

УДК 517.55; 517.951
PACS number(s): 31.20.Sy

АНАЛІТИЧНА АПРОКСИМАЦІЯ СТАТИЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ ТА ЕЛЕКТРОННИХ ГУСТИН АТОМНИХ СИСТЕМ

В. Стойка, Є. Ремета

*Інститут електронної фізики НАН України,
вул. Університетська, 21, 88017 Ужгород, Україна
e-mail: remeta@iep.uzhgorod.ua*

Наведено короткий огляд та формули аналітичної апроксимації для статичних потенціалів та електронних густин деяких атомів та іонів. Результатом пробної апроксимації цих характеристик, розрахованих в локальному і скалярно-релятивістському наближенні теорії функціоналу густини, є отримані числові параметри. Проаналізовано параметри та порівняно їх зі значеннями, що є в літературі. Коротко описано самоузгоджену апроксимаційну процедуру для знаходження параметрів. Звернуто увагу на якість проведеної апроксимації та її подальший розвиток – для апроксимації підоболонкових характеристик.

Ключові слова: апроксимація, статичний потенціал, електронна густина, теорія функціоналу густини, локальне наближення, підоболонка, орбіталь, наближення Хартрі-Фока.

Ідея аналітичної апроксимації характеристик електронних станів виникла з початком громізких чисельних розрахунків багатоелектронних атомних систем. Цими характеристиками є: одноелектронні хвильові функції; повна, спінова та орбітальна електронні густини; статичний потенціал. Об'єктами для апроксимації є основні та збуджені електронні стани атомів, молекул, кластерів, їх позитивних і від'ємних іонів, різноманітні характеристики процесів взаємодії, а, останнім часом – параметри позитронних та інших екзотичних станів в атомних системах. Наприклад, для апроксимації одноелектронних хвильових функцій використовують так звані слетерівські орбіталі [1–4].

Статичний потенціал, розрахований в наближенні Хартрі-Фока-Слетера (ХФС) [5], для усіх атомів елементів Періодичної таблиці, апроксимований простою, одноекспонентною формулою, подано в [6]. Для атомів від водню до криптона дуже доброю вважають апроксимацію електронної густини і статичного потенціалу за формулою, запропонованою в [7], де вони були розраховані в наближенні Хартрі-Фока. Цікавою, хоча і не дуже точною (використані значення моментів електронної густини, яка обрхована в наближенні Дірака-ХФС, при великих ступенях), є методика [8] знаходження параметрів апроксимації для функції екранування.

Останнім часом, з метою точнішого аналітичного опису розподілу електронного заряду в атомних системах робиться апроксимація, суперпозицією – експонент підоболонкових електронних густин і відповідних статичних потенціалів [9], розрахованих в наближенні ХФС. Подальшими, ще точнішими для адекватної апроксимації квантовомеханічних внутрішньоатомних властивостей атомних систем, є орбітальні хвильові функції.

Ми проводимо систематичну апроксимацію, схожу до [7], статичних потенціалів та електронних густин, розрахованих у рамках різних наближень теорії функціонала густини, для основних та збуджених станів атомів, позитивних та негативних іонів. Ці характеристики використовуватимуть для знаходження складових частин модельних оптичних потенціалів розсіювання електронів та позитронів на атомних системах (у тому числі і такої релятивістської, як спін-орбітальна, пропорційна градієнтові від статичного потенціалу); форм-факторів розсіювання рентгенівських променів та електронів; узагальнених сил осциляторів; середніх енергій збудження атомних систем; моментів електронної густини.

Статичний потенціал атома $V_s(r)$ складається з кулонівського потенціалу ядра та потенціалу прямої кулонівської взаємодії між електронами – потенціалу Хартрі, який визначається електронною густиною $\rho(r)$. Його можна визначити через електронний фактор $Z_p(r)$ (Z – заряд ядра) (в атомних одиницях)

$$V_s(r) = \frac{Z}{r} \cdot \frac{Z_p(r)}{Z}, \quad (1)$$

для якого в [7] запропоновано таку апроксимаційну формулу:

$$\frac{Z_p(r)}{Z} = \sum_i^{n_i} A_i \cdot \exp(-B_i \cdot r) + r \cdot \sum_k^{n_k} C_k \cdot \exp(-D_k \cdot r). \quad (2)$$

Для електронної густини, використовуючи рівняння Пуассона, отримаємо такий вираз

$$\rho(r) = -\frac{Z}{4\pi r} \left[\sum_i^{n_i} A_i \cdot B_i^2 \cdot \exp(-B_i r) + \sum_k^{n_k} C_k \cdot D_k \cdot (D_k r - 2) \cdot \exp(-D_k r) \right]. \quad (3)$$

Коефіцієнти A_i задовольняють співвідношення

$$A_1 + A_2 + \dots + A_{n_i} = 1, \quad (4)$$

яке видно з поведінки потенціалу $V_s(r)$ на малих відстанях.

У дослідженні [9] апроксимують підоболонкові потенціали та електронні густини атомів експонентами – в (2), (3) залишені тільки перші доданки. У цьому випадку формула (4) виконується для кожної підоболонки. На нашу думку, формули (2), (3) потрібно узагальнити для апроксимації підоболонкових характеристик.

Електронна густина і статичний потенціал атомів та іонів, розраховані в локальному скалярно-релятивістському наближенні теорії функціонала густини з виключенням енергії самодії електронів, подають чисельно у вигляді таблиць початкових значень, які містять близько 400 точок, у т. зв. сітці Германа-Скіллмена за радіусом r . Апроксимацію проводили методом найменших квадратів. Результати розрахунку параметрів пошукової апроксимації, за формулою (3) з умовою (4), нормованої на загальну кількість електронів N в атомній системі радіальної електронної густини

$$\bar{\rho}(r) = 4\pi r^2 \rho(r) / N, \quad (5)$$

для деяких атомних систем, наведені в таблиці та нижче.

Таблиця

Параметри апроксимації електронної густини (5) деяких атомів та іонів

Атом	A ₁	B ₁	A ₂	B ₂	C ₁	D ₁	C ₂	D ₂
He	1 -1,471	2,5333 2,6281	– 2,4708	– 2,641	0,5830 0,3543	3,2018 4,8559	0,2558 0,6103	5,2465 2,9495
Be	0,7888 -0,351	4,4997 9,4850	0,2112 1,3503	2,034 1,201	0,7750 -2,2093	8,6539 2,8931	1,0950 -1,5996	1,5243 5,2839
F	-0,105	23,288	1,1050	1,375	-1,0024	1,7503	-2,8815	8,9323
F ⁻	-0,065 -0,082	24,859 24,204	1,0518 1,0659	2,093 2,121	-2,537 -2,443	9,1936 8,8461	0,414 –	13,662 –
Ne	-0,211	23,370	1,2105	2,706	-3,3043	9,2728	-1,4631	15,356
Na	-0,125	26,337	1,1250	1,219	-1,7366	2,0298	-3,4267	11,495
Mg	-0,158 -0,147	26,850 27,630	1,1585 1,1472	1,291 1,279	-2,0466 -2,0121	2,3607 2,3407	-4,0698 -3,9326	12,825 12,925
Cl	-0,318	31,911	1,3178	1,906	-3,7379	4,3786	-7,7348	18,839
Ar	-0,356	32,945	1,3558	2,063	-4,1949	4,8541	-8,6652	19,956
Ca	1,4951	2,5525	-0,4721	34,57	-5,4521	5,9972	-11,290	22,038

Наші дані для атомів добре корелюють з відповідними значеннями параметрів з [7]. Для атома берилію різні початкові величини параметрів приводять до суттєво різних їх кінцевих значень. Така апроксимація для атома магнію дає близькі значення параметрів. При цьому у другому рядку таблиці для цього атома параметри знайдено також і за функцією екранування (2) з використанням запропонованої нами самоузгодженої процедури. Згідно з цією процедурою параметри апроксимації є загальними як для густини (3), так і для функції екранування (2). Для їхнього знаходження одночасно використано обидві таблиці – для статичного потенціалу і електронної густини. Зазначимо, що при цьому кількість ітерацій, потрібна для досягнення кінцевого результату, різко зменшується. Для атома аргону, як бачимо, використаної 7-параметричної апроксимації вже недостатньо – потрібно додати ще одну експоненту у другому доданку в формулах (2), (3).

Наведемо також величини отриманих параметрів апроксимації електронної густини для іона Na⁺ та атомів Ca, Kr:

Na⁺ – A₁=-0,083, B₁=29,088; A₂=2,2390, B₂=3,713; A₃=-1,247, B₃=4,5344; C₁=-2,969, D₁=10,944,

Ca – A₁=-0,054, B₁=52,438; A₂=1,9839, B₂=2,081; A₃=-0,930, B₃=13,204; C₁=-8,572, D₁=6,1110; C₂=-5,006, D₂=18,841; C₃=-1,636, D₃=2,403; C₄=0,1974, D₄=1,088,

Kr – A₁=-0,816 (-0,830), B₁=55,209 (55,053); A₂=1,8264 (1,8295), B₂=5,891 (5,940); C₁=-14,56 (-14,74), D₁=14,162 (14,185); C₂=-25,85 (-26,13), D₂=39,479 (39,415); C₃=0,8215 (0,8028), D₃=2,1826 (2,2147).

Бачимо, що для апроксимації густини позитивного іона використовуються три експоненти в перших доданках (2), (3). Це свідчить про більшу концентрацію густини навколо ядра. Для атома кальцію знайшли ми більшу кількість параметрів за самоузгодженою процедурою, яка краще описує електронну густину, ніж в наведеній таблиці та в [7]. Зазначимо, що атом криптону є останнім атомом, для якого проведено розрахунки в [7]. У дужках для нього зазначено величини параметрів, знайдені з використанням (4).

Відносне відхилення апроксимаційної кривої від початкових чисельних табличних даних лежить у межах від декількох відсотків (фтор, хлор) до десятків (берилій, натрій) і навіть однієї або півтора сотень відсотків (аргон). При цьому найбільшим є відхилення для перших трьох точок по радіусу r , яке потім зменшується для останніх точок. Найкращу, більш стабільну до початкових значень апроксимацію проводять для електронної густини, на відміну від функції екранування. Можливо, це наслідок складної структури функції $\bar{\rho}(r)$.

Для зазначеної самоузгодженої процедури систематично притаманні малі значення відносного відхилення як для малих, так і для великих відстаней від ядра – декілька десятків відсотків. Кращі результати для електронної густини отримуються, коли використано співвідношення (4), а для потенціалу – без його використання. При цьому кінцеві значення коефіцієнтів A_i , у випадку потенціалу, з достатньою точністю задовольняють (4). Все це робить цю процедуру безальтернативною для отримання найкращих значень параметрів.

Для апроксимації атомних орбіталей ми зробили її для валентної $4p$ -орбіталі атома криптону за формулою

$$\Phi_{4p}(r) = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot r^{b_i} \cdot \exp(-c_i \cdot r). \quad (6)$$

Орбіталь була розрахована у наведених вище наближеннях теорії функціоналу густини. Вираз (6) подібний до використаного в [2], де за його допомогою описано хартрі-фоківські валентні орбіталі атомів та іонів і наведено відповідні параметри. Отримані нами величини параметрів мають такі значення: $a_1=-44,62$, $b_1=2$, $c_1=6,7764$; $a_2=46,63$, $b_2=1,0621$, $c_2=17,400$; $a_3=0,8430$, $b_3=1,2$, $c_3=1,4838$; $a_4=0,1672$, $b_4=0,0185$, $c_4=3,3667$. Відхилення апроксимаційної кривої від початкових значень порядку декількох відсотків. Валентні орбіталі можуть бути використані у різних модельних підходах до детальнішого опису взаємодії між частинками.

Знайдено задовільні значення параметрів пробної апроксимації для статичного потенціалу та електронної густини. Запропоновано та апробовано самоузгоджену процедуру знаходження параметрів. Важливим є проведення систематичної апроксимації повних та підоболонкових електронних густин і статичних потенціалів за різними формулами або за їхніми комбінаціями для атомів, позитивних і від'ємних іонів. Доцільно також провести дослідження із знаходження аналітичних формул для параметрів апроксимації, залежних від заряду ядра (в тому числі і від ефективного заряду ядра для цієї підоболонки), повної, спінової і підоболонкової кількості електронів.

1. *Вайнштейн Л.А., Шевелько В.П.* Структура и характеристики ионов в горячей плазме. М.: Наука, 1986. 215 с.
2. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
3. *Рудзикас З.Б., Никитин А.А., Холтыгин А.Ф.* Теоретическая атомная спектроскопия. Руководство для астрономов и физиков. Ленинград: ЛГУ, 1990. 242 с.
4. *Хартри Д.* Расчеты атомных структур. М.: Иностранная литература, 1960. 271 с.
5. *Chen Y.F., Kwei C.M., Tung C.J.* Analytical representation of atomic shellwise electron densities and applications // *J.Phys.B.* 1993. Vol. 26. P. 1071–1080.
6. *Hermann F., Skillman S.* Atomic structure calculations. New Jersey: Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1963.
7. *Green A.E.S., Sellin D.L., Zachor A.S.* Analytic independent particle model for atoms // *Phys.Rev.* 1969.Vol. 184. №. 1. P. 1–9.
8. *Salvat F., Martinez J.D., Mayol R., Parellada J.* Analytical Dirac-Hartree-Fock-Slater screening function for atoms ($Z=1-92$) // *Phys. Rev. A.* 1987. Vol. 36. №. 2. P. 467–474.
9. *Strand T. G., Bonham R. A.* Analytical expressions for the Hartree-Fock potential of neutral atoms and for the corresponding scattering factors for X rays and electrons // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 40. № 6. P. 1686–1691.

ANALITICAL APPROXIMATION OF STATIC POTENTIALS AND ELECTRON DENSITIES OF ATOMIC SYSTEMS

V. Stoyka, E. Remeta

*Institute of Electron Physics of National Academy of Sciences of Ukraine
Universitetska Str., 21, UA-88017 Uzhgorod, Ukraine
e-mail: remeta@iep.uzhgorod.ua*

A short survey and the formulae for analytical approximation for static potentials and electron densities of certain atoms and ions are presented. The sample approximation of the above characteristics calculated in the local and scalar-relativistic approaches of the density functional theory resulted in the numerical parameters. An analysis of the parameters and their comparison with data found in literature are made. The self-consistent approximation procedure for finding parameters is described. Specific attention is paid for the quality of the above approximation and its further development for the subshell characteristics approximation.

Key words: approximation, static potential, electron density, density functional theory, local approach, subshell, orbital, Hartree-Fock approach.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2004
Прийнята до друку 21.11.2005