; $\sigma_{t,l}^{(s)}(\xi) = \sum_{r=\max\{0, l-t+1\}}^s b_r^{(s)} \frac{(2r+t)!}{(2r+t-1)!} \xi^{2r+t}$; $S_{h,l} = \sum_{t=h+1}^l \frac{1}{t}$; $\gamma = 1.78107$; $Ei(-x) = -\int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt$; коэффициенты $b_l^{(s)}$ и $D_l^{(s)}$ определяют полиномы Лежандра $P_{2s}(x)$: $P_{2s}(x) = \sum_{l=0}^s b_l^{(s)} x^{2l}$, $b_l^{(s)} = \frac{(-1)^{s-l}}{2^{2s}} \frac{(2s+2l)!}{(s-l)!(s+l)!(2l)!}$ и функции Лежандра 2-го рода $Q_{2s}(x)$: $Q_{2s}(x) = \frac{1}{2} \ln \frac{x+1}{x-1} P_{2s}(x) - \sum_{l=0}^{s-1} D_l^{(s)} x^{2l+1}$; $D_l^{(s)} = \frac{(-1)^l}{(2l+1)!} \sum_{t=l}^{s-1} \frac{(-1)^t (4t+3)(2t+2l+2)!}{2^{2t+1} (2s-2t-1)(s+t+1)(t-l)!(t+l+1)!}$
$u(\alpha, \beta)$	$\int \frac{d\mathbf{r}}{r} \psi_k(\mathbf{r} - \alpha) \psi_k(\mathbf{r} - \beta)$ $Z \frac{\rho^{2k+2}}{(2k+2)!} \sum_{s=0}^{k+1} (4s+1) P_{2s}(\eta) \left\{ Q_{2s}(\eta) \sum_{n=0}^{2k+2} [e^{-\rho} \rho^n - e^{-\rho\xi} (\rho\xi)^n] \times \right.$ $\times F_{s,n}^{(k+1)}(\rho) - P_{2s}(\xi) \frac{e^{-\rho\xi}}{\rho^2} \tilde{\Sigma}_{s,0}^{(k+1)}(x, \xi) + \frac{P_{2s}(\xi)}{2} \sum_{i=0}^{k+1-s} a_i^{(k+1,s)} \times$ $\times \left[\frac{e^{-\rho\xi}}{\rho} \ln \frac{\xi_+}{\xi_-} \sum_{l=0}^{2s+2i} \frac{\sigma_{2i,l}^{(s)}(\xi)}{(\rho\xi)^l} + \sum_{l=0}^{2s+2i} \frac{\sigma_{2i,l}^{(s)}(1)}{\rho^{l+1}} \left((-1)^{l+1} e^\rho Ei(-\rho\xi_+) + \right. \right.$ $\left. \left. + e^{-\rho} Ei(-\rho\xi_-) - e^{-\rho\xi} \sum_{h=0}^{l-1} \frac{\rho^h}{h!} S_{h,l} \left((-1)^{l+1} \xi_+^h + \xi_-^h \right) \right) \right] \left. \right\}$, где $\xi = \frac{\alpha+\beta}{ \alpha-\beta }$, $\eta = \frac{\alpha-\beta}{ \alpha-\beta }$, $\xi_\pm = \xi \pm 1$.

синглетной двухэлектронной волновой функции, образованной из смещенных одночастичных орбиталей, имеет вид

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \eta^{-1} [\psi(\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\alpha})\psi(\mathbf{r}_2 - \boldsymbol{\beta}) + \psi(\mathbf{r}_1 - \boldsymbol{\beta})\psi(\mathbf{r}_2 - \boldsymbol{\alpha})], \quad (1)$$

где $\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}$ — векторы смещений одночастичных орбиталей (рис. 1), η — множитель нормировки. В дальнейшем будут рассматриваться только одночастичные действительные состояния s -типа. Тогда

$$\eta^2 = 2(1 + S^2(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})), \quad (2)$$

где $S(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ — интеграл перекрытия одночастичных орбиталей. Гамильтониан задачи, записанный в атомных единицах ($\varepsilon_0 = me^4/\hbar^2 = e^2/a_0$, $a_0 = \hbar^2/me^2$), имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{Z_0}{r_1} - \frac{Z_0}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3)$$

Вариационная процедура производится для функционала полной энергии системы

$$E\{\Psi\} \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}). \quad (4)$$

Учитывая выражение (1),

$$E(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \frac{1}{1 + S^2(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})} [2t(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}) - Z_0(u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}) + u(\boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{\beta})) + 2S(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})t(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) - 2Z_0 \times S(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) + c(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) + a(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})], \quad (5)$$

где введены следующие матричные элементы: $t(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha})$ — кинетической энергии электрона на функциях одного центра, $u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha})$ — взаимодействия электрона с центром потенциала на функциях одного центра, $t(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ — кинетической энергии электрона, на функциях разных центров, $u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ — взаимодействия электрона с центром потенциала на функциях разных центров, $c(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ и $a(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ — прямая и обменные части межэлектронного взаимодействия. Выражение для $t(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha})$ представляют собой одноцентровый интеграл; $S(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$, $u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha})$, $t(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$, $c(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$, $a(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ — двухцентровые интегралы, $u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ — трехцентровый интеграл.

В дальнейшем в качестве одночастичных орбиталей взяты слейтеровские функции, которые характеризуются индексом k и эффективным зарядом Z

$$\psi(\mathbf{r}) = N_{Z,k} r^k e^{-Zr}, \quad (6)$$

где нормирующий множитель

$$N_{Z,k} = \frac{(2Z)^{k+\frac{3}{2}}}{\sqrt{4\pi(2k+2)!}}. \quad (7)$$

Выражения для матричных элементов приведены в табл. 1.

Таблица 2. Результаты минимизации функционала энергии $E(\alpha, \beta)$ при $Z = Z_0$

Z	α	β	φ	$E(\alpha, \beta)$
1.5	0.078	0.078	3.1415	-1.3140
1.6	0.068	0.068	3.1415	-1.5614
1.7	0.059	0.059	3.1415	-1.8287
1.8	0.051	0.051	3.1415	-2.116
1.9	0.046	0.046	3.1415	-2.4236
2.0	0.043	0.043	3.1415	-2.7510
2.1	0.041	0.041	3.1415	-3.0984
2.2	0.038	0.038	3.1415	-3.4658
2.3	0.036	0.036	3.1415	-3.8533
2.4	0.034	0.034	3.1415	-4.2608
2.5	0.033	0.033	3.1415	-4.6882

Примечание. ($\alpha = |\alpha|$, $\beta = |\beta|$, φ — угол между векторами α и β).

Таблица 3. Результаты минимизации функционала энергии $E(\alpha, \beta)$ при Z и $Z_0 = 2.0$

Z	α	β	φ	$E(\alpha, \beta)$
1.5	0.0	0.0	—	-2.8125
1.6	0.0	0.0	—	-2.8400
1.7	0.0	0.0	—	-2.8475
1.8	0.0	0.0	—	-2.8350
1.9	0.011	0.011	3.1415	-2.8026
2.0	0.043	0.043	3.1415	-2.7510
2.1	0.065	0.065	3.1415	-2.6809
2.2	0.084	0.084	3.1415	-2.5931
2.3	0.102	0.102	3.1415	-2.4877
2.4	0.118	0.118	3.1415	-2.3650
2.5	0.132	0.132	3.1415	-2.2253

Примечание. ($\alpha = |\alpha|$, $\beta = |\beta|$, φ — угол между векторами α и β).

Можно сформулировать некоторые утверждения относительно экстремальных значений векторов α и β , исходя только из выражения (5) и вида матричных элементов. Вводя

$$\mathbf{q}_+ = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\beta}), \quad \mathbf{q}_- = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{\beta}), \quad (8)$$

и используя систему координат с центром в $\mathbf{q}_+ = 0$, видим, что от \mathbf{q}_+ зависят только выражения $u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}) + u(\boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{\beta})$, $u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$

$$u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}) + u(\boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{\beta}) = \int \frac{dr}{|\mathbf{r} - \mathbf{q}_+|} (\psi^2(\mathbf{r} - \mathbf{q}_-) + \psi^2(\mathbf{r} + \mathbf{q}_-)),$$

$$u(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \int \frac{dr}{|\mathbf{r} - \mathbf{q}_+|} \psi(\mathbf{r} - \mathbf{q}_-) \psi(\mathbf{r} + \mathbf{q}_-). \quad (9)$$

Данные выражения инвариантны относительно инверсии в пространстве векторов смещений, следовательно, $\mathbf{q}_+ = 0$ является особой точкой в пространстве векторов

Таблица 4. Разложение с точностью до квадратичных членов по смещениям электронных оболочек различных матричных элементов и функционала энергии $E(Z, q)$

Общее выражение	Явный вид разложения с точностью q^2
$S(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \approx 1 - q^2 2 \int dr b^2$	$1 - q^2 \frac{2Z^2}{3(2k+1)}$
$t(\mathbf{q}, \mathbf{q}) = -\frac{1}{2} \int dra \Delta a$	$\frac{Z^2}{2(2k+1)}$
$u(\mathbf{q}, \mathbf{q}) \approx \int \frac{dr}{r} a^2 + q^2 \int \frac{dr}{r} (b^2 + ac)$	$Z - q^2 \frac{2Z^3}{3}, k=0$ $\frac{Z}{k+1}, k \neq 0$
$t(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \approx -\frac{1}{2} \left[\int dra \Delta a + q^2 \int drc \Delta a \right]$	$\frac{Z^2}{2} - q^2 \frac{5Z^4}{3}, k=0$ $\frac{Z^2}{2(2k+1)} - q^2 \frac{Z^4}{4k^2-1}, k \neq 0$
$u(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \approx \int \frac{dr}{r} a^2 + q^2 \int \frac{dr}{r} (-b^2 + ac)$	$Z - q^2 \frac{4Z^3}{3}, k=0$ $\frac{Z}{k+1} - q^2 \frac{2Z^3}{3(2k+1)(k+1)}, k \neq 0$
$c(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \approx \int \frac{dr_1 dr_2}{r_{12}} a_1^2 a_2^2 + q^2 2 \int \frac{dr_1 dr_2}{r_{12}} \times$ $\times (-2a_1 b_1 a_2 b_2 + a_1^2 b_2^2 + a_1^2 a_2 c_2)$	$Z \left(\frac{1}{k+1} - \frac{(4k+3)!}{2^{4k+2} [(2k+2)!]^2} \right) - q^2 Z^3 \frac{(4k+2)!}{3 \cdot 2^{4k-1} [(2k+2)!]^2}$
$a(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) \approx \int \frac{dr_1 dr_2}{r_{12}} a_1^2 a_2^2 + q^2 2 \int \frac{dr_1 dr_2}{r_{12}} (-a_1^2 b_2^2 + a_1^2 a_2 c_2)$	$Z \left(\frac{1}{k+1} - \frac{(4k+3)!}{2^{4k+2} [(2k+2)!]^2} \right) + q^2 Z^3 \times$ $\times \left(-\frac{4}{3(2k+1)(k+1)} + \frac{(4k+2)!}{3 \cdot 2^{4k-1} [(2k+2)!]^2} \right)$
$E^{(0)} = - \int dra \Delta a - 2Z_0 \int \frac{dr}{r} a^2 + \int \frac{dr_1 dr_2}{r_{12}} a_1^2 a_2^2$	$Z^2 - 2Z_0 Z + \frac{5}{8} Z, k=0$ $\frac{Z^2}{2k+1} - \frac{2ZZ_0}{k+1} + Z \left(\frac{1}{k+1} - \frac{(4k+3)!}{2^{4k+2} [(2k+2)!]^2} \right), k \neq 0$
$E^{(2)} = - \int drc \Delta a - \int dra \Delta a \int dr b^2 - 2Z_0 \times$ $\times \left(\int \frac{dr}{r} ac + \int \frac{dr}{r} a^2 \int dr b^2 \right) + 2 \int \frac{dr_1 dr_2}{r_{12}} \times$ $\times [a_1^2 a_2 c_2 - a_1 b_1 a_2 b_2 + a_1^2 a_2^2 \int dr b^2]$	$-\frac{4Z^3}{3} \left(Z - Z_0 + \frac{3}{16} \right), k=0$ $-Z^4 \frac{4(k+1)}{3(4k^2-1)} - Z^3 \frac{(4k+3)!}{3 \cdot 2^{4k+1} (2k+1) [(2k+2)!]^2}, k \neq 0$

Примечание. Здесь $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, а индекс i у функций a, b, c указывает на зависимость от \mathbf{r}_i .

\mathbf{q}_+ . Если одночастичная функция ψ является функцией s -типа, поверхности $E\{\Psi\} = \text{const}$ в пространстве векторов \mathbf{q}_+ будут представлять собой сферы, и точка $\mathbf{q}_+ = 0$ будет либо минимумом, либо максимумом. В общем случае произвольной угловой зависимости одночастичной функции ψ точка $\mathbf{q}_+ = 0$ может быть также седловой точкой.

Из физических соображений ясно, почему точка $\mathbf{q}_+ = 0$ выделена: если $\boldsymbol{\alpha} = -\boldsymbol{\beta}$, то при заданном взаимодействии с центром потенциала такая конфигурация может минимизировать межэлектронное отталкивание. Это подтверждается результатами численной минимизации функционала энергии для $1s^2$ -конфигурации ($k=0$), приведенными в табл. 2 и 3. Таким образом, можно

рассматривать функцию

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{q}) = \eta^{-1} [\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{q}) \psi(\mathbf{r}_2 + \mathbf{q}) + \psi(\mathbf{r}_1 + \mathbf{q}) \psi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{q})], \quad (10)$$

что существенно уменьшает число вариационных параметров. Для функций (6) функционал полной энергии зависит только от $q = |\mathbf{q}|$, но не от направления \mathbf{q} .

Параметр Z в проведенных выше расчетах играл роль свободного параметра. Этот параметр отвечает за дополнительный наряду со смещениями электронных оболочек механизм перераспределения электронной плотности. В случае изолированного атома Z также естественно считать вариационным параметром, поскольку в этом случае

атомный потенциал и является единственным фактором, формирующим профиль электронной плотности

$$E\{\Psi\} = E(q, Z) \equiv (\alpha = \mathbf{q}, \beta = -\mathbf{q}; Z). \quad (11)$$

Однако необходимо отметить, что в кристалле из заданного набора функций с определенным значением Z (например, с тем, которое минимизирует энергию изолированного атома) вполне возможно образование коррелированного состояния типа смещенных электронных оболочек для минимизации заданного кристаллического потенциала, который характеризуется параметром Z_0 . Очевидно также, что вариация параметра Z обуславливает только определенное, изотропное изменение электронной плотности. Следовательно, при включении анизотропного возмущения адекватно описать перестройку электронной плотности только изменением эффективного заряда нельзя. С помощью же смещения \mathbf{q} эта задача решается принципиально просто и без явного привлечения большого числа конфигураций.

2. Разложение функционала полной энергии

Функция (10) обладает следующим свойством: в ее разложении по q вблизи $q = 0$ отсутствует линейный член. Действительно, так как

$$\left. \frac{\partial \psi(\mathbf{r} - \mathbf{q})}{\partial q} \right|_{q=0} = - \left. \frac{\partial \psi(\mathbf{r} + \mathbf{q})}{\partial q} \right|_{q=0}, \quad (12)$$

первая производная функции (10) в $q = 0$ обращается в ноль. Следовательно, $E(q, Z)$, определенный на функциях (10), имеет экстремум в $q = 0$, о характере которого можно судить по знаку квадратичного члена $E^{(2)}$ в разложении $E(q)$ по q

$$E(q) \approx E^{(0)} + E^{(2)}q^2. \quad (13)$$

Для функций (6) функционал полной энергии не зависит от направления \mathbf{q} , поэтому можно полагать, что смещения происходят вдоль оси z . Разложение по q для функции (10) имеет вид

$$\psi(\mathbf{r} - \mathbf{q}) \approx a(\mathbf{r}) - b(\mathbf{r})q + \frac{1}{2}c(\mathbf{r})q^2, \quad (14)$$

где

$$a(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{q})|_{q=0} = N_{Z,k} r^k e^{-Zr}, \quad (15)$$

$$b(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial \psi(\mathbf{r} - \mathbf{q})}{\partial z} \right|_{q=0} = N_{Z,k} (kr^{k-1} - Zr^k) e^{-Zr} \cos \theta, \quad (16)$$

$$c(\mathbf{r}) = \left. \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{r} - \mathbf{q})}{\partial z^2} \right|_{q=0} = N_{Z,k} [kr^{k-2} - Zr^{k-1} + (k(k-2)r^{k-2} - Z(2k-1)r^{k-1} + Z^2 r^k) \cos^2 \theta] e^{-Zr}, \quad (17)$$

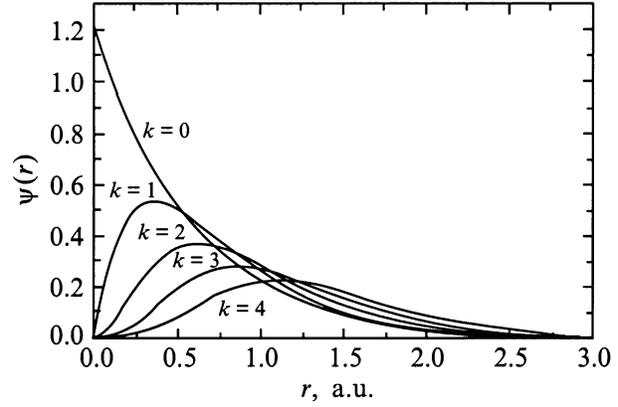


Рис. 2. Слейтеровские орбитали $\psi(r)$ (выражение 6) для нескольких первых номеров k . $Z = Z_{\min}^{(k)}$ (табл. 5).

с углом θ , отсчитываемым от оси z . Разложение с точностью до квадратичных членов по q различных матричных элементов, а также величины $E^{(0)}$ и $E^{(2)}$ приведены в табл. 4.

Выражение для $E^{(2)}$ позволяет сформулировать критерий отличного от нуля смещения электронной оболочки для случая, когда в качестве одночастичного состояния выбрана $1s$ -функция ($k = 0$). Смещение отлично от нуля, если $Z > Z_0 - 3/16$; в противном случае смещения электронной оболочки от центра потенциала не происходит. Это согласуется с представленными в табл. 3 численными результатами.

Таким образом, для водородоподобных $1s$ -функций (при $Z = Z_0$) электронная конфигурация с $q \neq 0$ дает выигрыш в энергии по сравнению с исходной несмещенной конфигурацией. Когда Z также полагается варьируемым параметром, то минимум функционала $E(Z, q)$ для $k = 0$ достигается в точке $q_{\min} = 0$ и $Z_{\min} = Z_0 - 5/16$, что соответствует хорошо известному в теории атома гелия результату для прямого вариационного метода [3].

Из выражения для $E^{(2)}$ также следует, что при любых Z_0 и Z функционал полной энергии на функциях (10) с одночастичными ns -состояниями (6) с $k \neq 0$ имеет минимум для $\mathbf{q} \neq 0$, т.е. для состояний указанного выше вида всегда имеет место ненулевое смещение электронных оболочек.

Выражение для $E^{(0)}$ позволяет определить эффективный заряд Z , который минимизирует полную энергию ns^2 -конфигурации при $q = 0$

$$Z_{\min} = Z_0 \frac{2k+1}{k+1} - \left(\frac{2k+1}{2k+2} - \frac{(2k+1)(4k+3)!}{2^{4k+3} [(2k+2)!]^2} \right), \quad k \neq 0. \quad (18)$$

При $k \rightarrow \infty$ это выражение стремится к $Z_{\min}^{\infty} = 2Z_0 - 1$.

Приведенные в табл. 4 результаты позволяют понять причину различного поведения относительно смещения от центра потенциала для электронных оболочек с $k = 0$

и $k \neq 0$. Принципиальное отличие одночастичной функции с $k \neq 0$ от случая $k = 0$ состоит в том, что при $k \neq 0$ в точке $r = 0$ функция обращается в нуль (рис. 2). Наиболее чувствительна к этому энергия взаимодействия электронов с центром потенциала. За счет данного вклада отличие от нуля в $r = 0$ волновой функции с $k = 0$ порождает резкое повышение полной энергии системы при смещении электронной плотности от центра потенциала, тогда как обращение в нуль в $r = 0$ волновой функции с $k \neq 0$ приводит к существенной "мягкости" взаимодействия с центром потенциала относительно смещений, что выражается в обращении в нуль квадратичного члена в разложении $u(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$. Случай $k = 0$ не содержится в выражениях с $k \neq 0$ также для интеграла $t(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$, описывающем относительное движение электронных оболочек. Интегралы, связанные только с перекрыванием электронных оболочек ($S(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$, $c(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$, $a(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$), описываются единой формулой для случаев $k = 0$ и $k \neq 0$. Суммируя указанное выше, можно утверждать, что при $k \neq 0$ выигрыш в межэлектронном взаимодействии при смещении электронных оболочек не компенсируется проигрышем в энергии взаимодействия с центром потенциала, как это происходит в случае $k = 0$, когда на центре существует отличная от нуля электронная плотность.

Интуитивно понятно, что появление ненулевой электронной плотности на центре потенциала должно также давать выигрыш в энергии. Это позволяет указать наиболее выгодные направления смещения электронных оболочек в случае анизотропной волновой функции с нулем в $r = 0$: например, в случае p_z -орбитали это должно быть направление оси z ; в случае $d_{x^2-y^2}$ -орбитали это направления x и y и т. д. Поскольку при этом происходит сложение выигрышей в энергии взаимодействия между электронами и с центром потенциала, то это может приводить к достаточно глубоким и удаленным от точки $q = 0$ минимумам энергетической поверхности $E(q, Z)$. Это подтверждается приведенными в [4] результатами численной минимизации функционала полной энергии для np^2 -конфигурации.

3. Вид функционала полной энергии $E(q, Z)$

Общие выражения матричных элементов для электронной конфигурации с $\alpha = \mathbf{q}$ и $\beta = -\mathbf{q}$ получаются из приведенных в табл. 1 при учете, что $\rho = 2Zq$, $\tilde{\alpha} = Zq$. В выражении $u(\alpha, \beta)$ необходимо совершить предельный переход $\xi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 0$. Записанное через переменную $\rho = 2Zq$, это выражение принимает вид

$$u(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) = Z \frac{\rho^{2k+2}}{(2k+2)!} \sum_{s=0}^{2k+2} (4s+1) b_0^{(s)} \Sigma_{s,0}^{(k+1)}(\rho). \quad (19)$$

При $k = 0$ выражения для матричных элементов совпадают с известными для атома гелия и молекулы водорода результатами [5,6].

Таблица 5. Результаты минимизации функционала энергии $E_k(Z, q)$

k	E_{\min}	q_{\min}	Z_{\min}	$E_{\min}(q=0) - E_{\min}$	$Z_{\min}(q=0) - Z_{\min}$
0	-2.84766	0.0	1.6875	0	0
1	-2.22965	0.3437	2.7110	0.2205	-0.2559
2	-1.79140	0.5061	3.2084	0.3463	-0.5204
3	-1.48131	0.6385	3.4999	0.3638	-0.7030
4	-1.25036	0.7644	3.6778	0.3424	-0.8192

Результаты минимизации функционала $E(q, Z)$ для нескольких первых чисел k ($k = 0, \dots, 4$) приведены в табл. 5; поведение функционала полной энергии в зависимости от q при $Z = Z_{\min}^k$ показано на рис. 3.

Для $k \neq 0$ происходит смещение атомных оболочек. Понижение энергии по сравнению с минимально возможной при отсутствии смещений электронных оболочек и само смещение составляет довольно значительные величины (0.22–0.36 а.е. для энергии и 0.34–0.76 а.е. для q_{\min}). Зависимость параметров, соответствующих глобальному минимуму функционала полной энергии, q_{\min} и Z_{\min} от номера k вполне объясняется характером распределения электронной плотности для функций с различными k . Из рис. 2 видно, что с увеличением номера k одночастичные функции (10) становятся более делокализованными и обеспечивают значение электронной плотности в окрестности $r = 0$. Выигрыш в энергии системы может происходить за счет уменьшения межэлектронного взаимодействия (уменьшения положительного вклада от $t(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$, $c(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$, $a(\mathbf{q}, -\mathbf{q})$) и за счет увеличения взаимодействия электронов с центром потенциала (увеличения отрицательного вклада от $u(q, q)$, $u(q, -q)$). Возрастание q_{\min} с номером k связано с делокализацией $\psi_k(r)$ при возрастании k ; меньшее перекрывание и соответственно меньшее взаимодействие электронов достигается при больших значениях q . Другой механизм, обеспечивающий уменьшение перекрывания, состоит в увеличении параметра Z , что соответствует большей

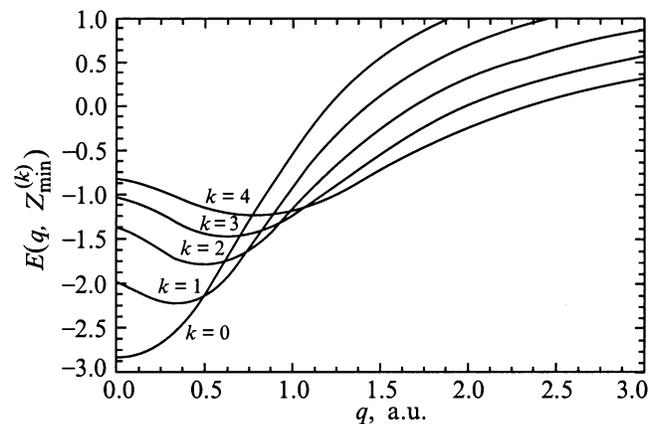


Рис. 3. Вид функционала полной энергии $E(q, Z)$ для $Z = Z_{\min}^{(k)}$ (табл. 5).

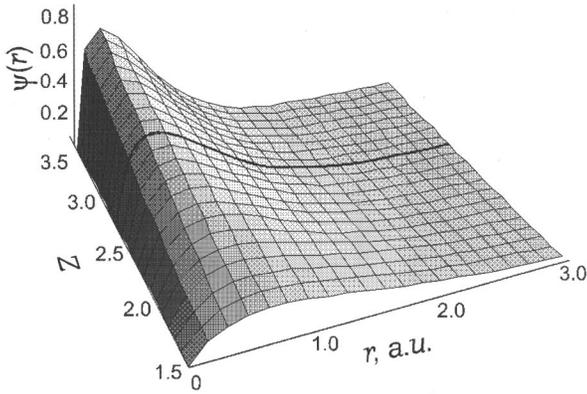


Рис. 4. Изменение вида одночастичной функции $\psi(r)$ для $k = 1$ при изменении параметра Z . Жирная линия на поверхности соответствует радиальному профилю одночастичной функции при $Z = Z_{\min}^{(1)}$.

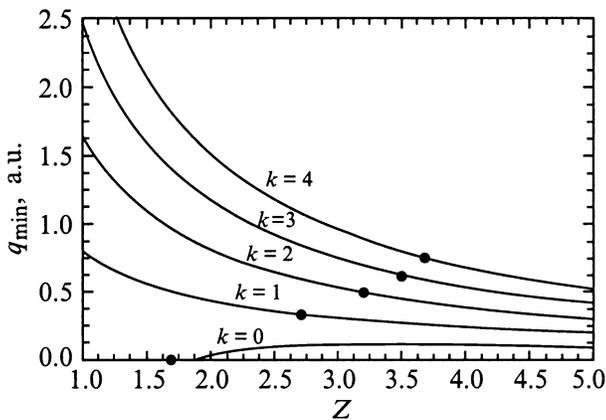


Рис. 5. Величина смещения q электронной оболочки, минимизирующей полную энергию, как функция заданного параметра Z . Точки соответствуют минимальным значениям полной энергии для определенного k .

локализации $\psi(r)$. Рис. 4 показывает, как изменяется поведение волновой функции при увеличении параметра Z на примере $\psi(r)$ для $k = 1$. С ростом Z увеличивается также отрицательный вклад в полную энергию за счет взаимодействия с центром потенциала; однако и положительные вклады, в том числе и кинетическая энергия, возрастают — в результате достигается некоторое компромиссное значение. Увеличение этого параметра с k , таким образом, тоже связано с уменьшением локализации $\psi(r)$ при возрастании k . На рис. 5 изображена величина смещения, минимизирующей полную энергию, как функция заданного параметра Z .

4. Динамические смещения электронных оболочек

На рис. 6 показан вид распределения электронной плотности для $k = 1$ при отсутствии смещений и со смещениями; в обоих случаях взяты волновые функции,

минимизирующие полную энергию. Симметрия распределения электронной плотности со смещениями ($C_{\infty h}$) нарушает исходную сферическую симметрию системы, которая может быть восстановлена при учете энергетически эквивалентных конфигураций с другими направлениями вектора смещений.

Функционал полной энергии может обладать континуумом эквивалентных минимумов в пространстве векторов смещений. В этом смысле можно говорить о вариационном вырождении в системе. Существование, форма и другие параметры континуума минимумов зависят от одночастичных состояний и параметров потенциала. В рассмотренном выше случае ns^2 -конфигурация фиксирована только величина разности векторов смещений одночастичных орбиталей $|\rho| = |\alpha - \beta| = 2q$ (при $\alpha = \mathbf{q}$, $\beta = -\mathbf{q}$), т.е. континуум имеет вид сферы в пространстве векторов \mathbf{q} . Это обстоятельство восстанавливает сферическую симметрию задачи. По аналогии с описанием коллективного движения в ядрах [1] и "методом производящих координат" в молекулярной спектроскопии [2], из биорбиталей Ψ с различными векторами \mathbf{q}_{\min} можно построить линейные комбинации

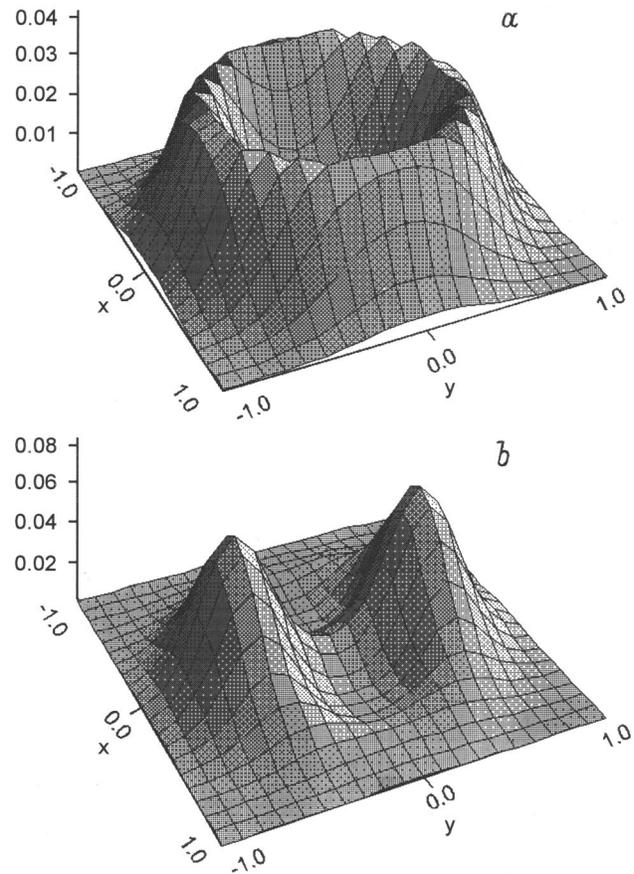


Рис. 6. Распределение двухэлектронной плотности в плоскости $z = 0$ в состоянии $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{q}, -\mathbf{q})$, $k = 1$, $Z_0 = 2$: в отсутствии смещений электронных оболочек ($Z = Z_{\min}^{(1)}$ при $\mathbf{q} = -0$) (a); со смещениями $Z = Z_{\min}^{(1)}$, $\mathbf{q} = (q_{\min}^{(1)}, 0, 0)$ (b).

вида

$$\tilde{\Psi}_f = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{q}, -\mathbf{q}) f(\Omega) d\Omega, \quad (20)$$

где интегрирование ведется по сфере в \mathbf{q} -пространстве. Такая комбинация может иметь более низкую энергию за счет "недиагональных" по \mathbf{q} элементов функционала полной энергии, учитывающих "взаимодействие" биорбиталей. Вариационная процедура с функциями (20) приводит к интегральному уравнению для функции $f(\Omega)$

$$\int d\Omega f(\Omega) [K(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - EI(\mathbf{q}, \mathbf{q}')] = 0, \quad (21)$$

где

$$K(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \langle \Psi(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) | \hat{H} | \Psi(\mathbf{q}', -\mathbf{q}') \rangle,$$

$$I(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \langle \Psi(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) | \Psi(\mathbf{q}', -\mathbf{q}') \rangle.$$

Учет симметрии [1,2] дает в случае ns^2 -конфигурации тривиальные решения для (21)

$$f(\Omega) = Y_{LM}(\theta, \varphi). \quad (22)$$

Другими словами, для ns^2 -конфигурации со смещенными оболочками можно ввести набор ортогональных состояний

$$\tilde{\Psi}_{LM} = N_{LM} \int Y_{LM}(\Omega) \Psi(\mathbf{q}, -\mathbf{q}) d\Omega, \quad (23)$$

преобразующихся по неприводимым представлениям группы вращений. Такие состояния можно назвать динамическими, поскольку они могут быть ответственны за корреляционный вклад в орбитальный ток. Спектр этих состояний может не иметь ничего общего со спектром пространственного ротатора. Отметим также, что в состояниях, соответствующих динамическим смещениям электронных оболочек, электрическая (дипольная, квадрупольная) или магнитная восприимчивость могут быть аномально большими, причем их величина будет определяться эффектами межэлектронных корреляций.

5. Метод МО-ЛКАО для смещенных атомных орбиталей

В [7] предложено обобщение стандартного МО-ЛКАО-метода, которое предполагает включение в вариационную процедуру для кластера вместо традиционного набора молекулярных орбиталей (МО) $\varphi_{\Gamma_0\gamma_0}(\mathbf{r}, 0)$, — симметризованных комбинаций атомных функций, центрированных в точках равновесных положений ядер ($\mathbf{q}_{\Gamma\gamma} = 0$), нового набора смещенных МО типа

$$\varphi_{\Gamma_0\gamma_0}(\mathbf{r}, \mathbf{q}_{\Gamma\gamma}) = \hat{T}_{\mathbf{q}_{\Gamma\gamma}} \varphi_{\Gamma_0\gamma_0}(\mathbf{r}, 0), \quad (24)$$

где $\mathbf{q}_{\Gamma\gamma}$ — симметризованная координата смещения атомных оболочек в кластере, а $\hat{T}_{\mathbf{q}_{\Gamma\gamma}}$ — оператор симметризованного смещения. Такой подход является естественным обобщением модели смещенных электронных

оболочек на многоатомный кластер. В работе [7] указаны другие способы построения МО на смещенных атомных орбиталях.

Группа симметрии волновой функции (24) является пересечением ядер представлений Γ_0 и G . В отличие от симметризованных координат колебаний ядер в кластере вектор $\mathbf{q}_{\Gamma\gamma}$ является фиксированным и определяет некоторое искаженное распределение электронной плотности; если $\Gamma \neq A_1$, то функция (24) не будет обладать хорошими трансформационными свойствами (т.е. принадлежать какому-либо одному неприводимому представлению группы симметрии неискаженного кластера). Эта ситуация аналогична случаю одного центра, где смещение одного электрона с центра понижает симметрию системы до минимально возможной (аксиальной).

Предполагая, что минимальной энергией будет обладать конфигурация, минимизирующая при прочих равных условиях межэлектронное взаимодействие, можно по аналогии со случаем одного центра ввести для двухчастичной конфигурации волновую функцию вида

$$\Psi_{\Gamma_0\gamma_0; \Gamma\gamma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{q}_{\tilde{\Gamma}\tilde{\gamma}}) = N(1 \pm \hat{P}_{12}) \hat{T}_{\mathbf{q}_{\tilde{\Gamma}\tilde{\gamma}}}^{(1)} \hat{T}_{-\mathbf{q}_{\tilde{\Gamma}\tilde{\gamma}}}^{(2)} \times \varphi_{\Gamma_0\gamma_0}(\mathbf{r}_1, 0) \varphi_{\Gamma_0\gamma_0}(\mathbf{r}_2, 0), \quad (25)$$

где N — множитель нормировки, \hat{P}_{12} — оператор перестановки координат электронов, $\hat{T}_{\mathbf{q}_{\tilde{\Gamma}\tilde{\gamma}}}^{(i)}$ — оператор симметризованного смещения $\mathbf{q}_{\tilde{\Gamma}\tilde{\gamma}}$, преобразующегося по неприводимому представлению $\tilde{\Gamma}\tilde{\gamma}$ и действующий в пространстве координат i -го электрона. Верхний знак соответствует синглетной волновой функции, нижний — триплетной. Трансформационные свойства $\Gamma\gamma$ двухчастичной волновой функции (25) определяются значениями $\Gamma\gamma = \Gamma_0\gamma_0 \times [\tilde{\Gamma}\tilde{\gamma}]^2$ для синглета и $\Gamma\gamma = \Gamma_0\gamma_0 \times \tilde{\Gamma}\tilde{\gamma}$ для триплета.

В заключение отметим основные особенности модели подвижных электронных оболочек. Учет электронных корреляций зачастую требует привлечения слишком большого числа функций нулевого приближения. В данной работе показано, что в определенных ситуациях перераспределение электронной плотности в системе можно описать с помощью вариационной процедуры, в которой варьируются координаты центра одночастичных функций. Физическая наглядность такого вариационного параметра позволяет, в частности, принципиально просто и без явного привлечения большого числа конфигураций моделировать отклик системы на анизотропное возмущение. В работе рассмотрены специфические коррелированные состояния, которые могут вносить корреляционный вклад в орбитальный ток. Также рассмотрено обобщение МО-ЛКАО-схемы с ограниченным набором одночастичных функций, позволяющее учитывать в кластере дополнительные мультиполь-мультипольные взаимодействия.

Список литературы

- [1] J.J. Griffin, J.A. Wheeler. Phys. Rev. **108**, 2, 311 (1957).
- [2] L. Lathouwers. Phys. Rev. **A18**, 5, 2150 (1978).
- [3] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Квантовая механика. Наука, М. (1989). 768 с.
- [4] A.S. Moskvina, V.A. Korotaev, Yu.D. Panov, M.A. Sidorov. Physica **C282-287**, 1735 (1997).
- [5] А. Зоммерфельд. Строение атома и спектры. Т. 2. ГИТТЛ, М. (1956). 694 с.
- [6] Y. Sugiura. Z. Phys. **45**, 5, 484 (1927).
- [7] А.С. Москвин. Природа необычного физического поведения медных оксидов. Препринт. УрГУ, Екатеринбург (1995). 179 с.