

Є.С. КРЯЧКО,¹ Є.Ю. РЕМЕТА²

¹ Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України
(Вул. Метрологічна, 14b, Київ 03680; e-mail: eugene.kryachko@ulg.ac.be)

² Інститут електронної фізики НАН України
(Вул. Університетська, 21, Ужгород 88017; e-mail: remetov@inbox.ru)

ТЕОРІЯ ФУНКЦІОНАЛА ГУСТИНИ В АТОМНІЙ ФІЗИЦІ

УДК 539.184.01

Наведено огляд широкого спектра питань, що лежать в основі теорії функціонала густини, ТФГ, яка у теперішній час є всюдисущою практично у всіх розрахункових роботах по атомах і молекулах, твердих тілах і наноматеріалах, і фактично становить основу сучасних комп'ютерних технологій вивчення багатьох тіл, та її застосувань до квантової теорії атомних систем. Основна мета цього огляду двояка: це, по-перше, показати, на основі досліджень властивостей атомних систем, всі “за та проти” стандартної ТФГ, що бере початок з теореми Хоенберга–Кона і метода самоузгодженого поля Кона–Шема, і, по-друге, продемонструвати шляхи її покращення, здебільшого спираючись на метод локально-масштабних перетворень, у якому одноелектронна густина відіграє, як це і повинно бути у ТФГ, природну роль змінної.

Ключові слова: атом, одноелектронна густина, теорія функціонала густини, теорема Хоенберга–Кона, метод самоузгодженого поля Кона–Шема, локально-масштабні перетворення.

1. Вступ

“Якщо говорити про прогрес пізнання і підкорення природи, частиною якої є ми самі, то в історії науки навряд чи щось може зрівнятися з дослідженнями світу атомів у нашому столітті.”

Нільс Бор (Вибрані наукові праці, т. II, Наука, М., 1971, с. 504)

Огляд, зазвичай, задумується як певний підсумок, підсумовування результатів досліджень, зібраних у чисельних роботах. Зовсім не є виключенням і цей огляд. З контентного боку, він знаходиться на перетині двох тем. Одна з них – це атомна фізика або фізика атома [1, 2]. Тому відповідь на питання “Чому про це?” дана у епіграфі, мотто даного огляду. Друга, певна річ – теорія функціонала густини (ТФГ). Перетин цих тем – це вся палітра застосувань ТФГ до атомної фізики.

1.1. Передмова: Чому про це?

З назви випливає, що тема огляду багата на ювілейні дати, як не так далекі, так і теперешні. Перша з них, природно, по першій темі. У минуло-

му 2013 році, з 9 по 12 жовтня в Бонні проходив Форум лауреатів Премії Олександра ф. Гумбольдта, який зібрав фактично всю міжнародну еліту квантових теоретиків. Серед ста його учасників були минулорічний Нобелівський лауреат С. Арош (Serge Haroche) з Парижа та його німецький колега Вольфганг Кеттерле (Wolfgang Ketterle), який був удостоюваний Нобелівською премією по фізиці 2001 року. В Секції “Межі квантової оптики: Приборкання світу атомів і фотонів – 100 років після Нільса Бора”, учасники обговорювали поточні і актуальні питання цієї дисципліни, яка бере початок більш ніж сто років тому.

1.2. Моделі атома:

Дж.Дж. Томсон, Е. Резерфорд та Н. Бор (1904–1913)

Тоді – в далекі 1900 роки¹ – квантова механіка тільки робила свої перші кроки у свідомості люд-

¹ Підводячи підсумки XIX сторіччя, Лорд Кельвін у своїй промові 27 квітня 1900 року зазначив, що “тільки дві маленькі хмаринки” залишились на горизонті нашого знання фізичного світу.

ства і починала з простішого атома Всесвіту, атома водню H^2 .

Ще з часів Левкіппа (Leukippos) – це десь V сторіччя до н.е. – атом уявлявся як сама маленька, неподільна і дискретна частинка [4–7]: не даремно слово “атом” походить з грецької *ατομος*, що значить неподільний (“indivisible”). Ця концепція була розвинута його учнем Демокритом (Demokritos) з Абдери (Abdera) [6–8], і в подальшому узагальнена Коперником (Copernicus), Кеплером (Kepler), Галілеєм (Galileo), Декартом (Descartes), та іншими [8, 9]. До цього часу, вже у XIX сторіччі, певна річ, пропонувалися моделі атома, наприклад, Кельвіном і Гельмгольцем, але вони, по суті, були або механічними, або гідродинамічними [10]. Пізніше, в кінці цього сторіччя, незмінною компонентою атома вважався електрон(и), який було відкрито дещо раніше, у 1897 р., Дж.Дж. Томсоном (Joseph John Thomson) у роботах з катодних променів. Він вважав атом не таким вже й неподільним, а таким, що складається з електронів, які він назвав корпускулами (“corpuscle”)³, за що, точніше “на знак визнання його теоретичних і експериментальних досліджень, присвячених провідності електрики газам”, і був удостоюваний Нобелівської премії по фізиці 1906 р. Тоді, французський фізик Ж. Перрен (Jean Perrin) [11, 12] запропонував модель атома у вигляді позитивно зарядженої частинки, оточуваної електронами на зразок “petites planètes” [11], які компенсують заряд першої частинки.

До цього часу всі передумови встановити структуру “неподільного” атома були наявними, що і привело Томсона до його моделі “сливового пирога” (“plum pudding”) [14] (див. також [15–17]), яка, правда, проіснувала всього лише впродовж приблизно 5 років. В цій моделі, атом розглядався як позитивно заряджений “суп”, “желе”, який займав

весь об’єм атома і в який вкраплені електрони для збалансування позитивного заряду желе, на зразок ізіюму у пудингу⁴. Електрони в желе здійснюють рух по замкнутих орбітах⁵. Таким чином, атом, по Томсону, складається з декількох негативно заряджених корпускул, які заключено у “сферу рівномірно розподіленого позитивного заряду” ([14], стор. 237), точніше, “ n корпускул розташованих на рівних кутових інтервалах на колі радіуса a , причому кожна корпускула має негативний заряд e ”. Згідно з теоремою Ірншоу ([23], див. також [24], Задача 3, с. 25; а також [25], §19, с. 94), яка носить ім’я Самуеля Ірншоу (Samuel Earnshaw), англійського священика, фізика і математика [24], питання про стабільність такого атома залишалося відкритим. Фактично, теорема Ірншоу заперечувала існування атома як томсонівської системи статичних зарядів і привела до його планетарної моделі.

Це також був час відкриття радіоактивності, яка вважалась вельми загадковим явищем. Тим не менш, її природу було розв’язано, за що Резерфорд отримав у 1908 році Нобелівську премію по хімії⁶. Тоді вважалося, що радіоактивність може бути пояснена у рамках Томсонівської моделі “пирога” [14].

Необхідно зазначити, що це також був час, коли не існувало ніяких прискорювачів і колайдерів, і експериментатори використовували тільки радіоактивні ізотопи у ролі джерел альфа- і бета-частинок. Так, альфа-частинки виникають при розпаді радію і деяких інших елементів і по суті є повністю іонізованими атомами гелію ${}^4\text{He}^{2+}$. При зіткненнях з атомами, альфа- і бета-частинки відхиляються від заданого напрямку. Альфа-частин-

² Здається, “на початку XX сторіччя було ще не час піднімати питання про будову атома”. За висловлюванням одного фізика: “Напевно, буде справедливим зауважити, що для звичайного фізика того часу припущення про будову атома звучали приблизно так, як припущення про життя на Марсі. Вони були вельми цікаві для тих, кого захоплювали подібні речі, але надії на те, що вони будуть підкріплені переконливими науковими доказами та що наукова думка зможе розвинути їх, майже не було.” ([3], стор. 27). Ось ще одна хмара, навіть не “хмаринка”!

³ У 1894 р. перейменована Стоні [13] у атом електрики або електрон (“electron”).

⁴ Ряд рисунків Томсонівського “пудингу” представлено на сайті, https://en.wikipedia.org/wiki/Plum_pudding_model.

⁵ У відповідності з теоремою Бертранда [18–22], яка стверджує, що єдиними центральними потенціалами, які є функціями від відстані r , та які дозволяють замкнуті орбіти для зв’язаних частинок, незалежні від початкових умов, є потенціали Кулона, $\sim 1/r^2$, та ізотропного гармонічного осцилятора (тобто закон Гука, $\sim r$). Див. з цього приводу коментар Еренфеста [20] про винятковість розмірності 3D порівняно з іншими розмірностями.

⁶ Слід зауважити, що Резерфорд, який вважав себе фізиком, а зовсім не хіміком, широко цитується як такий, що сказав: “Вся наука – це або фізика, або колекціонування марок”.

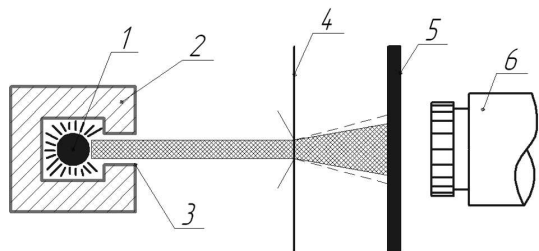


Рис. 1. Спрощена схема дослідів Гейгера–Марсдена–Резерфорда. Весь прилад розташований у посуді з достатнім вакуумом, щоб виключити додаткове розсіювання альфа-частинок. Останні випускалися радіоактивним джерелом 1, розташованим у циліндрі із свинцю 2 з вузьким каналом 3 і потрапляли на фольгу 4 з золота, перпендикулярно до її поверхні. Альфа-частинки, що пройшли крізь фольгу та розсіяні нею, потрапляли на напівпрозорий екран 5, покритий люмінесцируючою речовиною (сульфат цинку), який міг світитися при ударі з альфа-частинками – такий спалах називається сцинтиляцією (від латинського “scintillatio”), що значить виблискування, короткочасний спалах світла). Спалахи рахувалися мікроскопом 6, розташованим за екраном. При відсутності фольги на екрані виникав світлий кружечок, який складався з сцинтиляцій, зумовлених тонким пучком альфа-частинок. Якщо на шляху руху альфа-частинок помістити тонку золоту фольгу товщиною приблизно 0,1 мк, тоді картинка, що спостерігається на екрані, сильно змінювалася: окремі спалахи з’являлися не тільки за межами попереднього кружечка, а їх можна було навіть спостерігати з протилежного боку золотої фольги. Підраховуючи число сцинтиляцій в одиницю часу у різних місцях екрана, можна встановити розподіл у просторі розсіяних альфа-частинок. Число альфа-частинок швидко спадає зі збільшенням кута розсіювання (див. рис. 2)

ки, як більш швидкі, можуть проникати крізь атоми, які спричиняють відхилення, що спостерігаються. Природно вважати, що ці відхилення зумовлені електричним полем, існуючим всередині атома, і тому можуть дати інформацію про розподіл заряду у атомі [27]. Оскільки маса альфа-частинки m_α перевищує масу електрона майже у 7300 разів, то можна, певна річ, нехтувати впливом електрона на розсіювання альфа-частинки і на помітну зміну її напрямку руху. Отже, тільки позитивно заряджена область атома дає суттєвий вплив на рух альфа-частинки, заряд якої $z_\alpha = 2e$.

У 1909 р. Г. Гейгер (Hans Geiger), молодий німецький фізик, і Е. Марсден (Ernest Marsden), студент Університету Манчестера, провели експерименти з бомбардування альфа-частинками мішені (рис. 1), що складалася з пластини фольги зо-

лота ^{197}Au [28]⁷. Золото було вибрано не просто так: як відомо, золото – найблагородніший метал з відомих так званих монетних (“coinage”) металів. У об’ємній фазі золото суттєво інертно [32–35]⁸. Гейгер і Марсден спостерігали чудну поведінку альфа-частинок, які було розсіяно золотою фольгою, а саме:

а) Спостерігався досить широкий кутовий розподіл, який неможливо було пояснити томсонівською моделлю атома, в якій “ N негативно заряджених корпускул, розташовано у такому ж числі позитивно заряджених частинок желе, рівномірно розподіленого у сфері” [14]. Так, приблизно одна з 8000 альфа-частинок, пройшовши скрізь фольгу з золотою товщиною 0,00004 см, розсіюється на кут $\theta > 90^\circ$ (“розсіювання назад”, рис. 2).

б) Найбільш імовірні кути розсіювання альфа-частинок на золотій фользі товщиною $1,7 \cdot 10^{-4}$ см дорівнюють приблизно $1,40^\circ$ [37]. Якщо припустити, що атом описується моделлю пудингу, в якій позитивний заряд є достатньо просторовим, і, таким чином, він не може створювати сильного кулонівського відштовхування, що примушує альфа-частинки відхилятися на малі кути.

Що дає нам теорія? Розглянемо альфа-частинку, що рухається з нескінченності зі швидкістю v_∞ і розсіюється на точковому позитивному заряді Ze маси M (e – позитивний заряд, рівний по абсолютній величині заряду електрона). Нехай енергія U їх взаємодії кулонівська, рівна $U = z_\alpha Ze^2/r$, де r – відстань між частинками. Тоді диференціальний переріз розсіювання дається формулою Резерфорда [27, 42, 43]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{z_\alpha Ze^2}{\mu v_\infty^2} \right)^2 \csc^4 \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad (1)$$

⁷ 100 років по тому схожий експеримент було проведено А. Лемасоном (Antoine Lemasson) з колегами з Франції, Індії, Польщі і США на прискорювачі СПРАЛ (Франція) [29–31].

⁸ Взагалі кажучи, це твердження не зовсім вірне. Так, у XVI сторіччі, каталітичні властивості золота – так зване “питне золото” (“aurum potabile”), зокрема – були відомі завдяки роботам алхіміка Давіда де Плані-Кампи (David de Planis Campy), хірурга французького короля Людовіка XIII, і його “Трактату про істинні, неперевершені, великі і універсальні ліки древніх, або ж про питне золото, незрівняну скарбницю невичерпних багатств” [36] і відомого алхіміка Пилипа Ауреолуса Теофрастуса Бомбастуса ф. Гогенхейма (Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim), більш відомого як Парацельс.

де $\mu = m_\alpha M / (m_\alpha + M)$ – приведена маса. Тоді число розсіяних частинок, які попали у детектор, що знаходиться під кутом θ (див. рис. 2), дорівнює

$$\Delta N = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) N_{\text{Au}} l \Delta\Omega, \quad (2)$$

де N_{Au} – число центрів, що розсіюють на α , l – товщина фольги. Порівнюючи формули (1) і (2), отримуємо

$$\Delta N \sin^4 \left(\frac{\theta}{2} \right) = \text{const} \equiv C. \quad (3)$$

Результати по формулі (3) зіставлені у табл. 1 з експериментальними даними для золота. З табл. 1 випливає, що добуток $\Delta N \sin^4(\theta/2)$ слабо змінюється в даному інтервалі кутів ($15^\circ, 150^\circ$) і, отже, модель розсіювання альфа-частинки на ядрі з зарядом Ze наближено описує дані експерименту Гейгера–Марсдена. Можна припустити, що це наближення пов'язано, по-перше, як з тим, що сама формула Резерфорда є наближеною (див. наприклад, [44] про аномальне розсіювання альфа-частинок на легких ядрах, зобов'язане ядерній взаємодії завдяки ефективному проникненню через їх низький кулонівський бар'єр та [45,46]), так і з неврахуванням впливу електронної підсистеми, що входить у склад атома і яка екранує ефективний позитивний заряд.

Користуючись своєю формулою Резерфорд [27] зробив висновок про те, що для того, щоб кути розсіювання задовольняли нерівність $\phi > 90^\circ$, розсіювання повинно відбуватися між альфа-частинкою і сильно зарядженою частинкою з концентрованою масою. Отже, атом має масивний центр з зарядом Ze , що оточений сферою з негативним зарядом. Ця модель атома отримала назву *планетарної* [27]. Таким чином, атом по Резерфорду – це система, в якій весь позитивний заряд з основною масою атома, яка зконцентрована в достатньо малому об'ємі – так званому центрі атома (ядрі), а негативно заряджені частинки, електрони, рухаються навколо ядра, на достатньо великих відстанях. У цій самій роботі Резерфорд показав, що його формула добре узгоджується з експериментальними даними Гейгера–Марсдена і, що величина позитивного заряду атома приблизно пропорційна його атомній вазі A (у випадку атомів важче алюмінію). Так, атом золота з атомною вагою $A = 197$ має

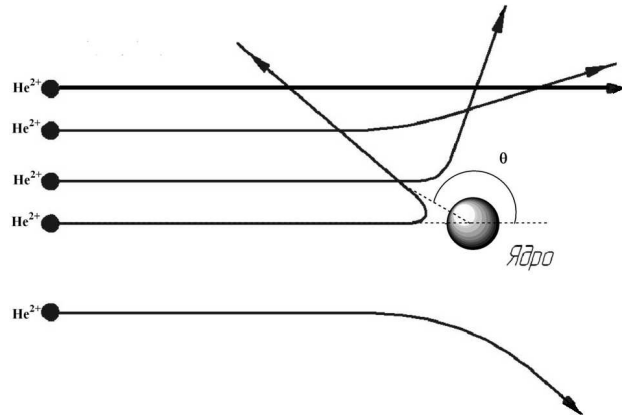


Рис. 2. Траєкторії альфа-частинок, що пролітають на різних відстанях від ядра. Картина сцинтиляцій, що спостерігаються на екрані 5 рис. 1, показала, що більшість альфа-частинок проходить скрізь золоту фольгу без помітної зміни напрямку їх руху. Однак, окремі частинки відхилялися на більші кути від початкового напрямку альфа-частинок [$\Theta \sim 135^\circ - 150^\circ$, див. четверту (зверху) альфа-частинку] і навіть відкидалися назад. Дослідження показали, що при проходженні альфа-частинок скрізь фольгу приблизно на кожні 10000 падаючих частинок тільки одна відхиляється на кут більше 10° від початкового напрямку руху. Лише у вигляді рідкісного виключення одна з величезного числа альфа-частинок відхиляється від свого початкового напрямку

заряд Z , що приблизно дорівнює 100. Зазначимо тут, що до 1911 р. атомне число Z , як число електронів елемента періодичної системи не існувало: хімічні елементи все ще визначалися атомними вагами. Резерфорд першим запровадив поняття “атомний номер” – це було ним зроблено у 1913 р., хоча його на місяць випередив голландський фізик-любитель Антоніус ван ден Брьок, що опублікував статтю у Nature [38] (див. також [39, 40]) через місяць після появи відповідної статті Резерфорда. Ван ден Брьок вважав, що атомне число визначає позитивний заряд атома Резерфорда.

Планетарна модель Резерфорда атома аж ніяк не була єдиною, в якій позитивно заряджене ядро

Таблиця 1. Результати розсіювання на фользі з золота

$\theta(^\circ)$	15	30	45	60	75	105	120	135	150
ΔN	132000	7800	1435	477	211	69,5	51,9	43,0	33,1
C	38,4	35,0	30,8	29,8	29,1	27,5	29,0	31,2	28,8

займало крихітну область атома. У 1904 р. японський фізик Хантаро Нагаока (Hantaro Nagaoka) запропонував свою “сатурніанську” модель, яка нагадувала модель атома Перріна і в якій позитивно заряджене ядро було оточене електронами, що знаходилися на рівних відстанях один від одного та оберталися з загальною кутовою швидкістю [10, 41].

У додаток до сказаного вище про формулу Резерфорда зазначимо, що внесок електронної підсистеми у взаємодію з альфа-частинками може бути визначено таким чином: апроксимацією дискретного розподілу негативного заряду у планетарній моделі атома Резерфорда неперервним розподілом, рівномірно зарядженим по об’єму сфери радіуса R . Тоді потенціал $\phi(r)$ такого атома на відстані r від центра визначається виразом ([47], Задача 76, с. 27, 227; див. також [27], §2; [24], с. 15):

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{Ze}{R} \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} \right), & 0 \leq r \leq R, \\ \frac{Ze}{r}, & r \geq R. \end{cases} \quad (4)$$

Розглянемо альфа-частинку, що падає на центр атома, а взаємодія описується потенціалом (4). Частинка зупиниться на такій відстані b від центра атома, яка задовольняє рівняння

$$\frac{1}{2} Mu^2 = z_\alpha Ze^2 \left(\frac{1}{b} - \frac{3}{2R} + \frac{b^2}{2R^3} \right). \quad (5)$$

Припустимо (див. [17, 27]), що $Z = 100$ і відноситься до золота, $u = 2,09 \cdot 10^9$ см/с, а $R = 10^{-8}$ см, що є порядком радіуса атома. Тоді відстань $b = 3,4 \cdot 10^{-12}$ см, що дуже мало порівняно з R і, отже, альфа-частинка до розсіювання, зокрема, “розсіювання назад”, достатньо близько підходить до позитивно зарядженого центра.

Необхідно, мабуть, згадати декілька робіт, присвячених потенціалу (4). Флюгге ([48], Задача 73, с. 200) розглянув пертурбативний вплив верхньої частини потенціалу (4), зумовлену врахуванням рівномірного розподілу електричного заряду по об’єму, на енергетичний спектр незбуреної задачі про рух електрона в полі точкового ядра (нижня частина потенціалу (4)). Іваненко і Пустовалов [49] застосували (4) для опису ізотопічного зміщення мезоатомів, а автори [50] – до квантової точки, узагальнюючи таким чином її параболічну модель.

Отже, резерфордівська модель атома або атом Резерфорда, як її охрестив Бор [51], це факти-

чно є атом водню Н, складається з дуже легкого електрона e^- з масою m_e і негативним електричним зарядом -1 ⁹ і більш важкого ядра – протона p – з масою m_p і масовим відношенням $m_p/m_e \approx 1836,1526724718$, який символічно позначається як H^+ (або Н без електрона, однократно іонізований) та несе позитивний заряд $+1$. Ця модель не була досконалою. Оскільки електрон і протон мають протилежні електричні заряди, вони притягуються по закону Кулона, та, таким чином, по теоремі Бертранда [18], електрон обертається навколо протона по стійкій і замкнутій кеплерівській орбіті [42, 52]. Але, оскільки він рухається з прискоренням, він має випромінювати електромагнітне випромінювання і, таким чином, втрачати енергію, все ближче і ближче наближаючись до ядра, та, насамкінець, впасти на нього¹⁰. В результаті, атом Резерфорда має колапсувати. Насправді, атом водню – це стійка система з тієї причини, що падіння електрона на ядро суворо заборонено квантовою механікою [55], яка постулює модель атома Резерфорда–Бора, по якій атом водню складається з електрона, що обертається навколо позитивного ядра на деякій специфічній стаціонарній орбіті з періодом ≈ 150 аттосекунд (1 аттосекунда = 10^{-18} с, одна квінтіліонна частка секунди) та середньою довжиною зв’язку $e^- - H^+$, що дорівнює $1,000545$ б а.о. (бор) (або $0,529$ 455 7 Å) [54, 56].

Перед тим, як впритул підійти до моделі атома Бора, зробимо невеличкий відступ. Вище ми наводили вислів Е. Резерфорда про те, що “Вся наука – це або фізика, або колекціонування марок”. Воно звучить дещо парадоксально, оскільки слово “фізика” бере початок з грецького слова “*φυσικῆς*”, що означає “природу”, точніше “вивчення природи”. Вивчення природи – як задача науки – засновано на логічних умовивідах, математиці, іншими словами: природа нам з’являється у явищах, які спостережувані – через чуттєве споглядання, через відчуття, якщо слідувати “Критиці чистого розуму” І. Канта. Ми, таким чином, отримуємо уявлення про явища і обмірковуємо, осмислюємо його логічно. Таким чином, ключовою у науці стає доктрина логічного емпірицизму, що виражається у тому, щоб уніфікувати, математизувати науку.

⁹ У атомних одиницях, а.о.

¹⁰ Задача падіння частинки на притягуючий центр розглядається квантово-механічно у [53]. Див. також [54].

Таблиця 2. Серія Бальмера атома водню. Якщо n – головне квантове число [див. формулу (12)], тоді серія характеризується переходами з n -го рівня ($n > 2$) на рівень $n = 2$, які послідовно позначають грецькими буквами: $n = 3$ на $n = 2$ – H_α , $n = 4$ на $n = 2$ – H_β , $n = 5$ на $n = 2$ – H_γ , $n = 6$ на $n = 2$ – H_δ

Перехід	$3 \rightarrow 2$	$4 \rightarrow 2$	$5 \rightarrow 2$	$6 \rightarrow 2$	$7 \rightarrow 2$	$8 \rightarrow 2$	$9 \rightarrow 2$	$\infty \rightarrow 2$
Позначення	H_α	H_β	H_γ	H_δ	H_ϵ	H_ζ	H_η	Границя
Довжина хвилі (нм)	656,3	486,1	434,1	410,2	397,0	388,9	383,5	364,6
Колір	Червоний	Синій	Фіолетовий	Фіолетовий	Ультра-фіолетовий	Ультра-фіолетовий	Ультра-фіолетовий	Ультра-фіолетовий

Тоді стає зрозумілою відмова Ньютона від фізичних термінів і введення математизованих рівнянь та його перетворення всієї фізики у “Математичні начала натуральної філософії”.

З часом, ця доктрина превалювала у так званому “Віденському крузі”, де Г. Хан (Hans Hahn), М. Шлік (Moritz Schlick), Ф. Франк (Philip Frank) і Р. Карнап (Rudolph Carnap) намагалися показати, що вся наука може бути об’єднана ексклюзивно на основі математики і символічної логіки, та, у цьому сенсі, комп’ютеризована або “оцифрована”. Осторонь не залишилась і спектроскопія, основи якої було закладено Ньютоном після 1666 р., як науки про походження спектральних ліній. У ті роки це називалося містиккою, магією чисел або нумерологією – наукові школи були глибоко проникнуті піфагорійською ідеєю про гармонію світу. Якщо пам’ятаєте, Нептун було “відкрито кінчиком пера” американського астронома Персиваля Ловелла [61].

У 1885 р. Іоган Якоб Бальмер, який тоді викладав у жіночій школі у Базелі після захисту докторської дисертації по циклоїді, і який, судячи по спогадам Дж. Томсона (див. [10], с. 74), теж був великим любителем нумерології і переконаним послідовником піфагорійців, опублікував статтю у “Повідомленнях товариства природознавців у Базелі”, де стверджував наступне: “Мені здається, що водню ... як ніякій іншій речовині призначено відкрити нові шляхи до розуміння структури речовини та її властивостей. Тому кількісні співвідношення між довжинами хвиль перших чотирьох водневих спектральних ліній повинні особливо притягти увагу” [62]¹¹.

¹¹ Так, в статті “Значення рентгенівських променів для сучасного пізнання природи” [63], А. Зомерфельд писав: “Рука в руку з цим поворотом до арифметичного виник відомий потяг сучасної фізики до піфагорійської містики

Існує така історія відкриття Бальмера. До Бальмера Ангстрем [64] вивчав спектр водню, відкритого ним на Сонці, та спостерігав 1000 спектральних ліній (чотири лінії у видимому діапазоні: 6562,3, 4860,7, 4340,0, 4102,20 нм – див. табл. 2) з розділенням у одну десятимільйонну частку міліметра (згодом названу “ангстремом”, Å, на його честь):

Одного разу, у колі друзів, Бальмер заявив, що може знайти формулу для послідовності любих чотирьох чисел, і його друг Едуард ф. Хагенбах-Бішофф (Eduard v. Hagenbach-Bischoff) дав йому на спір довжини хвиль червоної, зеленої, синьої і фіолетової ліній спектра водню. Бальмер зауважив, що довжини можуть бути виражені через число $h = 3645,6 \cdot 10^{-7}$ см, а саме, як $9/5h$, $16/12h$, $25/21h$ і $36/32h$, або формально,

$$\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - 2^2}. \quad (6)$$

чисел. Як раз дослідники, що найбільш плідно працюють у теоретичній спектроскопії – Бальмер, Рідберг, Рітц, – були яскраво вираженими прихильниками містики чисел. Свідомо або несвідомо вони в основу своїх досліджень ставили умову, щоб закономірності для частот у спектрі були так гармонічні, так естетично прості, наскільки це сумісно з експериментальними даними; отримані результати виправдали їх вихідну точку зору. Керовані цілими квантовими числами спектральні серії фактично за змістом є узагальненнями стародавнього тризвучку ліри, з якої піфагорійці ще 2500 років тому виводили гармонію явищ у природі, а наші кванти дійсно нагадують про ту роль, яку, мабуть, відігравали цілі числа у піфагорійців, причому не в ролі деякого атрибута, а як сама суть фізичних явищ. Можливо, початок математичної фізики треба віднести саме до часу піфагорійців, які близько 600 років до н. е. у Південній Італії встановили цілочислені співвідношення між довжинами струн ліри при їх гармонічному бринінні, тобто вперше виразили фізичне явище математичними співвідношеннями. І коли сьогодні, у плутанині ліній спектра заліза ми наводимо порядок, то нами керує тверда віра у цілочисленість і гармонію явищ природи.”

Цікаво, що формула (6), яка отримала ім'я формули Бальмера, передрікає довжину хвилі п'ятої лінії ($m = 7$), рівну 397 нм. Більше того, у [65] Бальмер показав, що його формулу можна застосувати до всіх 12 відомих тоді водневих ліній.

Продовження історії з формулою Бальмера було пов'язано з іменами Рунге, Рідберга, Рітца та інших. У Повідомленнях Королівської Шведської академії 1890 року Рідберг заявив, що він теж використовував формулу (6) (Бальмера) задовго до її опублікування у 1885 р. самим Бальмером. Але не в цьому суть, а в тому, що Рітц [66] переписав формулу (6) у вигляді

$$\nu = R c \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right), \quad (7)$$

і сформулював фундаментальний, пізніше названий комбінаційним, принцип (принцип Рітца) [66]: “частоту будь-якої спектральної лінії деякого елемента можна виразити у вигляді різниці двох членів або спектральних термів.” Забігаючи вперед – у сенсі часового масштабу розвитку квантової механіки атома водню та його спектрів, цікаво відзначити, що, крім серії Бальмера, формула (7) включає серію Лаймана ($\tau_2 = 1$), Пашена (у інфрачервоній області $\tau_2 = 3$), Брекета ($\tau_2 = 4$), Пфундта ($\tau_2 = 5$). У той час – а це все ще був 1913 рік – виникла ситуація, коли відсутність експериментальних даних про спектри водню зовсім не ставила під питання невірність теоретичної формули (7).

Принцип Рітца неможливо було пояснити у рамках класичної фізики.

Всі труднощі моделі атома Резерфорда, що виникли з появою формули Бальмера і закономірностями, знайденими Рідбергом і Рітцем, зрозумів Бор, який писав: “Як тільки я побачив формулу Бальмера, для мене зразу все стало ясним” [67, 68]. Бор сформулював наступні постулати квантової теорії атома, при побудові якої він засновувався, по-перше, на моделі атома Резерфорда і, по-друге, на теорії Планка теплого випромінювання. Поверте, це була важка проблема, що стояла перед Бором. Отже, прийнявши, що атом водню складається з електрона, який обертається навколо ядра, заряд якого рівний і протилежний по знаку заряду електрона, а маса дуже велика порівняно з масою електрона, Бор запропонував:

Квантовий Постулат А: Атомна система, заснована на моделі Резерфорда, може існувати тільки

у певних стаціонарних станах (орбітах) з енергіями

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots \quad (8)$$

і може частково описуватися законами класичної механіки.

Постулат В: Випромінювання (або поглинання) електромагнітної енергії відбувається тільки завдяки переходам між стаціонарними орбітами таким чином, що частота ν випроміненого (або поглинутого) випромінювання дається формулою

$$\nu = \frac{|\varepsilon_f - \varepsilon_i|}{h}, \quad (9)$$

де h – стала Планка і ε_f та ε_i – величини енергій двох орбіт, що беруть участь у переході, відповідно. Іншими словами, енергія ε випроміненого або поглинутого фотона визначається законом Планка $\varepsilon = h\nu$.

Постулат С: Різні стаціонарні стани простої системи, що складається з електрона, який обертається навколо позитивно зарядженого ядра, визначаються умовою, згідно з якою відношення повної енергії, випущеної при утворенні конфігурації, до частоти обертання електрона є цілим кратним величини $1/2h$.

Постулат Д: “Перманентний” стан довільної атомної системи, тобто стан, в якому випущена енергія максимальна, визначається з умови, що момент імпульсу електрона відносно центра його орбіти може набувати лише дискретний набір значень, кратних “перекреслений” сталій Планка $\hbar = h/2\pi$.

Застосуємо ці постулати до атома Резерфорда. Бор розмірковував таким чином [67, 68]: по-перше, припустимо, що випромінювання енергії відсутнє. По-друге, обмежимося розглядом кругових орбіт електрона у моделі Резерфорда атома водню. Нехай електрон з зарядом $-e$ рухається навколо ядра з зарядом $+e$ по колу радіуса r зі сталою по модулю швидкістю v . Момент імпульсу електрона mvr , згідно з **Постулатом Д**, дорівнює

$$mvr = n\hbar, n = 1, 2, 3, \dots \quad (10)$$

По-третє, вище ми казали, що класична фізика не працює всередині атома. Так воно і є, але всупереч цьому давайте проте припустимо, що електрон

притягується до ядра кулонівськи, а його рух підкоряється закону Ньютона

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2}. \quad (11)$$

З (10) отримуємо

$$v = \frac{n\hbar}{mr} \quad (12)$$

і, об'єднуючи (11) і (12), отримуємо формулу для дозволених радіусів орбіт електрона:

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{km_e e^2}. \quad (13)$$

Повна енергія E електрона дорівнює сумі його кінетичної і потенціальної енергій, а саме,

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{ke^2}{r} = -\frac{ke^2}{2r}, \quad (14)$$

де при виведенні останньої формули ми використали (10). З (14) видно, що повна енергія від'ємна. Підставляючи (13) у (14), отримуємо дискретний набір дозволених енергій атома водню:

$$E_n = -\frac{ke^2}{2r_n} = -\frac{k^2 m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (15)$$

Отже, основний стан атома водню – це стан з найменшою енергією $E_1 = -13,61$ еВ, яка, по суті, є енергією іонізації атома водню. Очевидно, $r_1 = 5 \cdot 10^{-9}$ см – радіус орбіти основного стану. Вказаними вище постулатами не вичерпуються всі постулати моделі Бора. Немало в ній прихованих постулатів, повний список яких був запропонований Е. Уіттекером [69]:

- 1) атоми народжують спектральні лінії у будь-який момент часу;
- 2) єдиний електрон є агентом процесу;
- 3) атом Резерфорда дає задовільну основу для точних розрахунків довжин хвиль спектральних ліній;
- 4) атомний спектр – це квантове явище;
- 5) атом даного хімічного елемента може існувати у різних станах, які характеризуються деякими дискретними значеннями кутового моменту і також дискретними значеннями енергії (15);
- 6) у квантовій теорії, кутовий момент повинен бути кратним \hbar ;

7) два різні стани атома беруть участь у генерації спектральної лінії (9);

8) рівняння Планка–Ейнштейна $E = h\nu$, що зв'язує енергію з частотою випромінювання, виконується як для випускання, так і для поглинання.

До цього списку Уіттекер додає останній постулат, який, завдяки своїй епістемологічній значимості, повинен бути розглянутий окремо, а саме принцип, який говорить, що ми повинні відмовитися від усіх спроб візуалізації або класичного пояснення поведінки активного електрона при переході атома з одного стаціонарного стану у інший. Це зречення – точно нагадує те припущення, яке Бор запровадив, коли він спробував побудувати квантову модель – зауважимо, механічно стійку – атома, з одного боку, відомого своїм електромагнітним дискретним спектром, а з другого боку – в якому один електрон виконує роль агента процесу, без чіткого розуміння природи квантового процесу, що дійсно бере участь у електромагнітному випромінюванні. У цьому розумінні, знаменитий борівський *принцип відповідності* здійснює набагато більший гносеологічний зв'язок між спостережуваним електромагнітним спектром і механічним орбітальним рухом електрона, що припускається, ніж той загальний зв'язок, який існує між класичною фізикою і квантовою. Ми припускаємо, що третього вибору у Бора просто не було – або признати свою модель логічно суперечною, оскільки вона не є ані класичною, ані квантовою, або постулювати принцип відповідності¹². Незважаючи на свою таку недостатню послідовність, модель Бора розв'язала проблему динамічної нестабільності атома Резерфорда¹³. По суті, постулати Бора були у повному протиріччі з тим, що зазвичай слід було б очікувати з теорії Максвелла–Лоренца про заряди, що рухаються з прискоренням, і, таким чином, тільки підсилили кризу класичної фізики (з її узагальненням на речовину), яка і так була у повітрі, особливо після виходу двох блискучих робіт Планка і Ейнштейна, що пролили світло на “хмаринки” Лорда Кельвіна. Це було фактично 100 років тому (точніше, 101), коли у Phil. Mag. вийшла перша ча-

¹² Як жартома зауважив Брегг, в теорії Бора по понеділках, середах і п'ятницях треба застосовувати класичні закони, а по вівторках, четвергах і суботах – квантові.

¹³ Як жартували фізики у ті роки, атом Бора – це не атом бору, а атом водню.

стина статті Н. Бора “Про будову атомів і молекул”. Судячи по назві, вона претендувала на теорію всіх атомів, як з одним, так і з багатьма електронами. Проте, вона не змогла дати адекватний опис самого простого після водню атома гелію, не говорила про інтенсивність спектральних ліній. Уявлення про певні орбіти, по яких рухається електрон у атомі Бора, виявилось вельми умовним. Насправді рух електронів у атомі має мало спільного з рухом планет по орбітах [70].

Природно, тим паче не могло бути і мови про узагальнення моделі Бора на більш складні атоми з декількома електронами. Да, “якісна теорія Бора з успіхом пояснювала властивості навіть складних атомів”, як пише В. Паулі про Нільса Бора з нагоди його шістдесятиріччя [71] і продовжує “Незважаючи на всі ці успіхи, ставало все більш і більш ясним, що кількісне формулювання втіленої у принципі відповідності спроби побудови нової теорії, зокрема розрахунок імовірностей переходів і енергетичних рівнів атомів з більш ніж одним електроном, буде можливим лише у тому випадку, коли відмовитися від ідеї про наочне уявлення стаціонарних станів за допомогою класичної кінематики”. Очевидно, що узагальнення моделі Бора на складні атоми було пов’язано з проблемою заповнення електронних оболонок, тісно пов’язаної з теорією мультиплетної (дублетної, зокрема) структури [72]. У цей час з’явилася маловідома робота Е. Стонера [57], в ту пору студента Е. Резерфорда, і Р. Фаулера.

Нагадаємо, що у моделі атома Резерфорда–Бора використано тільки два квантових числа. Паулі виявив, що загальновідома до того часу ідея, що саме магнітний момент ядра атома відповідає за розщеплення енергетичних рівнів зовнішніх електронів, була неправильною. Він запропонував нову модель, яка привела його до відомого *принципу виключення*. Ця нова модель була заснована на новій схемі класифікації електронних рівнів, запропонованій у 1924 р. Е. Стонером [57] (див. також [58–60]), у якій електрон в атомі розподіляється по електронних оболонках, використовуючи три квантових числа (n, k_1, k_2) , де перші два відповідають квантовим числам Бора, а третє, так зване “внутрішнє” квантове число k_2 . “І ось тоді, – пише Паулі [72], – на основі моїх попередніх результатів з класифікації спектральних термів у сильному магнітному полі для мене стало ясним за-

гальне формулювання принципу заборони” (див. також [73], с. 43).

Підсумовуючи описану вище палітру відкриттів про будову атома, пафосно можна було б сказати, що, таким чином, “квантова теорія пролила світло на найбільшу проблему хімії на Періодичну систему елементів” [73]. Більше того, саме так, у процесі обговорення питання про те, що собою являє Атом, квантова теорія виникла. Попереду очікувалися підходи, пов’язані з іменами Л. де Бройля, Е. Шредингера, В. Гейзенберга, М. Борна, П.А.М. Дірака, що вели до тієї самої мети – на більш строгій, не суперечливій основі хвильової або матричної квантової механіки – опису будови і властивостей багатоелектронних атомів.

Перед тим, як перейти до другої теми огляду, підведемо деякий проміжковий підсумок. Ми бачимо, що внутрішньоатомні властивості атома визначаються характеристиками стану електрона. Аналогічні властивості різноманітних систем визначаються відповідними характеристиками: у багатоелектронних атомних системах – станами всіх електронів, у кластерних, молекулярних, нанорозмірних та твердотільних системах – станами ядер і електронів, у ядерних системах – станами нуклонів. Такими характеристиками частинок, в першу чергу, виступають їх хвильові функції. Також одними з важливих характеристик систем є відповідні густини частинок – електронів, ядер, нуклонів.

Дослідження з атомами становлять основу для широких структурних досліджень різноманітних квантових систем – молекул, кластерів, твердих тіл та їх поверхні. Вкрай важливим є вивчення процесів зіткнень цих систем з частинками – фотонами, електронами, позитронами, атомами та їх іонами, молекулами та взаємодія з зовнішніми полями. Розвинуті в атомній фізиці методи можуть бути застосовані у різних областях сучасної фізики – фізики твердого тіла, фізики рідин, ядерній фізиці.

Атомні системи з однією напівзаповненою підоболонкою описують у спіно-поляризованому наближенні, тобто з врахуванням спінової поляризації електронних підоболонки. Відповідно до правила Хунда основний стан таких систем має максимальний спіно, який визначається електронами напівзаповненої підоболонки. Вся електронна оболонка атома розбивається на дві заповнені спіно-

ві підоболонки. Для знаходження повної і спінових електронних густин та потенціалів розсіювання нами використовується наближення локальної спінової густини (ЛСГ, LSD) теорії функціонала густини (ТФГ, DFT).

Обмінна взаємодія налітаючого електрона з фіксованим напрямком спіну зі спін-поляризованим атомом можлива лише з електронами відповідної спінової підоболонки. Отже, розсіювання електронів на таких атомах може бути розглянуто у випадках, коли напрямки спінів налітаючого електрона та атома збігаються – розсіювання з паралельними спінами та коли ці спіни мають протилежні напрямки – розсіювання з антипаралельними спінами.

Від спіну системи залежить також поляризаційна взаємодія налітаючого електрона з атомом. У внутрішній області атома поляризаційна взаємодія визначається кореляційною взаємодією налітаючого електрона з електронами мішені. Ця взаємодія у ТФГ описується кореляційним функціоналом, який у наближенні ЛСГ для неоднорідного спін-поляризованого електронного газу визначається густиною кореляційної енергії.

1.3. Теорія функціонала густини: Прелюдія

2014 р. не обійшов на ювілейні дати і другу тему нашого огляду – теорію функціонала густини: а саме, півстолітній ювілей [74, 75] теореми Хоенберга–Кона [76] і 30-річний роботи Рунге і Гроса, яка заклала фундамент часозалежної ТФГ, ЧЗ–ТФГ [77].

Теорема Хоенберга–Кона [76, 78–82]¹⁴ знаходиться у самому серці ТФГ, або більш точно, версії ТФГ Хоенберга–Кона–Шема, ХКШ–ТФГ. За минулі півстоліття було опубліковано велику кількість книг [84–87, 91–120, 863]¹⁵ і незліченну кількість статей і оглядів (див., наприклад, [121–158]¹⁶). Велику кількість конференцій з ТФГ було проведено у всьому світі¹⁷ – для прикладу наведемо тільки деякі: Париж (1995 р.), Відень

¹⁴ Безпосереднє узагальнення теореми Хоенберга–Кона для вільної енергії на скінченні температури впливає з доведення Мерміна [83].

¹⁵ Книга [87] була реферована у роботах [88–90].

¹⁶ Вичерпний набір статей з ТФГ та по близьких темах, датований 1989 р., було представлено у [87].

¹⁷ Цитується по [159].

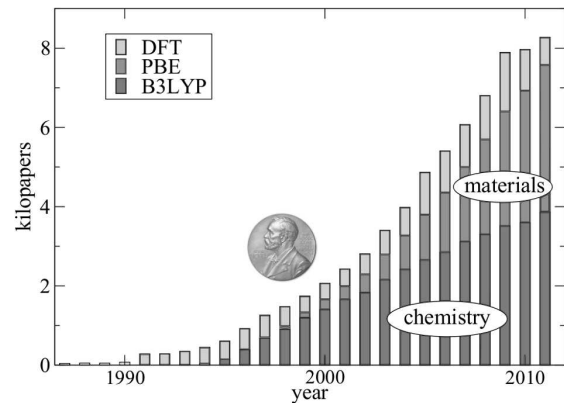


Рис. 3. Кількість статей (у тисячах), що відповідають пошуку найменування “DFT” на Web of Knowledge (сірий) для різних та найбільш популярних ТФГ потенціалів: B3LYP цитований (синій) і PBE цитований (зелений, зверху над синім). Рисунок адаптовано з роботи [152]

(1997 р.), Рим (1999 р.), Мадрид (2001 р.), Брюссель (2003 р.), Женева (2005 р.), Амстердам (2007 р.), Ліон (2009 р.), Афіни (2011 р.).

За ці півстоліття теорія функціонала густини стала самим популярним та корисним обчислювальним підходом для дослідження багатоелектронних систем, які знаходяться у основному стані, а також для широкого ряду наноматеріалів, розрахунки яких вважалися неправдоподібними декілька десятиліть тому. Таке зростання популярності можна було б віднести до простоти її обчислювальних методів і явної прозорості фізичних концепцій, що лежать у її основі. Більше того, причина її популярності, яку можна побачити з рис. 3, впливає з балансу між розумною і корисною точністю (наприклад, у довжинах зв'язків, коливних мод, пружних констант, які розраховують з похибками менше декількох процентів, і, таким чином, вважаються достатньо точними для багатьох застосувань у фізиці твердого тіла, хімії, матеріалознавстві, біології, геології, та у інших областях), швидкість та низька розрахункова вартість, і обчислювальна ефективність. ХКШ–ТФГ – це [76, 78, 79, 85, 108] багаточастинковий метод для розрахунків електронної структури атомів, молекул, твердих тіл і поверхонь¹⁸, що найбільш широко використовується.

¹⁸ Фактично нещодавно було розроблено ТФГ код Conquest, заснований на лінійному скейлінгу [160, 161], який дозволяє проводити ТФГ розрахунки мільйонів атомів.

Однак, аналізуючи arXiv.org, можна побачити спад кількості публікацій по ТФГ за останні роки, який на диво контрастує з рис. 3 даного огляду і рис. 1.1 з книги [87], і може бути пояснений незадовільним застосуванням ХКШ–ТФГ: зокрема, при описі щільності між високозайнятою орбітальною (НОМО) та найнижчою незайнятою (ЛУМО); багаточастинкових (екситонних) ефектів; систем з незаповненими оболонками і т. ін. Відзначимо, що хоча парадигматичного зсуву немає, але зміна парадигми, спричинена навіть найбільш суттєвими недоліками ХКШ–ТФГ, серед яких фундаментальна – це нездатність описати ван-дер-ваальсівські взаємодії, повинна була бути, на наш погляд. В цьому і є основна ідея даного огляду – на фоні успішного застосування ТФГ в атомній фізиці показати, що концептуальні основи ХКШ–ТФГ або повинні отримати подальший розвиток, або повинні бути переглянуті.

У 1998 р. В. Кона було нагороджено Нобелівською премією з хімії за “його розвиток теорії функціонала густини”¹⁹. Така прагматична точка зору на проблему багатоелектронних систем має свої корені. Так, ще у 1808 р. – близько двохсот років тому – Л.-Ж. Гей-Люссак сказав: “Я, принаймні, хочу сповістити про нові властивості газів, ефекти яких демонструють регулярність. Ці речовини з’єднуються одна з одною у достатньо простих пропорціях, і об’єм стиснення, що вони зазнають в результаті такої комбінації, також регулярний. Я сподіваюсь навести доведення того факту, яке було висунуто вельми поважними хіміками, що ми, можливо, не так далекі від тієї епохи, коли ми будемо мати можливість розрахувати більшість хімічних явищ.” В якійсь мірі це екстраординарне пророцтво перетинається з обговорюваною вище темою “оцифрування науки” і хімії, зокрема. Нам здається, що у цьому контексті потрібно розглянути Нобелівську премію з хімії 2013 р., присуджену Мартіну Карплусу (Martin Karplus), Майклу Левітту (Michael Levitt) та Аріє Варшелю (Arieh Warshel) – “за розроблення мультимасштабних моделей складних хімічних систем” (див., наприклад,²⁰).

¹⁹ http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/; див. також [80].

²⁰ В.Є. Кузьмін, Комп’ютер – ваш Вергілій у світі атомів, Вісн. НАН України № 2, 22–31 (2014).

Існує, однак, інший бік у такій точці зору. Справа у тому, що квантово-механічна розв’язуваність N -електронних систем вичерпується атомом водню ($N = 1$) [162] і атомом гелію ($N = 2$) [163] (див. також [164, 165]). Ось чому з розвитком наук про матеріали, високомолекулярну хімію, молекулярну біологію і багатьох областей фізики конденсованого стану, постало вкрай нагальне питання, що робити з квантовою механікою багаточастинкових систем з тисячами електронів і сотнями ядер. Їх основна трудність полягає у тому, що точне вирішення такої проблеми шляхом розв’язку рівняння Шредингера, чисельного, варіаційного або пертурбативного, на сьогоднішній день лежить поза можливостями надсуперкомп’ютерів. З цієї причини різноманітні альтернативні шляхи, що дозволяють “доторкнутися” до квантової проблеми багатьох тіл, вельми енергійно розроблялися останніми роками і у квантовій хімії, і у теорії конденсованого стану. В результаті, світло побачила ТФГ як життєва опція для розв’язання цієї проблеми [87, 91, 93, 108].

Теорія функціонала густини сягає корінням у підхід, який Томас і Фермі розробили незабаром після народження квантової механіки [166, 167]. Модель атома Томаса–Фермі може розглядатися як напівкласичний підхід, де енергія системи постулюється як функціонал від одночастинкової густини [168, 169] (див. також [170] у ролі нещодавнього історичного огляду). Впродовж подальших десятиріч модель Томаса–Фермі була модифікована низкою авторів, які її узагальнили шляхом включення додаткових членів, що впливали з градієнтного розкладу енергії та залежали від густини [171–177]. Всі ці підходи мали за мету представити повну енергію багаточастинкової системи як функціонал від одночастинкової густини, хоча і тішили око з практичного боку, тим не менш потребували більш строгого обґрунтування [187].

З іншого боку, в ці роки виник ще один підхід, заснований на редукованій матриці густини другого порядку, який було строго обґрунтовано, але його практичне застосування зіпсовалося з неперборними труднощами – а саме, внаслідок так званої проблеми N -представимості [185–187, 87]. Фактично, саме тут, ми вважаємо, проходить та межа, де ТФГ з’явилася, принаймні, концептуально, у її теперішньому контексті.

У 1964 р. Хоенберг і Кон [76] запропонували теорему, яка стверджувала, що точна енергія основного стану є функціоналом (просто кажучи, функція від функції) від точної одночастинкової густини основного стану. Формально, ця теорема виправдовує ранішні підходи, що узагальнюють модель Томаса–Фермі. Але вона, на жаль, не дає рецепта, як побудувати цей функціонал, тобто, строго кажучи, це теорема існування енергетичного функціонала густини. Це пояснює, чому так багато зусиль було витрачено на проблему отримання наближених функціоналів для опису властивостей багаточастинкових систем у основному стані. Поза сумнівом, теорема Хоенберга–Кона стимулювала велику активність у ТФГ. Фактично, більша частина розвинутих підходів у цій області заснована на її принципах і, як наслідок, застосуванні великого числа наближених функціоналів (наприклад, так звані сходи Іакова: див. Підрозділ 2.5.3), ТФГ стала основним інструментом сучасної квантової теорії атомів і молекул [104, 178, 179].

Однак, як було показано декілька десятиріч тому Лібом [121] та, нещодавно, низкою авторів [98, 140, 180, 181, 183, 227, 229], внаслідок її тонкощів, ця теорія все ще не може вважатися повністю завершеною. Так, наприклад, при розгляді систем багатьох частинок на основі редукованої матриці густини другого порядку (2-РМГ), що строго узгоджується з принципами квантової механіки, виникає проблема N -представимості для 2-РМГ [87, 185–187]. Питання у тому, чому у ТФГ не виникає аналогічна проблема N -представимості, як у теорії РМГ, хоча концептуально ТФГ вийшла з РМГ, підняте спершу Льовдніном [187], викликало збентеження і піддалося постійному обговоренню останніми роками [87, 187–193].

Релевантність цього питання для ТФГ полягає в тому, що внаслідок наближеного характеру всіх функціоналів, що ґрунтуються на теоремі Хоенберга–Кона, вони є “функціонально не- N -представимими”. Просто кажучи, всі наближені підходи, в основі яких лежить теорема Хоенберга–Кона, не знаходяться у взаємоднозначній відповідності як з рівнянням Шредінгера, так і з варіаційним принципом, який з нього випливає [190, 193]. Таким чином, примара проблеми N -представимості 2-РМГ назад “заповзає” у ТФГ. На жаль, суті цієї проблеми ніколи не було належним чином оцінено до останнього часу [799].

Впродовж довгого часу помилково припускалося, що ця 2-РМГ N -представимість може перейти, у ТФГ контексті, в умови N -представимості одночастинкової густини [193]. Оскільки остання задача розв’язується тривіально [815, 817], тому було зроблено висновок, що N -представимість не є проблемою для ХКШ–ТФГ. Насправді, як детально обговорювалося у [193], далеко не так просто все було. Таким чином, відсутність функціональної N -представимості, яка мала місце у всіх цих наближених версіях, приносить дуже серйозний дефект та призводить до помилкових результатів.

У даному огляді ми також обговоримо низку припущень, які висловлено при доведенні теореми Хоенберга–Кона, та їх наслідки на першу теорему Хоенберга–Кона в скінченному підпросторі гільбертова простору. Причина цього обговорення полягає в тому, що оскільки ХКШ–ТФГ реалізується у термінах рівнянь Кона–Шема, які у більшості практичних застосувань розв’язуються у скінченних базисних множинах, тому і розгляд ХКШ–ТФГ також природно повинен проводитися у скінченному підпросторі гільбертова простору. В зв’язку з цим виникла проблема про можливе узагальнення першої теореми Хоенберга–Кона на скінченні простори. Ми будемо обговорювати це питання і покажемо, що якщо деякі, доволі сильні умови не накладено в цьому випадку, то взаємоднозначна відповідність між густинами і зовнішніми потенціалами порушується.

Але, в додаток до відсутності строгості з умовами N -представимості і до труднощів в узагальненні першої теореми Хоенберга–Кона на скінченні підпростори, все ще існують інші проблеми, від яких ТФГ якось відчуває себе некомфортно. Серед них, насамперед – це проблема, як належним чином включити симетрію (тобто властивості всіх операторів, комутуючих з гамільтоніаном даної системи). Ясно, що серед всіх операцій симетрії ми маємо ті, які описують спін. Відзначимо, що з недавніх пір спостерігається, що ТФГ не в змозі надати узгоджений і якісно адекватний опис систем з відкритою (незамкненою) оболонкою – всі наявні наближені функціонали демонструють систематичні помилки у передріканні (неточному) енергетичних, геометричних та інших молекулярних властивостей [194–202]. Незважаючи на низку зусиль в отриманні точних результатів з спектроскопічних властивостей, залежних від спінової густини

ни, ця проблема так і залишається відкритою у дослідженнях з ТФГ.

Ясно, що вказані симетрійні труднощі беруть початок від нерозв'язаних фундаментальних проблем ТФГ та пов'язані з дробними зарядами і дробними спінами.

Всі ці основні нерозв'язані проблеми у ХКШ–ТФГ вказують на необхідність ревізії її фундаментальних концепцій. Ось чому ключова ідея даного огляду – це дати глибокий аналіз концептуальних основ ХКШ–ТФГ з тим, щоб запропонувати “теорії функціонала густини, які дають більш краще фізико-хімічне розуміння електронної будови речовини.”

Насправді, після півстоліття інтенсивних зусиль з розвитку ТФГ та у світлі її безумовних успіхів у розрахунках багатьох властивостей, можна вважати, що ТФГ досягла своєї зрілої стадії. Проте, ТФГ все ще залишається, у певному розумінні, незавершеною або, як бажаєте, все ще нестрого доведеною теорією (нагадаємо, наприклад, назву Частина 8 роботи [152]: “Вступ: Перші принципи або беспринципне?” і критику Бартлетом та ін. у статті [203]: “Неемпірична ТФГ: Отримання правильної відповіді по правильній причині”). Це одна з ключових тем даного огляду – фактично дежавю: повернення до старої проблеми N -представимості [185].

Отже, обрисувачи тіньові, часто-густо замовчувані проблеми ХКШ–ТФГ, ми бачимо, що ТФГ є незавершеною, наближеною теорією. У цьому сенсі, наслідуюмо М. Леві, який на 15-й міжнародній конференції з квантових систем у хімії і фізиці (Кембріджський університет, Англія, 2010 р.) увів термін НФГ “Наближення функціонала густини”, який, здається, адекватно відображає теперішню ситуацію з сучасною теорією функціонала густини.

2. Стаціонарна теорія функціонала густини

2.1. Початок: Варіаційний принцип і проблема N -представимості редукованих матриць густини 2-го порядку

Розглянемо стійку кулонівську атомну систему \mathcal{A} , що складається з таких двох підсистем.

– Електронна: N електронів з масами m_e і зарядами $-e$, положення яких у спин-конфігураційному просторі задаються радіус-векторами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N \forall \mathbf{r}_i \in \mathbb{R}^3, i = 1, 2, \dots, N$ і спінами $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$,

де кожен $\sigma_i, i = 1, 2, \dots, N$ набуває значення з $\mathbb{Z}_2 = \{\pm 1/2\}$, дискретного двовимірного спінового простору.

– Ядерна: тривіальна і складається з одного ядра з ядерним зарядом Z , знаходиться у $\mathbf{R} \in \mathbb{R}^3$.

Її оператор Гамільтона (в а. о.: $m_e = \hbar = e = 1$) має вигляд

$$\hat{H}_{e,v}^N = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{en} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{1=i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i), \quad (16)$$

де \hat{T}_e – оператор кінетичної енергії, \hat{U}_{ee} – оператор електрон-електронної кулонівської енергії, і так званий “зовнішній”, електрон-ядерний потенціал \hat{V}_{en} , що визначається таким чином:

$$\hat{v}(\mathbf{r}_i) = \frac{Z}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}. \quad (17)$$

$\hat{H}_{e,v}^N$ заданий на класі \mathcal{L}_N “допустимих” N -електронних хвильових функцій $\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N)$, що задовольняють такі умови [267]:

(Fi) нормування:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} \int d^3 \mathbf{r}_1 \dots \times \int d^3 \mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1; \dots; \mathbf{r}_N, \sigma_N)|^2 < \infty, \quad (18)$$

яка означає, що $\mathcal{L}_N \subset \mathcal{L}_\sigma^2(\mathbb{R}^{3N} \otimes \mathbb{Z}_2^N)$, Гільбертовий простір антисиметричних квадратично-інтегрованих N -електронних хвильових функцій. Отже, припускається, що довільна $\Psi \in \mathcal{L}_N$ нормована на одиницю: $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$;

(Fii) обмежена знизу значенням $\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle > -\infty$: фактично, (Fii) впливає з означення Левдіна [204, 205]: “Система електронів і атомних ядер утворює молекулу (або атом), якщо кулонівський гамільтоніан H' з виключеним центром мас кінцеву енергію основного стану E_o ” (див. також [264–266] і наведені там посилання). Якщо \hat{U}_{ee} і \hat{V}_{en} – обидва кулонівського типу, (Fii) еквівалентна умові

$$T_e[\Psi] = \langle \Psi | T_e | \Psi \rangle < \infty, \quad (19)$$

яка означає, що $\Psi \in \mathcal{L}_N$ є диференційованою функцією всіх просторових координат, разом з кожною компонентою $\nabla_{\mathbf{r}_i} \Psi \in \mathcal{L}_N$.

Оскільки гамільтоніан (16) містить, як найбільш, тільки двочастинкові оператори, його можна представити у вигляді

$$\begin{aligned} \hat{H}_{e,v}^N &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{K}_2^N(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \equiv \\ &\equiv \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{N-1} (\hat{h}(\mathbf{r}_i) + \hat{h}(\mathbf{r}_j)) + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (20)$$

де $\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \hat{v}(\mathbf{r})$.

Можна довести [87, 268], що умови **(Fi)** і **(Fii)** повністю визначають простір \mathcal{L}_N “допустимих” N -електронних хвильових функцій і гарантують, що енергетичний функціонал

$$E[\Psi] \equiv \langle \Psi | \hat{H}_{e,v}^N | \Psi \rangle \quad (21)$$

таким чином є визначеним. Його найнижча енергія, інфімум, дорівнює електронній енергії основного стану E_o , як найнижчій власній енергії N -частинкового рівняння Шредингера:

$$\hat{H}_{e,v}^N \Psi_o = E_o(v) \Psi_o, \quad (22)$$

яка досягається на N -електронній хвильовій функції основного стану Ψ_o , тобто,

$$E_o(v) \equiv \inf_{\Psi \in \mathcal{L}_N} \{E[\Psi]\} = E[\Psi]_{|\Psi=\Psi_o \in \mathcal{L}_N}. \quad (23)$$

З іншого боку, з рівняння (20), енергетичний функціонал (21) можна представити через так звану редуційовану матрицю густини 2-го порядку (або 2-матрицю), яка визначається так

$$\begin{aligned} D_{\Psi}^2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \int d^4 x_3 \dots \times \\ &\times \int d^4 x_N \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x'_1, x'_2, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (24)$$

Використовуючи її та редуційований двочастинковий гамільтоніан $\hat{K}_2^N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ формули (20), приходимо до точної відповідності

$$\begin{aligned} E[\Psi] &= \mathcal{E}[D_{\Psi}^2] \equiv \text{Tr}_2[\hat{K}_2^N D_{\Psi}^2] = \int d^4 x_1 \int d^4 x_2 \times \\ &\times \hat{K}_2^N(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) D_{\Psi}^2(x_1, x_2; x'_1, x'_2)|_{x'_1=x_1, x'_2=x_2}, \end{aligned} \quad (25)$$

де $x \equiv (\mathbf{r}, \sigma)$.

Тоді, варіаційна задача (23), де було введено енергетичний функціонал в (25), може бути представлена таким чином:

$$E_0(v) = \inf_{\substack{\Psi \in \mathcal{L}_N \\ D_{\Psi}^2 \in \mathcal{P}_N^2[\Psi]}} \left\{ \text{Tr}[\hat{K}_2^N D_{\Psi}^2] \right\}, \quad (26)$$

де

$$\mathcal{P}_N^2[\Psi] = \{D_{\Psi}^2 | \hat{L}_2^N |\Psi\rangle \langle \Psi|, \Psi \in \mathcal{L}_N\} \quad (27)$$

– множина нормованих 2-матриць, отриманих з хвильових функцій. Але, для того, щоб уникнути посилянь на N -частинкові хвильові функції, розглянемо таку варіаційну проблему:

$$\begin{aligned} E_0(v) &= \inf_{D^2 \in \mathcal{P}_N^2} \left\{ \text{Tr}[\hat{K}_2^N D^2] \right\}, \quad (28) \\ &= \{D^2 | \text{умови } N\text{-представимості}\} \end{aligned}$$

де \mathcal{P}_N^2 є підобластю всіх 2-матриць, прообрази яких у \mathcal{L}_N при відображенні (24). Відзначимо, що оскільки оператор $\hat{K}_2^N(r_1, r_2)$ явно визначено у (20), функціональна еквівалентність (тобто функціональна взаємо-однозначна відповідність)

$$\text{Tr}_2[\hat{K}_2^N D^2] \iff \text{Tr}_2[\hat{K}_2^N D_{\Psi}^2] \quad (29)$$

може виконуватися на всіх кроках варіації, де взаємо-однозначна відповідність між D^2 і D_{Ψ}^2 , як і між їх відповідними варіаціями δD^2 і δD_{Ψ}^2 . Функціональна N -представимість задається в явному вигляді як

$$E[\Psi] \iff \mathcal{E}[D^2] \equiv \text{Tr}_2[\hat{K}_2^N D^2], \quad (30)$$

$$D^2 \in \mathcal{P}_N^2 \equiv \{D^2 | D^2 \longleftarrow \Psi \in \mathcal{L}_N\}.$$

Іншими словами, функціональна еквівалентність формули (14) має місце, якщо вимагати, щоб D^2 була N -представимою і, таким чином, означає, що треба визначити необхідні та достатні умови для характеристики \mathcal{P}_N^2 як множини N -представимих 2-матриць. Але, ця проблема все ще не повністю розв'язана. Якщо не достатньо таких умов накладено для відповідної характеристики \mathcal{P}_N^2 , то мінімум рівняння (28) не досягається при E_o , але деяка інша енергія $E'_o < E_o$ (див., наприклад, [185] з приводу дискусії роботи Боппа на с. 669). Отже, обмеження по верхній оцінці у квантовомеханічному варіаційному принципі більше непридатне, що призводить до “варіаційних” енергій, що лежать нижче точної [269].

Дійсно, ще на зорі теорії 2-матриць було емпірично показано, що мінімізація виразу для енергії без накладання умов на 2-матриці приводить до енергій нижче точного значення енергії основного стану [270, 271]. Це було сформульовано Коулменом як 2-матрична проблема N -представимості [185]. Точні, хоча і формальні, умови N -представимості були вже відомі [272]: D^2 є N -представимою тоді і тільки тоді, коли для кожного N -частинкового гамільтоніана \widehat{H}^N така нерівність задовольняється:

$$E_0[\widehat{H}^N] \leq Tr[\widehat{K}_2^N D^2]. \quad (31)$$

Якщо задана D^2 не задовольняє нерівність (31), то вона не N -представима. І навпаки, якщо D^2 не є N -представимою, то існує принаймні один такий гамільтоніан \widehat{H}^N , який порушує нерівність (31) [273].

2.2. Формалізм Хоенберга–Кона

Основний постулат багатоелектронної ТФГ [76, 78, 85, 87, 91, 93, 108, 863] припускає, по-перше, існування так званого функціонала

$$\mathcal{E}[\rho(x)] = \begin{cases} \mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] & \text{спін-обмежений} \\ & \text{функціонал,} \\ \mathcal{E}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] & \text{спін-поляризований} \\ & \text{функціонал,} \end{cases} \quad (32)$$

що має значення енергії і який залежить, деяким функціональним чином, від одноелектронної густини $\rho(\mathbf{r})$,

$$\rho_{\Psi}(\mathbf{r}) := N \sum_{s_1, \dots, s_N} \int d^3 \mathbf{r}_2 \dots \times \\ \times \int d^3 \mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, s_1; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)|^2, \Psi \in \mathcal{L}_N, \quad (33)$$

або від її обох спінових компонент, $\rho_{\Psi\uparrow}(\mathbf{r})$ и $\rho_{\Psi\downarrow}(\mathbf{r})$,

$$\rho_{\Psi s}(\mathbf{r}) := \rho_{\Psi}(\mathbf{r}, s) = N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3 \mathbf{r}_2 \dots \times \\ \times \int d^3 \mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)|^2, s = \uparrow, \downarrow. \quad (34)$$

Останні рівняння разом дають $\rho_{\Psi}(\mathbf{r}) = \rho_{\Psi\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\Psi\downarrow}(\mathbf{r})$. Кожна $\rho_{\Psi s}(\mathbf{r})$ нормована на N_s таким чином, що $N_{\uparrow} + N_{\downarrow} = N$.

Друге припущення полягає в такому: (i) інфімум $\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]$ існує і (ii)

$$E_o \equiv \inf_{\Psi \in \mathcal{L}_N} \{E[\Psi]\} = E[\Psi]_{\Psi=\Psi_o} = \inf_{\rho \in \mathcal{P}_N} \{\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]\} =$$

$$= \mathcal{E}[\rho_{\Psi}(\mathbf{r})]_{\Psi=\Psi_o}, \quad (35)$$

де \mathcal{P}_N – клас одноелектронних густин, що визначені як функції $\rho(\mathbf{r}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}_+^1$ (\mathbb{R}_+^1 позначає невід’ємну напіввісь \mathbb{R}^1) і асоційованих з даною кулонівською системою N електронів і які задовольняють такі умови:

(Di) $\rho(\mathbf{r})$ невід’ємна всюди у \mathbb{R}^3 ;

(Dii) $\rho(\mathbf{r})$ нормована на повне число N електронів,

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N. \quad (36)$$

Вираз (36) попросту означає, що квадратний корінь з $\rho(\mathbf{r})$ є квадратично-інтегрованою функцією, тобто $[\rho(\mathbf{r})]^{1/2} \in L^2(\mathbb{R}^3)$;

(Diii) $\rho(\mathbf{r})$ – неперервно диференційована функція від \mathbf{r} майже всюди у \mathbb{R}^3 . Це так звана властивість “хорошої поведінки” густин.

Кажучи формально, даний постулат виглядає достатньо строгим. Тим не менш, як загальноприйнятно вважати, він гарантується теоремою Хоенберга–Кона (X–K) [76] (з приводу розвитку цієї теореми див. [212, 213, 361, 385–389]).

Рівняння (32) припускає існування “ \mathbf{F} (функціонального) відображення”

$$\mathbf{F} : E[\Psi] \mapsto \mathcal{E}[\rho_{\Psi}(\mathbf{r})], \quad (37)$$

що неявно припускає існування “ \mathbf{V} -відображення (змінних)”

$$\begin{aligned} \mathbf{V} : \Psi &\rightarrow \rho_{\Psi}(\mathbf{r}) \\ \mathbf{V}^{-1} : \rho_{\Psi}(\mathbf{r}) &\rightarrow \Psi. \end{aligned} \quad (38)$$

Очевидно, відображення (С36) має зміст якщо, по-перше, множини “змінних” на його лівому і правому боках визначені. По-друге, символ \rightarrow зовсім не означає, що це відображення є взаємоднозначним. Суб-відображення у верхньому рядку (С36), а саме, $\mathbf{V} : \Psi \rightarrow \rho_{\Psi}(\mathbf{r})$, дається редуційним відображенням, (33) або (34), тобто, $\rho_{\Psi}(\mathbf{r}) = \mathbf{V}(\Psi)$ і $\mathcal{P}_N \equiv \mathbf{V}\mathcal{L}_N$. Крім того, редуційне відображення має ще одну рису – так звана N -представимість: будь-яка одноелектронна густина, отримана за допомогою \mathbf{V} має свій власний образ у \mathcal{L}_N . Взагалі, обернене відображення \mathbf{V}^{-1} є багатозначним, тобто, дана одноелектронна густина

має багато прообразів у \mathcal{L}_N . Це можна тривіально показати таким чином. Розглянемо стабільну двоелектронну систему, основний стан якої характеризується, відповідно, хвильовою функцією і одноелектронною густиною: $\Psi_o(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)[\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)]$ і $\rho_o(\mathbf{r})$. Двоелектронний детермінант Слетера $\sqrt{\rho_o(\mathbf{r}_1)\rho_o(\mathbf{r}_2)[\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)]}/2$ має ту саму одноелектронну густину $\rho_o(\mathbf{r})$, що і потрібно було доказати (QED). Але теорема Хоенберга–Кона [76] (див. також [212, 213]) стверджує, що існує взаємо-однозначна відповідність між хвильовими функціями основних станів і густинами основних станів.

Отже, зробимо підсумок. Чи може енергія основного стану, яка визначається як екстремум варіаційного функціонала $E[\Psi]$ у формулі (21), бути представлена як функціонал від одночастинкової густини? Стверджувальна відповідь на це питання була дана Хоенбергом і Коном у 1964 р. [76]. На с. В864 статті [76], Хоенберг і Кон заявляють, що вони “... розвили точний формальний варіаційний принцип для енергії основного стану, в якому густина” $\rho(\mathbf{r})$ (в загальноприйнятих позначеннях) “є змінною функцією. В цьому принципі бере участь універсальний функціонал” $F[\rho(\mathbf{r})]$, “який застосовується до всіх електронних систем у їх основному стані, незважаючи на те, як виглядає зовнішній потенціал”.

2.3. Оригінальна теорема Хоенберга–Кона

Слідуючи за Хоенбергом і Коном [76], розглянемо “набір з довільного числа електронів, що знаходяться у великому ящику і рухаються під впливом зовнішнього потенціалу $v(\mathbf{r})$ і взаємного кулонівського відштовхування”. Гамільтоніан \hat{H}_e^N даної N -електронної системи дається рівнянням (16), де \hat{V}_{en} – міжелектронний оператор Кулона, $\hat{v}(\mathbf{r}_i)$ у (17) це загальний зовнішній потенціал. Далі (с. В865 в [76]), Хоенберг і Кон [76] припускають, що \hat{H}_e^N має принаймні один зв’язаний (основний) стан з хвильовою функцією $\Psi_o(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \in \mathcal{L}_N$ (спіни пропущені для простоти), який невироджений. Згідно з (33), визначимо відповідну одноелектронну густину основного стану

$$\rho_o(\mathbf{r}) \equiv N \int \prod_{i=2}^N d^3\mathbf{r}_i |\Psi_o(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2, \quad (39)$$

“яка, очевидно, є функціоналом від $\hat{v}(\mathbf{r})$ ” (с. В865, [76]), тобто, існують такі відображення:

$$v(\mathbf{r}) \Rightarrow \Psi_o(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Rightarrow \rho_o(\mathbf{r}). \quad (40)$$

Твердження 1 (теорема Хоенберга–Кона [76]): “ $\hat{v}(\mathbf{r})$ є єдиним функціоналом” від $\rho(\mathbf{r})$, “з точністю до тривіальної аддитивної сталості”.

Доведення (с. В865, [76]): “Доведення методом від противного *reductio ad absurdum*”.

Розглянемо систему N електронів, що взаємодіють з позитивно-зарядженим фоном за допомогою “зовнішнього” потенціала:

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i). \quad (41)$$

Багатоелектронний гамільтоніан такої системи має вигляд (тут ми акцентуємо його v -залежність, але не N -залежність, як у рівнянні (16)):

$$\hat{H}_v = \hat{H}_o + \hat{V}, \quad (42)$$

де \hat{H}_o визначається таким чином:

$$\hat{H}_o = -\frac{1}{2} \sum \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (43)$$

Припускаємо, що одночастинковий зовнішній потенціал такий, що існує хвильова функція Ψ_o^v основного стану. Одноелектронна густина $\rho_o^v(\mathbf{r})$, що асоціюється з Ψ_o^v задається виразом

$$\rho_o^v(\mathbf{r}_1) = N \int d^3\mathbf{r}_2 \dots \int d^3\mathbf{r}_N |\Psi_o^v(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2. \quad (44)$$

Також *припускається* існування двох “зовнішніх” потенціалів $\hat{v}(\mathbf{r})$ і $\hat{v}'(\mathbf{r})$ таких, що

$$\hat{v}(\mathbf{r}) \neq \hat{v}'(\mathbf{r}) + \text{const}. \quad (45)$$

Для $\hat{v}(\mathbf{r})$ і $\hat{v}'(\mathbf{r})$ рівняння (41) і (42) визначають відповідно гамільтоніани \hat{H}_v і $\hat{H}_{v'}$, пов’язані з двома різними N -електронними системами. Далі *припускається* існування нормованих хвильових функцій основних станів, $\Psi_o^v \in \mathcal{H}_N$ і $\Psi_o^{v'} \in \mathcal{H}_N$ для H_v і $H_{v'}$, відповідно. Завдяки (44), Ψ_o^v і $\Psi_o^{v'}$ дають відповідні одноелектронні густини $\rho_o^v(\mathbf{r})$ і $\rho_o^{v'}(\mathbf{r})$ основних станів. Насамкінець, Хоенберг і Кон [76] *припускають*, що

- (i) $\Psi_o^v \neq \Psi_o^{v'}$,
- (ii) $\rho_o^v(\mathbf{r}) = \rho_o^{v'}(\mathbf{r}) = \rho_o(\mathbf{r})$.

Застосовуючи варіаційний принцип Релея–Рітца, отримуємо

$$E_o^v = \langle \Psi_o^v | H_v | \Psi_o^v \rangle \stackrel{(i), \text{Eq. (23)}}{<} \langle \Psi_o^{v'} | H_v | \Psi_o^{v'} \rangle \stackrel{\text{Eq. (42)}}{=} \stackrel{\text{Eq. (42)}}{=} \langle \Psi_o^{v'} | H_{v'} | \Psi_o^{v'} \rangle + \langle \Psi_o^{v'} | V - V' | \Psi_o^{v'} \rangle \stackrel{\text{Eq. (22)}}{=} \stackrel{\text{Eq. (22)}}{=} E_o^{v'} + \int d^3\mathbf{r} [\hat{v}(\mathbf{r}) - \hat{v}'(\mathbf{r})] \rho_o(\mathbf{r}) \quad (46)$$

i

$$E_o^{v'} = \langle \Psi_o^{v'} | H_{v'} | \Psi_o^{v'} \rangle \stackrel{(i), \text{Eq. (23)}}{<} \langle \Psi_o^v | H_{v'} | \Psi_o^v \rangle \stackrel{\text{Eq. (42)}}{=} \stackrel{\text{Eq. (42)}}{=} \langle \Psi_o^v | H_v | \Psi_o^v \rangle + \langle \Psi_o^v | V' - V | \Psi_o^v \rangle \stackrel{\text{Eq. (22)}}{=} \stackrel{\text{Eq. (22)}}{=} E_o^v - \int d^3\mathbf{r} [\hat{v}(\mathbf{r}) - \hat{v}'(\mathbf{r})] \rho_o(\mathbf{r}), \quad (47)$$

де формули, що використані, вказані вище знаків рівності.

Далі Хоенберг і Кон роблять висновок (с. В865, [76]), що додавання (46) до (47) “призводить до незгодженості”:

$$E_o^v + E_o^{v'} < E_o^v + E_o^{v'}, \quad (48)$$

і, отже, (48) означає, що припущення (ii) хибне (неправильне): “Таким чином, $\hat{v}(\mathbf{r}) \in$ (з точністю до константи) єдиним функціоналом від $\rho(\mathbf{r})$ ”, і “оскільки, у свою чергу, $\hat{v}(\mathbf{r})$ фіксує \hat{H} , бачимо, що повний багаточастинковий основний стан є єдиним функціоналом від $\rho(\mathbf{r})$ ”. QED

2.4. Реформування Ліба оригінального доказу Хоенберга–Кона

У даних позначеннях, твердження цієї теореми (Теорема 3.2 [121]) Лібом таке. Нехай Ψ_o^v (відповідно, $\Psi_o^{v'}$) це основний стан для v (і відповідно, для v') і $v \neq v' + \text{const}$. Тоді $\rho_o^v(\mathbf{r}) \neq \rho_o^{v'}(\mathbf{r})$. Доведення Ліба виходить з припущення, що $\rho_o^v(\mathbf{r}) = \rho_o^{v'}(\mathbf{r}) = \rho_o$ і $\Psi_o^v \neq \Psi_o^{v'}$, оскільки вони задовольняють різні рівняння Шредінгера, і проводиться, як і оригінальне доведення, яке показує, що це веде до протиріччя (суперечності). Як було зазначено вище, аргумент для написання таких суворих нерівностей [рівнянь (5) і (6)] у роботі Хоенберга–Кона [76] засновано на *припущенні*, що Ψ_o^v і $\Psi_o^{v'}$ задовольняють різні рівняння Шредінгера, а саме, що $\Psi_o^v \neq \Psi_o^{v'}$.

Той факт, що простір одночастинкових потенціалів не визначено в оригінальному доведенні Хоенберга–Кона, було виправлено у доведенні Ліба (с. 251 [121]) шляхом вибору цього простору як $Y = L^{3/2}(\mathcal{R}^3) + L^\infty(\mathcal{R}^3)$ ²¹ і вимогою, що $v(\mathbf{r}) \in Y$. Такий вибір – який виходить з вимоги, що $\rho^{1/2} \in H^1(\mathcal{R}^3)$ – гарантує, що інтеграл $\int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r})$ (що фактично, впливає із суттєво самоспряженого характеру гамільтоніана [390]) добре визначений.

Але, важлива різниця виникає з того факту, що Ліб зауважує, що для того, щоб довести твердження, що Ψ_o^v і $\Psi_o^{v'}$ задовольняють різні рівняння Шредінгера, необхідно показати, що еквівалентність $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = V'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \times \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ означає, що $v(\mathbf{r}) = v'(\mathbf{r})$.

Щоб задовольнити цю умову треба, щоб Ψ_o^v , яке відповідає зовнішньому потенціалу $v \in Y$ не дорівнювало (перетворювалося) нулеві на множині додатної (позитивної) міри. Як зазначалось Лібом [121] (с. 255), єдина теорема продовження може бути застосована з тим, щоб гарантувати, що Ψ_o^v не дорівнює нулеві на відкритій множині. Тим не менш, ця теорема суворо виконується тільки для $v \in L^3_{\text{loc}}$, хоча здавалося, вона має місце для $v \in Y$. Але зауважимо, що тоді з'являються деякі тонкі проблеми, пов'язані з простором, якому належить одночастинковий потенціал, та з його зв'язком з хвильовою функцією. Таким чином, наприклад, як було показано Інґліш і Інґліш [391], у одночастинковому випадку існує нетотожна нулеві густина ρ (або еквівалентно, ненульова хвильова функція, задана як $\Psi = \rho^{1/2}$), яка не виникає з довільного v у тому сенсі, що $v = \rho^{-1/2} \nabla^2 \rho^{1/2}$, $-\nabla^2 + v$ не може бути визначений як напівобмежений оператор. А саме, для того, щоб обійти такі труднощі, алгебраїчне доведення теореми Хоенберга–Кона, де згадані вище проблеми вже виключено, запропоновано нижче.

Піно зі співавторами [392] представили доведення, яке суттєво базується на версії Ліба ХК-теореми (Теорема 3.2 і Зауваження (ii) на с. 255 [121]), в якій для того, щоб уникнути деяких математичних складностей, припущення, що $\Psi_o^v \neq \Psi_o^{v'}$ було виключено, тобто у випадку, де $v \neq v' + \text{const}$,

²¹ Нагадаємо, що $f(x) \in L^m$, якщо $\int dx |f(x)|^m < \infty$. $f \in L^m_{\text{loc}}$, якщо $f \in L^m$ і інтегрована улюбій замкненій області. $f \in H^1$, якщо $f, \nabla f \in L^2$.

але $\Psi_o^v = \Psi_o^{v'}$ розглядається (це в точності випадок **1** у [212]) і де додається умова, що хвильова функція основного стану дорівнює нулеві на множині міри нуль.

Таким чином, нехай \hat{H}_o – гамільтоніан кулонівської системи електронів із зовнішнім потенціалом (43). Фактично, вигляд \hat{H}_o не такий вже дуже важливий, оскільки доведення є алгебраїчним. Нехай багатоелектронний гамільтоніан \hat{H}_v заданий рівнянням (16). Додатково, Y визначається як і вище. Припустимо, що ρ_o^v – густина основного стану \hat{H}_v , якщо існує хвильова функція основного стану $\Psi_o^v \hat{H}_v$. Нехай E_o^v – її відповідне власне значення.

Твердження 1' (теорема Хоенберга–Кона [1]): *Нехай v, v' належать Y та нехай ρ_o^v – густина основного стану \hat{H}_v і $\rho_o^{v'}$ – густина основного стану $\hat{H}_{v'}$. Припустимо, що хвильова функція Ψ_o^v основного стану \hat{H}_v дорівнює нулеві як саме більше на множині з \mathcal{R}^{3N} міри нуль по Лебегу. Нехай також $\rho_o^v = \rho_o^{v'}$. Тоді майже всюди, у сенсі лебегівської міри,*

$$v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r}) = (E_o^v - E_o^{v'})/N. \quad (49)$$

Доведення: Ми робимо суттєво явним те, що було неявним у доведенні Ліба [121]. Введемо таке позначення: $\Delta E = E_o^{v'} - E_o^v$, $\Delta v = v' - v$ і $\Delta V = \sum_{i=1}^N \Delta v(\mathbf{r}_i)$. Тоді маємо $\hat{H}_v = \hat{H}_{v'} - \Delta V$ і

$$E_o^v = \langle \Psi_o^v | \hat{H}_v | \Psi_o^v \rangle \leq \langle \Psi_o^{v'} | \hat{H}_v | \Psi_o^{v'} \rangle = E_o^{v'} - \int \rho_o^{v'} \Delta v. \quad (50)$$

де знак рівності повинен бути включений, оскільки ми не припускаємо, що для $v \neq v' + \text{const}$ умова $\Psi_o^v \neq \Psi_o^{v'}$ має місце.

Отже, отримуємо $a \geq 0$, де $a = \Delta E - \int \rho_o \Delta v$, і $\rho_o = \rho_o^v = \rho_o^{v'}$. Переставляючи v і v' , аналогічно отримуємо, що $a \leq 0$. Таким чином, $a = 0$ і це означає також, що всі попередні нерівності по суті є рівностями. Наприклад, маємо $E_o^v = \langle \Psi_o^{v'} | \hat{H}_v | \Psi_o^{v'} \rangle$, так що $\Psi_o^{v'}$ також – основний стан \hat{H}_v : $\hat{H}_v \Psi_o^{v'} = E_o^v \Psi_o^{v'}$. Аналогічно: $\hat{H}_{v'} \Psi_o^v = E_o^{v'} \Psi_o^v$. Також застосовуючи $\hat{H}_v \Psi_o^v = E_o^v \Psi_o^v$ і $\hat{H}_{v'} - \hat{H}_v = \Delta V$, віднімаючи, отримуємо

$$\Delta V \Psi_o^v = \Delta E \Psi_o^v \quad (51)$$

або, еквівалентно,

$$(\Delta V - \Delta E) \Psi_o^v = 0. \quad (52)$$

Оскільки, ми маємо згідно з припущенням, що Ψ перетворюється на нуль на множині міри нуль (розуміючи, що це хвильова функція основного стану, що не має вузлів), з формули (51) випливає, що $\Delta V = \Delta E$ майже всюди для $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \in \mathcal{R}^{3N}$, за виключенням на множині міри нуль. Тоді вважаючи $\mathbf{r}_1 = \dots = \mathbf{r}_N = \mathbf{r}$, отримуємо $N \Delta v(\mathbf{r}) = \Delta E$ (див. також коментар Гаррімана на с. 641 у [393] та у Додатку). QED.

2.5. Енергетичний функціонал $F[\rho]$ у ТФГ Хоенберга–Кона–Шема

Підведемо підсумок попередніх розділів. Теорема Хоенберга–Кона **Твердження 1** і **1'** доводить існування єдиного функціонала $\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]$, (32), чий інфімум, $\forall \rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N$, дає основний стан з енергією E_o . Чи доводить **Твердження 1** існування варіаційної проблеми для основного стану багатоелектронної системи – це вже інше питання, до якого ми повернемося в Частині 6.1.1 і яке, зокрема, пов'язано з проблемою N -представимості ХКШ–ТФГ. Якщо, тим не менш, як рутинно стверджується, дана варіаційна проблема – див. формулу (40), дійсно існує, вона говорить, що багатомірна варіаційна багаточастинкова проблема зводиться до пошуку обчислювально доступної тривимірної одноелектронної густини $\rho(\mathbf{r})$. Саме в цьому і лежить “проста і, разом з тим, революційна суть ХКШ–ТФГ” [421].

Енергетичний функціонал густини $\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})]$ є різним при переході від однієї системи електронів до іншої, у відповідності з зовнішнім потенціалом. Тим не менш, він містить універсальний член, який однаковий для всіх електронних систем:

$$\mathcal{E}[\rho(\mathbf{r})] := F[\rho(\mathbf{r})] + \int d^3\mathbf{r} \hat{v}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad (53)$$

де $F[\rho(\mathbf{r})]$ – універсальний функціонал, існування якого і його єдиність доводяться ХК-теоремою (**Твердження 1**). По означенню і лінійності “функціонального відображення” (42) і (43), $F[\rho(\mathbf{r})]$ складається з двох членів, а саме, $F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ з функціоналів, кінетичного і електрон-електронної кулонівської взаємодії, відповідно. Точний вигляд останніх функціоналів залишається невідомим.

2.5.1. Визначення $F[\rho]$ Леві у ХКШ–ТФГ

У контексті обмежено-пошукового (“constrained-search”) формулювання ТФГ [419], універсальний функціонал $F[\rho]$, що залежить тільки від густини, визначається таким чином [121, 419]:

$$F[\rho] := \inf_{\substack{\rho \in \mathcal{P}_N \equiv \{\rho : \rho \geq 0, \\ \int \rho = N, \rho^{1/2} \in H^1(\mathbf{R}^3)\}} \\ \Psi_\rho \rightarrow \rho(\text{fixed}) \\ \Psi_\rho \in \mathcal{L}_N} \left\{ \langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle \right\}, \quad (54)$$

де хвильова функція $\Psi_\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ є довільною N -частинковою хвильовою функцією у \mathcal{L}_N , що дає задану густину $\rho \in \mathcal{P}_N$.

Варіаційний принцип для енергії тоді набуває вигляду

$$E_0[N, v] = \inf_{\rho \in \mathcal{P}_N} \left\{ F[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \right\}, \quad (55)$$

де, очевидно, мінімальне значення функціонала збігається з власним значенням рівняння Шредінгера (22) при густині $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}; v)$, що задається виразом

$$\rho_0(\mathbf{r}; v) = N \int d^3\mathbf{r}_3 \dots \int d^3\mathbf{r}_N |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; v(\mathbf{r}))|^2. \quad (56)$$

Зв’язок з згаданими вище підходами з редуційованою 2-матрицею полягає у такому. Спершу розглянемо, як можна переозначити $F[\rho]$ тільки у термінах 2-матриці, тобто без згадування хвильової функції [422]. Вводячи редукований внутрішній двочастинковий оператор:

$$\begin{aligned} \hat{T} + \hat{V}_{ee} &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{2(N-1)} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] = \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{K}_0^N(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \end{aligned} \quad (57)$$

можна переписати внутрішню частину енергії таким чином:

$$\langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle = \text{Tr}[\hat{K}_0^N D_\rho^2], \quad (58)$$

де $D_\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ припускається зв’язаною з хвильовою функцією Ψ_ρ за допомогою співвідношення

$$\begin{aligned} D_\rho^2 &= \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_3 \times \\ &\times \int d\mathbf{r}_N \Psi_\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_\rho(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad (59)$$

2.5.2. Універсальність

енергетичного функціонала $F[\rho]$ у ХКШ–ТФГ

“Як результат, ми приходимо до висновку про те, що лема Хоенберга–Кона [76] не може слугувати виправданням існування “універсального” функціонала густини як точного твердження або теореми”.

В.Б. БОБРОВ, С.А. ТРИГГЕР ([361], с. 733)

Термін “універсальний”, який застосовується до функціонала $F[\rho]$, рівняння (54), використовується для означення того факту, що оскільки зовнішній потенціал не з’являється у його означенні (див., наприклад, (54)) і оскільки оператори кінетичної енергії і енергії електрон-електронної взаємодії, \hat{T} і \hat{V}_{ee} , є одними й тими самими для довільної N -електронної системи, то $F[\rho]$ повинен бути одним і тим же для всіх N -електронних систем. Концепція універсального функціонала $F[\rho]$ спочатку була висунута Хоенбергом і Коном [76]. У позначеннях нашої роботи, цей функціонал дається формулою

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle; \quad \rho \in \mathcal{P}_N, \quad \Psi \in \mathcal{L}_N, \quad (60)$$

де \mathcal{P}_N – множина v -представимих густин. Згідно з цими авторами, $F_{\text{HK}}[\rho]$ – універсальний функціонал, дійсний для будь-якого зовнішнього потенціалу. Більше того, оскільки число електронів N може бути введено як умова нормування на густину, більш загальне твердження може бути запропоновано, що такий самий універсальний функціонал має силу для всіх N -електронних систем [про інші думки див. [121], а з приводу істинних (дійсних) N -незалежних функціоналів див. [98], Розділ 6.3].

Концепція універсальності функціонала $F_{\text{HK}}[\rho]$ була також запропонована Леві [419]: $F_{\text{HK}}[\rho]$ “є універсальним у тому сенсі, що для заданої пробної і v -представимої ρ не має значення, чи задається зовнішній потенціал”. Але, більш обережну позицію зайняв Кутцелніг [227], який сказав: “Назва ‘універсальний’ мабуть, малася на увазі, у тому сенсі, що цей функціонал незалежний від системи, і, в певному сенсі, залежний від v . Але, треба мати на увазі, що в силу бієктивного відображення між v і ρ , довільний функціонал від v є функціоналом від ρ , і навпаки. Таким чином, не може функціонал від ρ бути незалежним від v ”. Леві [419] також підкреслював універсальність фун-

кціонала $F_L[\rho]$, який визначено у (54). Але, оскільки ні $F_{HK}[\rho]$, ні $F_L[\rho]$ не є опуклими (випуклими) функціоналами від $\rho \in \mathcal{P}_N$, Ліб [121] вводить новий опуклий (випуклий) і універсальний функціонал $F_{Lieb}[\rho]$ як трансформу Лежандра енергії:

$$F_{Lieb}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \sup_{\substack{v \in \mathcal{L}^{3/2} + \mathcal{L}^\infty \\ \rho \in X = \mathcal{L}^3 \cap \mathcal{L}^1}} \{E_0[v] - \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})\}. \quad (61)$$

Проте, Ліб припускає: "... Вирішальна точка зору полягає у тому, що "універсальний функціонал" є достатньо складним і суттєво нерозраховуваним (невчислимим)".

Необхідно відзначити, що більшість з того, що було зроблено у ТФГ–ХКШ ґрунтувалося на *припущенні, що універсальний функціонал існує, але недосяжний (unattainable)*. Це, таким чином, виправдовувало всі зусилля, направлені на побудову наближених функціоналів. Також, це давало певний базис для раціоналізації віртуозного підходу до дизайну великого асортименту функціоналів [423]. Але, як показує недавній розгляд наближень, які найбільш часто використовуються, ці функціонали зовсім не здаються універсальними, навіть у випадку достатньо простих сферично-симетричних двоферміонних систем. Коментарі про універсальність низки функціоналів, що зазвичай використовуються у теперешній час, було наведено у Підрозділі 2.5.8 огляду [156].

2.5.3. Відсутність універсальності $F[\rho]$ у *ab initio* ТФГ

"В хімії є традиція відносити стандартні підходи до ab initio, в той час як ТФГ розглядається як емпірична".

Кієрон БУРКЕ [152]

Як було одного разу підкреслено Герлінгом [229], теорема Хоенберга–Кона гарантує, що співвідношення між реальною електронною системою і одноелектронною густиною еквівалентне тому співвідношенню, що існує між системою Кона–Шема і тією ж густиною. Більш того, оскільки вибір потенціалу $V_S(\mathbf{r})$ визначає хвильову функцію, тим самим вибираючи $V_S(\mathbf{r})$, ми вибираємо хвильову функцію Кона–Шема (*тоді і тільки тоді, коли остання дійсно існує*) і, через одноелектронну густину, також, точну хвильову функцію реальної

багатоелектронної системи (і, таким чином, точного кореляційного функціонала, що має відношення). Це дає можливість формулювання точного підходу, що пов'язує теорію, в основі якої лежить хвильова функція, з ТФГ, а саме, до системи одночастинкових рівнянь з оптимізованим локальним ефективним потенціалом. Такий точний підхід відомий як *ab initio* ТФГ [425–429].

Нижче ми проаналізуємо *ab initio* ТФГ і в цьому контексті, обговоримо проблеми N -представимості, v -представимості і універсальності функціонала $F[\rho]$, або більш точно, обмінно-кореляційного (хс-) функціонала E_{xc}^{KS} . З цією метою, ми схематично розглянемо деякі основні аспекти цього методу і введемо, точно наслідуючи для виразності викладу, певні кроки, які залишилися при виведенні, який дав Герлінг [229]. Основною відмінністю між нами і ним є те, щоб у жодному місці не вводити або використовувати визначення локального хс-потенціалу згідно з

$$v_{xc}^{KS}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{KS}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (62)$$

Існування цієї функціональної похідної – це окрема розмова (також див. [155] і наведені там посилання та Підрозділ 2.5.4). Насправді, у ТФГ існують сотні хс-апроксимацій $v_{xc}^{KS}(\mathbf{r})$. "Суп" деякого асортименту хс-потенціалів зображено на рис. 4 (більшість функціоналів достатньо докладно описано у Керівництві до Пакету Програм "Гауссиан 03"). Серед них відзначимо такі (останнє число – це індекс цитування на Web of Science [75], для порівняння зазначимо, що індекс цитування роботи Хоенберга–Кона [76] дорівнює 15323, роботи Кона–Шема [78] – 21670; деякі з них у якійсь мірі екзотичні):

- LDA (наближення локальної густини) [279, 430],
- Colle-Salvetti [431],
- Pс86 [432–435],
- LYP [434] 43123,
- BLYP [434, 435],
- B3LYP [434, 435],
- Bс88 [436],
- B3PW91 [75] 42642,
- PBE [75] 30575,
- PWс91 [433, 437, 438],
- АСМ [433, 439–441],



Рис. 4. Алфавітний “суп” із наявних наближених хс-функціоналів. Рисунок адаптовано з [152]

– Узагальнені Градієнтні Апроксимації (GGAs) [435, 442–444] і, взагалі кажучи, мета-узагальнена градієнтна апроксимація (meta-GGA), яка завершає третій ступінь у так звані “Сходи Іакова” наближень (див. Підрозділ 2.5.8 [156]), над ступенями LDA і GGA [442–444],

– хс-потенціал з 10^5 “емпіричних параметрами” [152, 445],

– 10-параметричний GGA/точний-обмінний функціонал густини-G2 (або скорочено GGA-Ge) [447],

– 21-членний TH1 функціонал [448].

Почнемо з вимоги, що варіаційна похідна повної енергії по відношенню до потенціалу Кона–Шема перетворюється на нуль (при накладанні додаткової умови ортонормування на зайняті і віртуальні орбіталі Кона–Шема):

$$\frac{\delta E[\Psi]}{\delta V_S(\mathbf{r})} = 0. \quad (63)$$

Відзначимо, що для даного $E[\Psi]$, така варіаційна умова визначає оптимальний потенціал Кона–Шема [229, 449]. Цей факт широко відомий – наприклад, Куммел і Кронік пишуть: “А проте, повчально переконаати себе, що умова Шарпа–Хортонна [...] рівняння (63) [...] еквівалентна варіаційному принципу Хоенберга–Кона” [450].

Для наших цілей, розглянемо таку форму точно-го функціонала енергії:

$$E[\Psi] = T_s[\Phi^{KS}] + E_{Coul}[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{xc}^{KS}[\rho], \quad (64)$$

де $T_s[\Phi^{KS}]$ – кон-шемівський функціонал кінетичної енергії невзаємодіючих частинок і

$E_{xc}^{KS}[\rho]$ – кон-шемівський обмінно-кореляційний функціонал.

Оскільки припускається, що $E[\Psi]$ орбітально незалежна, умова варіації може бути записана у вигляді:

$$\frac{\delta E[\Psi]}{\delta V_S(\mathbf{r})} = \sum_p \int d^3\mathbf{r}' \left\{ \frac{\delta E}{\delta \phi_p(\mathbf{r}')} \frac{\delta \phi_p(\mathbf{r}')}{\delta V_S(\mathbf{r})} \right\} = 0, \quad (65)$$

де використано так зване ланцюжкове правило і де підсумовування проходить по всіх зайнятих і віртуальних орбіталях (нижче індекси i, j для зайнятих і a, b , для віртуальних, і p, q по всіх орбіталях).

Слідуючи за Талманом і Шедвіком [451], припускаємо, що орбіталі $\{\phi_p\}_{p=1}^{\infty}$ задовольняють рівняння Кона–Шема:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_S(\mathbf{r}) \right) \phi_p(\mathbf{r}) = \epsilon_p \phi_p(\mathbf{r}), \quad (66)$$

де знову підкреслюємо той факт, що локальний потенціал

$$V_S(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (67)$$

отримує свою оптимальну форму за допомогою застосування формули (64). При цих припущеннях, елементарно можна показати, [451], що

$$\frac{\delta \phi_p(\mathbf{r}')}{\delta V_S(\mathbf{r})} = G_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_p(\mathbf{r}), \quad (68)$$

де функція Гріна є

$$G_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \sum_{q \neq p} \frac{\phi_q(\mathbf{r}) \phi_q(\mathbf{r}')}{\epsilon_p - \epsilon_q}. \quad (69)$$

Основна вимога в цій процедурі – це те, що густина дається виразом

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (70)$$

З формули (70) випливає, що перші три члени в енергії, як такі, що знаходяться у рівнянні (65), містять тільки зайняті орбіталі, і, отже,

$$\sum_{i=1}^N \int d^3\mathbf{r}' \left\{ \frac{\delta \left(T_s[\Phi^{KS}] + E_{Coul}[\rho] + E_{ext}[\rho] \right)}{\delta \phi_i(\mathbf{r}')} \right\} \times$$

$$\times \frac{\delta \phi_i(\mathbf{r}')}{\delta V_S(\mathbf{r})} + \sum_{p=1}^{\infty} \int d^3 \mathbf{r}' \frac{\delta E_{xc}^{KS}}{\delta \phi_p(\mathbf{r}')} \frac{\delta \phi_p(\mathbf{r}')}{\delta V_S(\mathbf{r})} = 0. \quad (71)$$

Згадуючи добре відомі співвідношення,

$$\frac{\delta T[\Phi^{KS}]}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \phi_i(\mathbf{r}), \quad (72)$$

$$\frac{\delta E_{Coul}}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} = v_H([\rho]; \mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}), \quad (73)$$

$$\frac{\delta E_{ext}}{\delta \phi_i(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (74)$$

та, зокрема, таке

$$\frac{\delta E_{xc}^{KS}}{\delta \phi_p(\mathbf{r})} = \widehat{v}_{xc}^{NL} \phi_p(\mathbf{r}), \quad (75)$$

де нелокальна природа обмінно-кореляційного потенціалу підкреслюється, отримуємо

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}') + v(\mathbf{r}) \right) \times \\ & \times \phi_i(\mathbf{r}') G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \sum_{p=1}^{\infty} \phi_p(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' \widehat{v}_{xc}^{NL} \phi_i(\mathbf{r}') \times \\ & \times G_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0. \end{aligned} \quad (76)$$

Використовуючи формулу (67), перепишемо (76) у вигляді

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' \left(-\epsilon_i + v_{xc}^{KS}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}') G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \\ & = \sum_{p=1}^{\infty} \phi_p(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' \widehat{v}_{xc}^{NL} \phi_i(\mathbf{r}') G_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (77)$$

який, завдяки ортогональності орбіталей, спрощується до:

$$\begin{aligned} & \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' G_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{xc}^{KS}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}') = \\ & = \sum_{p=1}^{\infty} \phi_p(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' \widehat{v}_{xc}^{NL} \phi_i(\mathbf{r}') G_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (78)$$

Вводячи функцію лінійного відгуку

$$X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta V_S(\mathbf{r}')} =$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{q>i}^{\infty} \frac{\phi_i(\mathbf{r}) \phi_q(\mathbf{r}) \phi_q(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}')}{\epsilon_i - \epsilon_q} \quad (79)$$

перепишемо (79) як

$$\begin{aligned} & \int d^3 \mathbf{r}' X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{xc}^{KS}(\mathbf{r}') = \\ & = \sum_{p=1}^{\infty} \phi_p(\mathbf{r}) \int d^3 \mathbf{r}' G_p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \widehat{v}_{xc}^{NL} \phi_i(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (80)$$

Наведене вище рівняння (80) встановлює основне співвідношення між *локальним* кон-шемівським обмінно-кореляційним потенціалом $v_{xc}^{KS}(\mathbf{r}')$ і *нелокальним* обмінно-кореляційним потенціалом \widehat{v}_{xc}^{NL} , отриманим як функціональна похідна у орбітально-залежному обмінно-кореляційному функціоналі [229, 425, 452]. Запроваджуючи функцію Гріна, визначену у (69), перепишемо (80) таким чином:

$$\begin{aligned} & \int d^3 \mathbf{r}' X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{xc}^{KS}(\mathbf{r}') = \\ & = \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{q \neq p}^{\infty} \frac{\phi_p(\mathbf{r}) \phi_R(\mathbf{r})}{\epsilon_p - \epsilon_q} \int d^3 \mathbf{r}' \phi_q(\mathbf{r}') \widehat{v}_{xc}^{NL} \phi_p(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (81)$$

Як було показано Герлінгом [229, 453] тільки в обмінному (exchange-only) випадку, рівняння (81) може бути використано для створення локального потенціалу з нелокальної функціональної похідної. Оскільки вираз орбітально-залежний, для обмінної енергії маємо вигляд:

$$\begin{aligned} E_x[\{\phi_i\}] & = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \int d^3 \mathbf{r}_1 \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_1) \times \\ & \times \int d^3 \mathbf{r}_2 \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \end{aligned} \quad (82)$$

та беручи варіаційну похідну по відношенню до ϕ_i^* , отримуємо нелокальний потенціал, подібний хартрі-фоківському (зауважимо, що орбіталі кон-шемівські, а зовсім не хартрі-фоківські):

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_x[\{\phi_i\}]}{\delta \phi_i(\mathbf{r}_1)} & \equiv \widehat{v}_x^{NL} \phi_i(\mathbf{r}_1) = \\ & = -\sum_{k=1}^N \int d^3 \mathbf{r}_2 \delta(\sigma_i, \sigma_k) \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_k(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (83)$$

Запроваджуючи цей потенціал у формулу (81) і визначаючи оптимізований електронний потенціал (ОЕР), отримуємо точні і тільки обмінні рівняння:

$$\int d^3\mathbf{r}' X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_x^{OEP}(\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^{\infty} \frac{\phi_i(\mathbf{r})\phi_a(\mathbf{r})}{\epsilon_i - \epsilon_a} \langle \phi_i | \widehat{v}_x^{NL} | \phi_a \rangle. \quad (84)$$

За аналогією, коли у *ab initio* ТФГ E_{xc} розділяється на обмінну і кореляційну компоненти, тобто, $E_{xc} = E_x + E_c$ і теорія збурень застосовується для опису кореляційної частини, $E_c = \sum_{i=1}^{\infty} E_c^i$ (що означає відповідне підсумовування для кореляційного потенціалу: $v_c(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} v_c^i(\mathbf{r})$), тоді використовуючи формулу (80), стає можливим вивести рівняння для кожного зі складових $v_c^i(\mathbf{r})$ у локальний і мультиплікативний кореляційний функціонал. Відзначимо, що суттєвим елементом процедури Кона–Шема є те, що детермінант Кона–Шема (а саме, хвильова функція нульового порядку) завжди дає точну густину. Отже, внески вищих порядків у густину дорівнюють нулеві. Ця умова, в свою чергу, може бути використана для виводу послідовних наближень до локальних кореляційних потенціалів [425, 427–429]. З іншого боку, може бути розвинено пертурбативний підхід, в якому з самого початку густина фіксується. Така вимога складає серцевину пертурбативного підходу Леві–Герлінга [454–456], де мультиплікативний потенціал визначається з умови, що одночастинкова густина зберігається уздовж адіабатичної траєкторії [229, 426].

Формально кажучи, можна розв'язати обмінно-кореляційний потенціал, вживаючи обернену лінійну функцію відгуку $X^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Вона має таку властивість:

$$\int d^3\mathbf{r}'' X(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') X^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}). \quad (85)$$

Насправді, як обговорювалося Хіратою зі співавторами [457], проблема, яка виникає з сингулярності $X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ [і, отже, з відповідного визначення оберненої функції $X^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r})$], може бути адекватно розв'язана і єдиний потенціал може бути отримано, накладаючи відповідні граничні умови. Замінюючи координату \mathbf{r} на \mathbf{r}'' у рівнянні (81), помножуючи обидві сторони на $X(\mathbf{r}'', \mathbf{r})$ і інтегруючи

по \mathbf{r}'' , отримуємо, використовуючи (85):

$$v_{xc}^{KS}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}'' X^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) \times \times \int d^3\mathbf{r}' \sum_p G_p(\mathbf{r}'', \mathbf{r}') \phi_p(\mathbf{r}'') \frac{\delta E_{xc}^{KS}}{\delta \phi_p(\mathbf{r}')}. \quad (86)$$

Взагалі, це теж нелінійне рівняння, як і рівняння (80). Проте, використовуючи (68) і

$$X^{-1}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}) = X^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') = \frac{\delta V_S(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (87)$$

можна переписати (86) як

$$v_{xc}^{KS}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{r}'' \sum_p \frac{\delta E_{xc}^{KS}}{\delta \phi_p(\mathbf{r}')} \frac{\delta \phi_p(\mathbf{r}')}{\delta V_S(\mathbf{r}'')} \frac{\delta V_S(\mathbf{r}'')}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (88)$$

Важлива сторона рівняння (88) полягає у тому, що воно формально еквівалентно (62) і, отже, виникає спокуса зробити висновок з такого співвідношення, що цілком можна обійти розв'язок нелінійного рівняння, яке записано або у термінах (80), або (86), чи безпосередньо обчислюючи варіаційну похідну функціонала E_{xc}^{KS} , як зазначено у формулі (62). Однак, як було зазначено ван Левеном (див., наприклад, рівняння (111) і (113) у [140]), формальна еквівалентність, дана у (88), означає, що функціональна похідна може бути обчислена за допомогою ланцюжкової формули (88). Часткова інтерпретація функціональної похідної через функції відгуку, взагалі, є рисою різних видів реалізації функціоналів $F[\rho]$ [140].

Нам представляється необхідним підкреслити деякі важливі аспекти такої ланцюжкової процедури: (а) ланцюжкове правило безпосередньо вводить умову v -представимості через вираз для $\delta V_S(\mathbf{r}'')/\delta \rho(\mathbf{r})$, заданий рівнянням (87), і для $\delta \phi_p(\mathbf{r}')/\delta V_S(\mathbf{r}'')$, (68); (б) умова N -представимості вводить умовою, що $E_{xc}^{KS} \equiv E_{xc}^{KS}[\Psi]$ (тобто є функціоналом від хвильової функції); (в) функціональна похідна $\delta E_{xc}^{KS}/\delta \phi_p(\mathbf{r}')$ для всіх N -представимих функціоналів E_{xc}^{KS} є нелокальною функцією, і (д) на практиці, локальний потенціал $v_{xc}^{KS}(\mathbf{r})$ знаходять з розв'язку нелінійного рівняння (80). Отже, якщо обійти ці три кроки, включені у ланцюжковий вираз для $v_{xc}^{KS}(\mathbf{r})$ і обчислити його, користуючись (62), тоді можна отримати вираз для енергії $E_{xc}^{KS}[\rho]$, який є функціоналом від

ρ і який відповідно задовольняє обидві умови N - і v -представимості. Більше того, ми повинні розглянути проблему нелокальності функції, отриманої з орбітальної варіації $\delta E_{xc}^{KS} / \delta \phi_p(\mathbf{r}')$. Таким чином, якщо бажаємо обійти нелінійне рівняння і повністю зосередитись на варіаційній похідній функціонала $E_{xc}^{KS}[\rho]$ по відношенню до густини, нам потрібно створити функціонал $E_{xc}^{KS}[\rho]$ так, щоб всі згадані вище умови задовольнялися. Нам здається, що такий шлях є дещо важкуватим, але не неможливим, у світлі нещодавно отриманих умов N -представимості для 2-матриць.

2.5.4. Проблема локальності у ТФГ

А тепер зупинимось на проблемі локальності у ТФГ. Складна природа взаємозв'язку між енергією і неявним функціоналом від одностинкової густини (за допомогою залежності орбіталей від густини) і постулювання локального обмінно-кореляційного потенціалу за допомогою рівняння (62) привело до так званої “локальної гіпотези” або “локальної проблеми” у ТФГ, яка стверджує, що функціональна похідна універсального хоенберг–конівського функціонала $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, (60), може бути представлена як локальна мультиплікативна потенціальна функція, яка тим самим становить основу ХКШ–ТФГ. Взагалі кажучи, необхідно розрізняти такі дві функціональні похідні [460, 461]: похідна Гато (Gâteaux) слаба та узагальнює ідею похідної по напрямку:

$$dF[\rho_o, \delta\rho] = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left\{ F[\rho_o + \lambda\delta\rho] - F[\rho_o] \right\} / \lambda,$$

і похідна Фреше (Fréchet), сильна:

$$dF[\rho_o, \delta\rho] = F[\rho_o + \delta\rho] - F[\rho_o].$$

Остання, сильна диференційованість, означає, що якщо $F[\rho_o]$ є похідною Фреше у $\rho_o \in \mathcal{P}_N$, то вона також гато-диференційована у цій точці. Гато-диференційованість $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ була показана Інглішем і Інглішем [458] у 1984 р. на основі роботи Ліба [121] (див. також [140, 155] і наведені там посилання). Виявляється, що цього достатньо бути у рамках стандартної ХКШ–ТФГ, де варіації обмежуються нормованими густинами. З іншого боку, поза областю нормованих густин, Ліндгрєн і Саломонсон [484] показали, що похідна Гато є також

похідною Фреше, тобто, іншими словами, обмеження ТФГ підходу на нормовані густини не становить ніяких обмежень, і в цьому сенсі, “ТФГ є повною без яких-небудь додаткових параметрів” (с. 5 [484]). Відзначимо, що концепція функціональної диференційованості у ХКШ–ТФГ, піднята Лібом і Інглішами пов'язана з концепцією безумовної варіації густини за густиною основного стану, яка вперше була висунута Педью і Леві [462] і Інглішем зі співавторами [463], і яку нещодавно було досліджено Вонгом [464].

Фактично, “гіпотеза локальності” виникає тоді, коли намагаються вивести орбітальні рівняння у ТФГ (типу рівнянь Кона–Шема), роблячи варіацію енергетичного функціонала, який задано у рівнянні (64), по відношенню до залежної від густини орбіталі $\phi_i([\rho]; \mathbf{r})$, з виконанням умови ортонормалізації [465–470]. Розглянемо, наприклад, допоміжний функціонал

$$\begin{aligned} \Omega\{\{\phi_i([\rho]; \mathbf{r})\}\} &= T\{\{\phi_i([\rho]; \mathbf{r})\}\} + E_{Coul}[\rho] + \\ &+ E_{ext}[\rho] + E_{xc}^{KS}[\rho, \{\phi_i([\rho]; \mathbf{r})\}] - \\ &- \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int d^3\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right). \end{aligned} \quad (89)$$

З варіаційної умови

$$\frac{\delta\Omega\{\{\phi_i([\rho]; \mathbf{r})\}\}}{\delta\phi_i^*([\rho]; \mathbf{r})} + \text{c.c.} = 0, \quad (90)$$

використовуючи рівняння (72)–(75), отримуємо канонічні рівняння Ейлера–Лагранжа:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) + v_{Coul}([\rho], \mathbf{r}) + \hat{v}_{xc}^{NL} \right) \phi_i([\rho]; \mathbf{r}) = \\ = \epsilon_i \phi_i([\rho]; \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (91)$$

Якщо застосуємо ланцюжкове правило

$$\frac{\delta E_{xc}^{KS}[\rho, \{\phi_i([\rho]; \mathbf{r})\}]}{\delta\phi_i([\rho]; \mathbf{r})} = \frac{\delta E_{xc}^{KS}[\rho, \{\phi_i([\rho]; \mathbf{r})\}]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\phi_i^*([\rho]; \mathbf{r})} \quad (92)$$

і визначимо

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{r})}{\delta\phi_i^*([\rho]; \mathbf{r})} = \phi_i([\rho]; \mathbf{r}), \quad (93)$$

ці рівняння Ейлера–Лагранжа отримують вигляд

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + v(\mathbf{r}) + v_{\text{Coul}}([\rho], \mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{KS}}[\rho, \{\phi_i([\rho]; \mathbf{r})\}]}{\delta \rho(\mathbf{r})}\right) \phi_i([\rho]; \mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i([\rho]; \mathbf{r}). \quad (94)$$

Ясна річ, що якщо і надалі припускати, що виконується формула (62), то рівняння Кона–Шема будуть отримані як результат такої варіації. Але це знаходиться у протиріччі з тим, що ми отримали, безпосередньо варіюючи енергію як функціонал від густинно-залежної орбіталі (як це показано у рівнянні (99) [471]). Це протиріччя легко проглядається, коли ввести (75) і (93) у (92):

$$\widehat{v}_{\text{xc}}^{NL} \phi_i([\rho]; \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{KS}}[\rho, \{\phi_i([\rho]; \mathbf{r})\}]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi_i([\rho]; \mathbf{r}). \quad (95)$$

Таким чином, нелокальний характер потенціалу не змінюється завдяки тому факту, що орбіталі є залежними від густини, хоча навіть у цьому випадку потенціал є неявною функцією від густини. Простий результат, видимий у рівнянні (96), є достатньо виразним для того факту, що варіаційна похідна функціонала від ρ не повинна з необхідністю бути локальною мультиплікативною функцією [467, 472].

Для подальшої ілюстрації цієї точки зору, розглянемо вираз для обмінної енергії, представлену у термінах локального обмінного потенціалу Слетера [473]:

$$E_x[\rho; \{\phi_i\}] = \frac{1}{2} \int d^3 \mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) v_{\text{Slat}}([\rho; \{\phi_i\}]; \mathbf{r}_1), \quad (96)$$

де

$$v_{\text{Slat}}(\mathbf{r}_1) = -\frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \delta(\sigma_i, \sigma_k) \phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_1) \times \int d^3 \mathbf{r}_2 \phi_k^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (97)$$

Беручи функціональну похідну, отримуємо

$$\frac{\delta E_x[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{2} v_{\text{Slat}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} v_{\text{resp}}(\mathbf{r}), \quad (98)$$

де визначили потенціал *відгуку* згідно з [474]:

$$v_{\text{resp}}(\mathbf{r}) = \int d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{\delta v_{\text{Slat}}(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (99)$$

Ясна річ, що підставляючи варіаційну похідну у потенціал відгуку, отримуємо перший член, який анулює $(1/2)v_{\text{Slat}}$ плюс нелокальний обмінний потенціал. Це означає, що, взагалі, потенціал відгуку є нелокальним, і далі, що хоча потенціал Слетера є локальним по визначенню, його функціональна похідна по відношенню до густини такою зовсім не є.

У більш загальних випадках, таких як у визначенні орбітальних рівнянь, що відповідають хвильовим функціям типу Ястрова–Фінберга (Jastrow–Feenberg) (представлених як добуток детермінанта Слетера і кореляційної функції) [475], застосування варіаційного принципу веде до нелокальних потенціалів. Аналогічно, нелокальні потенціали також з'являються у рівняннях Ейлера–Лагранжа, які отримують розширенням ТФГ на випадок орбітальної варіації [476].

Нелокальні потенціали також виникають в “узагальнених схемах Кона–Шема”, а саме, у варіаційних підходах, де орбітальний функціонал для енергії електрон-електронної взаємодії $E_{ee}[\{\phi_i\}] = \langle \Psi | \widehat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ (Ψ – детермінант Слетера, побудований на орбітальній множині $\{\phi_i\}_{i=1}^N$), додається до функціонала кінетичної енергії $T[\{\phi_i\}]$ [477]. Грунтуючись на цих схемах, було розвинуто різноманітні гібридні підходи, у яких комбнують хартрі–фоківський обмін з кон–шемівським, і вони були застосовані для успішного частинного введення хартрі–фоківського обміну у GGA-функціонали [478].

Узагальнена схема Кона–Шема була також розширена на випадок, де енергія дається багаточастинковою теорією збурень. Варіація по відношенню до орбіталей веде до хвильової функції нульового порядку, яка наближається до детермінанта, побудованого на брукнерівських орбіталах зі збільшенням пертурбативного порядку (і відповідним чином збігається). Запропонована схема Брукнера–Кона–Шема, яка включає електронну кореляцію, призводить до нелокального обмінно-кореляційного потенціалу, у протилежність локальному, який з'являється у рівняннях Кона–Шема [479].

Інтрига у згаданих вище схемах полягає у тому, що коли послідовно вводити точні форми енергетичних функціоналів (як функціоналів від густинно-залежних орбіталей – факт, що робить

їх неявними функціями від одночастинкової густини), то тоді запропонована локальність потенціалу Кона–Шема відступає. Наприклад, коли обмін включений, виникає рівність, дана рівнянням (68), яка показує, що $\delta E_x^{\text{DFT}}[\rho]/\delta\rho$ не є локальним потенціалом. Твердження, що явний вигляд $E_x[\rho] = E_x[\{\phi([\rho])\}]$ не може бути відомим (див., наприклад, параграф, що впливає за рівнянням (3.3) у [477]), оскільки у нас немає доступу до явної форми набору залежних від густини орбіталей $\{\phi([\rho])\}$. Проте, таку форму можна, певна річ, отримати, удаваючись до явних залежностей від густини у орбіталах, що генеруються за допомогою методу локально-масштабних перетворень. Це питання буде обговорюватись нижче.

Варіація повної енергії $E[\rho]$, (65), по відношенню до одночастинкової густини, при виконанні умови нормування на густину, дає

$$\int d^3\mathbf{r}\delta\rho(\mathbf{r})\left(\frac{\delta T_s[\Phi^{\text{KS}}]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v_{\text{H}}([\rho]; \mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{KS}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu\right) = 0. \quad (100)$$

Прийнято вважати, що рівняння (62) має місце, і що в результаті варіаційна похідна, указана цим рівнянням, приведе до локального мультиплікативного потенціалу $v_{\text{xc}}^{\text{KS}}([\rho]; \mathbf{r})$. Фактично, звичайне отримання рівнянь Кона–Шема засновано на тому, що припускається еквівалентність між стаціонарністю по відношенню до орбітальної варіації і стаціонарністю по відношенню до варіації густини [227].

Однак – і у цьому полягає наше твердження – по причинах, викладених у цьому параграфі, рівняння Кона–Шема не можуть бути отримані як рівняння Ейлера–Лагранжа при варіації точного функціонала енергії по відношенню до варіації орбіталей. Ми також вважаємо, що орбітальні варіації і варіації густини не є еквівалентними. Крім того, ми були би схильні розглядати їх як рівняння, що постулюються та задовольняють (66) у припущенні, що $V_{\text{S}}(\mathbf{r})$ є локальним мультиплікативним потенціалом, оптимальна реалізація якого може бути отримана з екстремуму варіаційного принципу, заданого рівнянням (65) або, що еквівалентно, за допомогою ланцюжкового правила, визначеного у (89).

Завершуючи даний підрозділ, давайте трошки вкажемо на живу дискусію і навіть дещо сувору критику “гіпотези локальності” у ТФГ [465–467, 470, 471, 476, 480–484]. Сподіваємось, що наші коментарі, очевидно, показують корисну перспективу, яка дозволяє оцінити деякі аспекти цього обговорення, хоча вони зовсім не вичерпують всіх аспектів. Зокрема, ми не розглядаємо тут можливість – вивчену Ліндгреном і Саломонсоном – введення модифікованого функціонала кінетичної енергії, який складено таким чином, щоб включити обмеження нормування у явному вигляді на залежних від густини орбіталах і отримати локальні потенціали [470, 484], хоча ми вважаємо, що це може бути проблемою, яка може спокусити певних математично-схильних читачей для її подальшого вивчення.

2.6. Локальне наближення.

Обмінно-кореляційна взаємодія.

Скалярно-релятивістське наближення.

Самодія електронів

Узагальнення на релятивістські системи електронів у ТФГ проводять у багатьох підходах (див., наприклад, [485–495]). Нижче ми будемо виходити з так званого скалярно-релятивістського наближення. Воно базується на використанні спінових електронних густин $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ і $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, які побудовано з релятивістських орбіталей $\psi_{i\lambda}$ з числами заповнення $w_{i\lambda}$ і сумарною густиною електронів $\rho(\mathbf{r})$ в атомі ($\lambda = \uparrow, \downarrow$):

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \rho_{\lambda}(\mathbf{r}) = \\ &= \sum_i w_{i\lambda} \psi_{i\lambda}^+(\mathbf{r}) \psi_{i\lambda}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (101)$$

Функціонал кінетичної енергії системи невзаємодіючих релятивістських електронів можна вибрати у вигляді

$$T_s[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \min \left(\sum w_{i\lambda} \langle \psi_{i\lambda} | \hat{T} | \psi_{i\lambda} \rangle \right). \quad (102)$$

Функціонал повної енергії електронів у зовнішньому полі $V(\mathbf{r})$ визначається спіновими густинами

$$\begin{aligned} E_v[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] &= T_s[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + U[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] + \\ &+ \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (103)$$

Використання релятивістського виразу для оператора \hat{T} у (102) та умовного варіаційного принципу дають рівняння Кона–Шема–Дірака:

$$[i\mathbf{c}\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta c^2 + V_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r})] \psi_{i\lambda}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\lambda} \psi_{i\lambda}(\mathbf{r}), \quad (104)$$

де

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}^\lambda(\mathbf{r}) &= V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^\lambda(\mathbf{r}), \\ V_{\text{xc}}^\lambda(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\lambda}. \end{aligned} \quad (105)$$

Системи рівнянь (104) з відповідними ефективними потенціалами (105), виразами для густин електронів (101) є формально точними і розв'язуються самоузгоджено.

Наведене формулювання релятивістського підходу має внутрішнє протиріччя – кінетичний член містить спин-орбітальну взаємодію, а спин при цьому вважається хорошим квантовим числом. Це наслідок неврахування у обмінно-кореляційному функціоналі релятивістських квантово-польових ефектів, пов'язаних з обміном фотонами і взаємодією між ними [486, 487]. У скалярно-релятивістському наближенні [488–490] спин-орбітальну взаємодію виключають усередненням по повному моменту електрона великої і малої компонент спінора. При цьому скалярні кінетичні ефекти враховані коректно.

Просте наближення для обмінно-кореляційного функціонала – це наближення локальної спінової густини (НЛСГ, LSDA) [78, 496, 498–502], яке є точним у випадку густин електронів, що повільно змінюються у поляризованому електронному газі. Для квазіоднорідного газу в цьому наближенні можна написати

$$E_{\text{xc}}^{\text{LSDA}}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{\text{xc}}(\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})), \quad (106)$$

де $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)$ – густина обмінно-кореляційної енергії. Для неї у роботах [78, 430, 486, 500–503] отримано низку виразів. Розглянемо ті з них, які ми використовуємо.

Використаємо параметри теорії поляризованого електронного газу – радіус Вігнера–Зейтца та спінову поляризацію

$$r_s(\mathbf{r}) = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})} \right]^{1/3}, \quad \zeta(\mathbf{r}) = \frac{\rho_\uparrow(\mathbf{r}) - \rho_\downarrow(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (107)$$

Величину $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho_\uparrow, \rho_\downarrow)$ представляють у вигляді суми густини обмінної та кореляційної частин енергії:

$$\varepsilon_{\text{xc}}(r_s, \zeta) = \varepsilon_x(r_s, \zeta) + \varepsilon_c(r_s, \zeta). \quad (108)$$

У нерелятивістському наближенні Хартрі–Фока для вільного поляризованого газу електронів обмінна густина енергії має вигляд [78, 501]:

$$\varepsilon_x(r_s, \zeta) = \varepsilon_x^{\text{P}}(r_s) + [\varepsilon_x^{\text{F}}(r_s) - \varepsilon_x^{\text{P}}(r_s)] f(\zeta), \quad (109)$$

де P – пара- ($\zeta = 0$), а F – феромагнітний ($\zeta = 1$) газ електронів

$$\begin{aligned} \varepsilon_x^{\text{P}}(r_s) &= \varepsilon_x(r_s, 0) = -\frac{3}{2\pi\alpha r_s}, \\ \varepsilon_x^{\text{F}}(r_s) &= \varepsilon_x(r_s, 1) = 2^{1/3} \varepsilon_x^{\text{P}}(r_s), \\ \alpha &= (4/9\pi)^{1/3}, \end{aligned} \quad (110)$$

$$f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}.$$

Використовуючи (110), отримуємо еквівалентний виразу (109) вираз через електронні густини:

$$\varepsilon_x(r_s, \zeta) = 2^{1/3} \varepsilon_x^{\text{P}}(r_s) \frac{\rho_\uparrow(\mathbf{r})^{4/3} + \rho_\downarrow(\mathbf{r})^{4/3}}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}}. \quad (111)$$

Для спінових обмінних потенціалів отримуємо

$$V_x^\lambda(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\lambda} = \frac{4}{3} \varepsilon_x^{\text{P}}(r_s) (1 \pm \zeta)^{1/3}. \quad (112)$$

У нерелятивістському наближенні для кореляційної частини у (108) – густини енергії $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ – можна використати вираз зі спин-залежною частиною $\Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ [430, 505]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c(r_s, \zeta) &= \varepsilon_c^{\text{P}}(r_s) + \Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta), \\ \varepsilon_c^{\text{P}}(r_s) &= \varepsilon_c(r_s, 0), \quad \Delta\varepsilon_c(r_s, 0) = 0, \\ \Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta) &= \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} [1 + \beta_c(r_s)\zeta^4], \end{aligned} \quad (113)$$

$$\begin{aligned} \beta_c(r_s) &= \frac{f''(0)\Delta\varepsilon_c(r_s, 1)}{\alpha_c(r_s)} - 1, \\ \Delta\varepsilon_c(r_s, 1) &= \varepsilon_c^{\text{F}}(r_s) - \varepsilon_c^{\text{P}}(r_s), \quad \varepsilon_c^{\text{F}}(r_s) = \varepsilon_c(r_s, 1). \end{aligned}$$

Кореляційна частина $\alpha_c(r_s)$ функції спінового зміщення у (113) апроксимована формулою [506]:

$$g(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2B}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+B} - \frac{Bx_0}{X(x_0)} \times \right.$$

$$\times \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(B+2x_0)}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+B} \right] \}, \quad (114)$$

де $x = (r_s)^{1/2}$, $X = x^2 + Bx + C$, $Q = (4C - B^2)^{1/2}$, $A = -0,0337737$, $B = 1,13107$, $C = 13,0045$, $x_0 = -0,00475840$.

Для спінових кореляційних потенціалів (див. [507]) (верхній знак відповідає $\lambda = \uparrow$, нижній $\lambda = \downarrow$) маємо такий вираз:

$$V_c^\lambda(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_c[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]}{\delta \rho_\lambda} = \varepsilon_c(x(r_s)) - \frac{\sqrt{T_s}}{6} \cdot \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial x} \pm (1 \mp \zeta) \frac{\partial \Delta \varepsilon_c}{\partial \zeta}, \quad (115)$$

де

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial x} &= [1 - f(\zeta)\zeta^4] \frac{d\varepsilon_c^P}{dx} + f(\zeta)\zeta^4 \frac{d\varepsilon_c^F}{dx} + \frac{f(\zeta)}{f''(0)} \times \\ &\times (1 - \zeta^4) \frac{d\alpha_c}{dx}, \quad \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial x} = \left[\varepsilon_c^F(x) - \varepsilon_c^P(x) \cdot \frac{\alpha_c(x)}{f''(0)} \right] \times \\ &\times [4f(\zeta) + f'(\zeta) \cdot \zeta] \zeta^3 + \alpha_c(x) \frac{f'(\zeta)}{f''(0)}. \end{aligned} \quad (116)$$

Для апроксимації похідних $d\varepsilon_c^{P,F}/dx$ та $d\alpha_c/dx$, як це дано вище, використовується такий загальний вираз [506]:

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dx} &= A \left\{ \frac{2}{x} - \frac{2x+B}{X(x)} \left(1 - \frac{Bx_0}{X(x_0)} \right) - \right. \\ &\left. - \frac{2Bx_0}{(x-x_0)X(x_0)} - \frac{B}{X(x)} \left[1 - \frac{x_0(2x_0+B)}{X(x_0)} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (117)$$

Для густин енергій $\varepsilon_c^P(r_s)$ та $\varepsilon_c^F(r_s)$ у двох граничних випадках величин густин електронів є аналітичні вирази. Так, для великих ($r_s \ll 1$) густин електронів ($i = P, F$):

$$\varepsilon_c^i(r_s) = A^i \ln(r_s) + C^i + r_s [A^i \ln(r_s) + C^i] + \dots, \quad (118)$$

а при малих, $r_s \gg 1$, густинах

$$\varepsilon_c^i(r_s) = g_0^i/r_s + g_1^i/(r_s)^{3/2} + g_2^i/(r_s)^2 + \dots \quad (119)$$

Наближення випадкових фаз справедливе саме при $r_s \ll 1$, тому коефіцієнти у (118) дорівнюють: $A^P = 2A^F = 0,0621814$, $C^P = 0,1416455$, $C^F = -0,0995567$.

Для знаходження коефіцієнтів g_0^i, g_1^i, g_2^i при малих густинах, при ($r_s \gg 1$), використано прямі чисельні розрахунки кореляційної енергії для системи малого числа електронів. Вони ґрунтуються на статистичному моделюванні канонічного ансамблю частинок методом Монте-Карло [505]. Єдина для обох граничних випадків параметризована формула, отримана з залученням двоточкової апроксимації Паде [430], має такий вигляд, подібний наведеному вище:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^i(r_s) &= A^i \left\{ \ln \frac{x^2}{X_i(x)} + \frac{2B_i}{Q_i} \arctan \frac{Q_i}{2x+B_i} - \right. \\ &- \frac{B_i x_0^i}{X_i(x_0^i)} \left[\ln \frac{(x-x_0^i)^2}{X_i(x)} + \right. \\ &\left. \left. + \frac{2(B_i+2x_0^i)}{Q_i} \arctan \frac{Q_i}{2x+B_i} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (120)$$

У (120) використано позначення $X_i = x^2 + B_i x + C_i$, $Q_i = (4C_i - B_i^2)^{1/2}$, а коефіцієнти x_0^i, B_i, C_i дорівнюють, відповідно, для $i = P$: $-0,10498$; $3,72744$; $12,9352$ та для $i = F$: $-0,32500$; $7,06042$; $18,0578$.

Для обмінної взаємодії можливим є врахування релятивістських ефектів. Так, у випадку квазіоднорідного релятивістського газу у [508], на основі теоретико-польового розгляду взаємодії між електронами, отримано вираз для густини обмінної енергії $\varepsilon_x(r_s, \zeta = 0)$ у однорідному парамагнітному – всі електронні спінові стани заповнені і спінова поляризація ζ газу дорівнює нулю – релятивістському електронному газі (також див. [486]).

У роботі [486] ця релятивістська (R) густина енергії представлена через нерелятивістську (NR) з поправочним функціональним множником

$$\begin{aligned} \varepsilon_x^R(r_s, 0) &= \Phi_R(r_s) \varepsilon_x^{NR}(r_s, 0), \\ \Phi_R(r_s) &= 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{\ln \theta(r)}{\beta(r) \eta(r)} \right)^2. \end{aligned} \quad (121)$$

Для обмінного потенціала маємо

$$\begin{aligned} V_x^R(r) &= \Psi_R(r_s) V_x^{NR}(r), \\ V_x^{NR}(r) &= \frac{d[\rho(r) \varepsilon_x(r_s)]}{d\rho} = \frac{4}{3} \varepsilon_x^P(r_s), \\ \Psi_R(r_s) &= -\frac{1}{2} \left[1 - 3 \frac{\ln \theta(r)}{\beta(r) \eta(r)} \right]. \end{aligned} \quad (122)$$

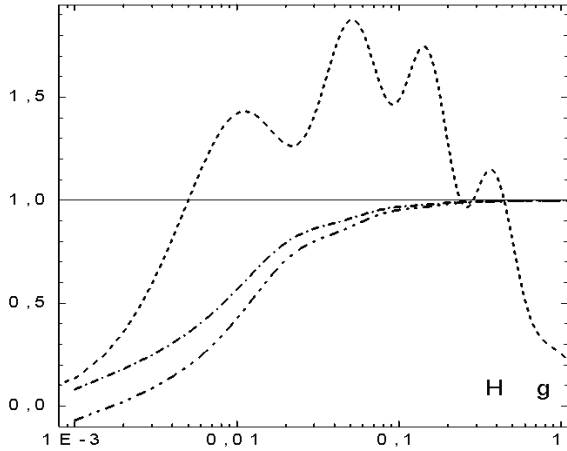


Рис. 5. Приведена радіальна густина електронів $DR(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ (пунктир) і функції $\phi_R(r)$ (пунктир з точкою), $\psi_R(r)$ (пунктир з двома точками) для атома ртуті

Величини $\beta(r), \eta(r), \theta(r)$ мають вигляд

$$\beta(r) = \frac{1}{c} (3\pi^2 \rho(r))^{1/3}, \quad \eta(r) = (1 + \beta(r))^{1/2}, \quad (123)$$

$$\theta(r) = \beta(r) + \eta(r),$$

де $c = 137,036$ – швидкість світла (у атомній системі одиниць).

На рис. 5 наведено просторовий розподіл привведеної радіальної густини електронів $DR(r) = 4\pi r^2 \rho(r)/N$ і радіальна поведінка релятивістських функцій-множників $\Phi_R(r)$ і $\Psi_R(r)$ для атома ртуті ($N = 80$) [509]. Як бачимо, на малих відстанях, в околі ядра атома, функції $\Phi_R(r)$ і $\Psi_R(r)$ суттєво відрізняються від 1, тобто роль релятивістських ефектів достатньо велика. При $r \sim 0,2a_0$ густина електронів зменшується приблизно у 2 рази і тому ці функції близькі до 1.

Ці релятивістські поправки нами було реалізовано у обчислювальних програмах. Вони досить важливі для більш реалістичного врахування обмінної взаємодії між електронами у важких атомах, як при розрахунках атомних характеристик, так і в задачі розсіювання електрона на таких атомах (див. [509]). Нижче ми також використовуємо ці поправки при розрахунках дипольної статичної поляризованості атома ртуті і характеристик розсіювання електрона цим атомом.

Про релятивістські поправки до кореляційної густини енергії та, відповідно, до кореляційної частини ефективного потенціалу у (105) нам невідомо

(див. коротке обговорення у [486, 494]. Там зазначено, що релятивістські ефекти для кореляційної взаємодії не дуже важливі).

У більш простому наближенні локальної густини (НЛГ, LDA) та у випадку заповнених електронних оболонок в атомах і іонах (коли $\zeta = 0$) обмінно-кореляційний функціонал має вигляд

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \cdot \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})). \quad (124)$$

Для обмінного і кореляційного потенціалів маємо такі прості співвідношення:

$$V_x^{NR}(r) = \frac{4}{3} \varepsilon_x^P(r_s), \quad V_c(r) = \varepsilon_c^P(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c^P}{dr_s}. \quad (125)$$

При цьому $\varepsilon_x^P(r_s) = \varepsilon_x^{NR}(r_s)$. Поправку на релятивістські ефекти до обмінної взаємодії враховують як це зазначено вище: $\varepsilon_x^R(r_s) = \Phi_R(r_s) \varepsilon_x^{NR}(r_s)$.

У точній теорії функціонала густини, як і в методі ХФ, енергія прямої кулонівської самодії електрона в стані i і спіна λ точно компенсується енергією обмінно-кореляційної самодії. Однак, якщо для функціонала використовується яке-небудь наближення, наприклад, локальне чи локальне спінове, то повна компенсація самодії порушується [510]. Тобто величина

$$\delta_{i\lambda} = U_H[\rho_{i\lambda}] + E_{xc}^{LSDA}[\rho_{i\lambda}, 0] \quad (126)$$

не дорівнює нулеві. Поправка на самодію (self-interaction correction, SIC) у цьому випадку враховується тим, що обмінно-кореляційний функціонал вибирається у вигляді [510]:

$$E_{xc}^{SIC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] - \sum_{i,\lambda} \delta_{i\lambda}. \quad (127)$$

Повний функціонал енергії (103) з цим обмінно-кореляційним функціоналом дає змогу отримати систему рівнянь, за допомогою використання варіаційного принципу:

$$\left[i c \boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla + \beta c^2 + V_{\text{eff}}^{i,\lambda}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i\lambda}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i\lambda} \psi_{i\lambda}(\mathbf{r}), \quad (128)$$

де ефективний потенціал дорівнює

$$V_{\text{eff}}^{i,\lambda}(\mathbf{r}) = V_n(r) + V_H^{i,\lambda}(\mathbf{r}) + V_{xc}^{SIC,i,\lambda}(\mathbf{r}), \quad (129)$$

$$V_H^{SIC,i,\lambda}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{i\lambda}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (130)$$

$$V_{xc}^{SIC,i,\lambda}(\mathbf{r}) = V_{xc}^{LSDA,\lambda}[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}] - V_{xc}^{LSDA,i,\lambda}[\rho_{i,\lambda}(\mathbf{r}), \mathbf{r}]. \quad (131)$$

Бачимо, що після введення поправки, яка виключає самодію електронів, система рівнянь ускладнюється. Але, використання поправки, виправляє асимптотичну поведінку ефективного потенціалу (129) – з $V_{\text{eff}}^{\lambda}(\mathbf{r}) = -(Z-N)/r$ на $V_{\text{eff}}^{i,\lambda}(\mathbf{r}) = -(Z-N+1)/r$. Це суттєво розширює область можливих застосувань теорії у атомній і молекулярній фізиці, квантовій хімії, а також фізики і хімії твердого тіла. Наприклад, отримати зв'язані стани від'ємних іонів та більш точні значення енергій електронних орбіталей, енергій збуджених станів.

3. Нестационарна теорія функціонала густини

Дослідження реакції електронної оболонки атомної системи на залежне від часу зовнішнє поле – важлива область теоретичної атомної фізики. Багаточастинкова теорія збурень, в якій взаємодія електронів з електромагнітним (ЕМ) полем і міжелектронна кореляційна взаємодія розглядаються як збурення є основним підходом до розв'язання наукових задач у даному напрямку. Досліджуються процеси з одноелектронними та двоелектронними переходами при однофотонному та багатифотонному поглинанні, які призводять до збудження і іонізації атомів і іонів. Як правило у ролі базисних функцій використовують функції, знайдені у методі ХФ. Значно більш простим і, в той самий час достатньо плідним, є використання методу випадкових фаз з обміном (МВФО, RPAE), який є залежним від часу наближенням ХФ. Всі діаграми певного, а саме поляризаційного, типу, що виникають за теорією збурень у цьому методі, вдається просумувати.

Для багатоелектронних атомів і іонів вивчення відгуку електронів на зовнішнє поле в цілому, як електронного газу, зручно проводити за методом ТФ з врахуванням різноманітних поправок (обмін, кореляції, самодія, орбітальна структура, неоднорідність). Аналогічно, але більш послідовно квантово-механічно, самоузгоджений відгук електронів можна розглядати у наближенні залежної від часу теорії функціонала густини. Зокрема, можна провести динамічний розгляд таких ти-

пів міжелектронної взаємодії, як пряма електростатична, обмінна і кореляційна.

Цілком загальним та альтернативним напрямком, що узгоджено описує взаємодію ЕМ поля з атомною системою, у мікроскопічному випадку, або з речовиною у макроскопічному випадку, може служити підхід, в якому разом розв'язують рівняння Максвелла–Лоренца і Шредингера [511–514]. Це дозволяє непертурбативно, без використання теорії збурень, вивчати поширення, поглинання, відбиття, проходження, рефракцію, розсіювання, дифракцію, емісію та т. ін., інтенсивного, ультракороткого і високочастотного ЕМ поля у щільному газоподібному середовищі [512–514]. Результати таких досліджень мають багаточисельні практичні застосування.

3.1. Часозалежні рівняння Кона–Шема

Базові теореми ХК і КШ дозволили ввести у розгляд систему самоузгоджених рівнянь для опису основних станів багатоелектронних систем у статичному зовнішньому полі ядра. Пошук таких самих тверджень для залежних від часу електронних густин було здійснено Рунге, Гросом та представлено у роботах [77, 516–518] (також див. [142, 519, 521]).

Необхідно відзначити часозалежне формулювання Блохом теорії Томаса–Фермі [522] (також див. [523]). В цій роботі в наближенні Томаса–Фермі–Дірака сформульовано гідродинамічні, залежні від часу рівняння для потенціалу потоку (його градієнт дорівнює швидкості потоку) і густини електронного газу. Для виведення рівнянь використано принцип найменшої дії. У роботі [524] ці рівняння було застосовано до розгляду власних коливань електронного газу, що знаходиться у основному стані. При цьому зовнішній, залежний від часу потенціал дорівнює нулю.

Більш ранішні спроби дати формулювання часозалежної теорії функціонала густини (ЧЗТФГ, TDDFT) представлені у роботах [525–534]. Методи, запропоновані там, ґрунтувалися на певних припущеннях.

Так, у [525, 526] розглянуто лінійний відгук електронної густини атома на залежний від часу потенціал зовнішнього поля. Цей відгук розглядався для системи невзаємодіючих електронів у ефективному залежному від часу потенціалі

$V_S[\rho](\mathbf{r}, t)$, який складався з часозалежних потенціалів – зовнішнього поля $v(\mathbf{r}, t)$, Хартрі $v_H[\rho](\mathbf{r}, t)$ та обмінно-кореляційного $v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)$. Останні два потенціали визначаються часозалежною електронною густиною (див. нижче). Тобто, основою є часозалежні рівняння КШ (ЧКШ, TDKS).

У роботах [531–534] та [527–530] зроблено вагомий внесок у розвиток TDDFT. Автори цих робіт сформулювали та використали теореми ХК та КШ для часозалежних електронних густин. Ними було розглянуто періодичні по часу потенціали [531–534] та потенціали для адіабатичних процесів у [527–530].

Пряме застосування принципу мінімуму у часозалежному випадку неможливе. Тому розгляд Рунге, Гроса [77, 516–518], впроваджений для доведення взаємозв'язку між часозалежними густиною та зовнішніми потенціалами ґрунтується на часозалежному рівнянні Шредингера для повної хвильової функції $\Psi(t)$ N -електронної системи. З розв'язку цього рівняння, отриманого для різних зовнішніх потенціалів вигляду $V(t) = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i, t)$ та з початковою функцією $\Psi(t_0) = \Psi_0$, можна отримати електронну густину $\rho(\mathbf{r}, t)$. Тобто, метою є доведення існування зв'язку: $v(\mathbf{r}, t) \rightarrow \Psi(t) \rightarrow \rho(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi(t) | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle$. Формулювання теореми таке: електронні густини $\rho(\mathbf{r}, t)$ та $\rho'(\mathbf{r}, t)$, що утворюються завдяки еволюції з загального для них початкового стану Ψ_0 під впливом двох потенціалів $v(\mathbf{r}, t)$ та $v'(\mathbf{r}, t)$, завжди різні за умови, що потенціали відрізняються на залежну тільки від часу функцію $-v(\mathbf{r}, t) \neq v'(\mathbf{r}, t) + c(t)$.

Для доведення використовують розклад потенціалів $v(\mathbf{r}, t)$, $v'(\mathbf{r}, t)$ та відповідні їм густини струмів у ряд Тейлора по часу t (в околі $t = t_0$):

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= \langle \Psi(t) | \hat{\mathbf{j}}_P(\mathbf{r}) | \Psi(t) \rangle, \\ \mathbf{j}'(\mathbf{r}, t) &= \langle \Psi'(t) | \hat{\mathbf{j}}_P(\mathbf{r}) | \Psi'(t) \rangle. \end{aligned} \quad (132)$$

Тобто, використано таку властивість, що ґрунтується на відповідності

$$v(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (133)$$

у випадку взаємодіючих і

$$V_S(\mathbf{r}, t) \leftrightarrow \mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t) \quad (134)$$

у випадку неваємодіючих частинок. Використано парамагнітний оператор густини струму

$$\hat{\mathbf{j}}_P(\mathbf{r}) = \frac{1}{2i} \sum_{j=1}^N (\nabla_{r_j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \nabla_{r_j}). \quad (135)$$

Для введення часозалежних рівнянь КШ припускають, як і у статичному випадку, неваємодіючу v -представимість, тобто припускають існування одночастинкового потенціалу $V_S[\rho](\mathbf{r}, t)$ який відтворює часозалежну густину взаємодіючої системи:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (136)$$

Орбіталі $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ задовольняють TDKS рівняння

$$i \frac{\partial \varphi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_S[\rho](\mathbf{r}, t) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, t), \quad (137)$$

$$V_S[\rho](\mathbf{r}, t) = v(\mathbf{r}, t) + v_H[\rho](\mathbf{r}, t) + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t). \quad (138)$$

Тут $v(\mathbf{r}, t) = v_n(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t)$ – сумарний потенціал зовнішнього залежного від часу поля, що складається з кулонівського потенціалу ядра $v_n(\mathbf{r})$ та власне з потенціалу зовнішнього поля (часозалежне збурення) $v_1(\mathbf{r}, t)$. У роботах [516, 517] також введено *гідродинамічні* рівняння для густин частинок та їх струму, використовуючи функціонал густини $P[\rho](\mathbf{r}, t) = -i \langle \Psi[\rho](t) | \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}), \hat{H}(t) | \Psi[\rho](t) \rangle$

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (139)$$

$$\frac{\partial \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = P[\rho](\mathbf{r}, t). \quad (140)$$

Тут $\hat{H}(t)$ – повний гамільтоніан системи частинок у зовнішньому полі. Ці два рівняння можна об'єднати

$$\frac{\partial^2 \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \nabla \cdot P[\rho](\mathbf{r}, t). \quad (141)$$

Детальні пояснення та певні зауваження представлено у роботах [516–518].

Тут слід зауважити наявність роботи [535], де дано критичний аналіз основ TDDFT. В основному він стосується принципу найменшої дії, введеного Рунге–Гросом та проблеми включення нелокальних (по часу та простору) збурень в рамках TDDFT. У роботі [536] представлено ґрунтовну відповідь, що базується на результатах робіт

[518, 537–540], на цю критику. Стверджується, що TDDFT формально точна, добре підкріплена фактами і передбачувальна.

У даний час найбільшого застосування TDDFT досягло у підході відгуку електронів атомної системи на зовнішнє поле. Наприклад, у наближенні лінійного відгуку [526]. Підхід Рунге–Гроса [77] дозволив обґрунтувати наближення лінійного відгуку [517, 518, 542]. Нехай електронна система знаходиться у полях зовнішніх потенціалів: $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = v_n(\mathbf{r})$ для $t < t_0$ і $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = v_n(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t)$ для $t > t_0$. При $t < t_0$ система в основному стані з зовнішнім потенціалом $v_n(\mathbf{r})$ з густиною $\rho_0(\mathbf{r})$, яку знайдено по орбіталах рівнянь Кона–Шема. Залежна від часу густина $\rho(\mathbf{r}, t)$ є функціоналом потенціалу поля $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$: $\rho(\mathbf{r}, t) = \rho[v_{\text{ext}}](\mathbf{r}, t)$. На основі теореми Рунге–Гроса цей функціонал можна обернути: $v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}[\rho](\mathbf{r}, t)$. При достатньо малих збуреннях $v_1(\mathbf{r}, t)$ функціонал $\rho[v_{\text{ext}}](\mathbf{r}, t)$ розкладається у ряд по цьому збуренню:

$$\rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}, t) + \rho_2(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (142)$$

Збурення густини 1-го порядку $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ має вигляд

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \cdot v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t'), \quad (143)$$

де введено сприйнятливість

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta \rho[v_{\text{ext}}](\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \right|_{\rho_0}. \quad (144)$$

Аналогічно, для незваємодіючих частинок, що рухаються у зовнішніх потенціалах $V_S(\mathbf{r}, t)$, справедливі співвідношення $\rho(\mathbf{r}, t) = \rho[V_S](\mathbf{r}, t)$, $V_S(\mathbf{r}, t) = V_S[\rho](\mathbf{r}, t)$ і тому

$$\chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \left. \frac{\delta \rho[V_S](\mathbf{r}, t)}{\delta V_S(\mathbf{r}', t')} \right|_{V_S[\rho_0]}. \quad (145)$$

Тут потенціал $V_S[\rho](\mathbf{r}, t)$ – це залежний від часу потенціал Кона–Шема:

$$V_S(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}, t) + v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}, t). \quad (146)$$

Ці співвідношення дають змогу з виразу

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \int d\mathbf{r}'' \int dt'' \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta V_S(\mathbf{r}'', t'')} \frac{\delta V_S(\mathbf{r}'', t'')}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \right|_{\rho_0} \quad (147)$$

отримати такий важливий вираз, що пов'язує сприйнятливості $\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$ та $\chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$

$$\begin{aligned} \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') &= \chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') + \int d\mathbf{r}'' \int dt'' \int d\mathbf{r}''' \times \\ &\times \int dt''' \chi_s(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}'', t'') \left(\frac{\delta v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}'', t'', \mathbf{r}''', t''')}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} + \right. \\ &\left. + \frac{\delta v_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}'', t'', \mathbf{r}''', t''')}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \right) \Bigg|_{\rho_0} \chi(\mathbf{r}'', t'', \mathbf{r}', t'). \end{aligned} \quad (148)$$

Тут використано

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta V_S(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \right|_{\rho_0} &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') + \int d\mathbf{r}'' \int dt'' \times \\ &\times \left(\frac{\delta v_{\text{H}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}'', t'')}{\delta \rho(\mathbf{r}'', t'')} + \frac{\delta v_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}'', t'')}{\delta \rho(\mathbf{r}'', t'')} \right) \frac{\delta \rho(\mathbf{r}'', t'')}{\delta v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')}. \end{aligned} \quad (149)$$

Варіаційні похідні треба брати при густині основного стану системи $\rho_0(\mathbf{r})$. Так, похідна від потенціалу Хартрі дорівнює

$$\left. \frac{\delta v_{\text{H}}[\rho](\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')}{\delta \rho(\mathbf{r}, t)} \right|_{\rho_0} = \frac{\delta(t - t')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (150)$$

Для знаходження похідної від обмінно-кореляційного потенціалу можна використати розклад в околі $\rho_0(\mathbf{r})$ (див. нижче).

З рівняння для $\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$, помноженого на збурюючий потенціал $v_1(\mathbf{r}, t)$ та з відповідним інтегруванням по змінних отримуємо рівняння на збурення густини $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ (у символічному вигляді):

$$\rho_1 = \chi_s v_1 + \chi_s \left. \frac{\delta v_{\text{H}}}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} \rho_1 + \chi_s \left. \frac{\delta v_{\text{xc}}}{\delta \rho} \right|_{\rho_0} \rho_1. \quad (151)$$

Наведені співвідношення без доведення було використано раніше в роботі [526] (див. нижче, наближення лінійного відгуку).

Новий підхід – залежний від часу оптимізований ефективний потенціалний метод (ЗЧОЕП, ТДОЕП) – для знаходження ефективного обмінно-кореляційного потенціалу $v_{\text{xc}}(\mathbf{r}, t)$, було запропоновано у [517, 518, 542] (див. посилання там). У випадку стаціонарної N -частинкової системи цей метод (ОЕП, ОЕР) виходить з виразу повної енергії як функціонала $E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N]$ одночастинкових орбіталей $\varphi_i(\mathbf{r})$ (Хартрі- або, з врахуванням

обміну, ХФ-орбіталей). Варіаційно найкращий локальний ефективний потенціал визначається так, щоб одночастинкове рівняння Шредінгера з ним давало такі орбіталі $\varphi_i(\mathbf{r})$, які мінімізують функціонал $E[\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N]$. Наближена схема ОЕП запропонована у роботах [543–551], вона є достатньо плідною та легкою у реалізації, ніж підхід Кона–Шема. На цій основі будується ЗЧОЕП [517, 518, 542].

3.2. Лінійний і нелінійний відгуки електронної оболонки атомної системи на зовнішнє поле

Врахування міжелектронної взаємодії у тому чи іншому підході дуже важливе для опису та знаходження адекватних динамічних характеристик самоузгодженого відгуку електронів довільної атомної системи.

Використовуючи формалізм Кубо [552, 553] можна розглянути відгук неоднорідної системи частинок на зовнішнє, залежне від часу збурення $\hat{H}_1(t)$. Рівняння Ліувілля для матриці густини системи $\hat{\rho}(t)$, в представленні взаємодії $\tilde{\rho}(t) = \exp(i\hat{H}_0(t))\hat{\rho}(t)\exp(-i\hat{H}_0(t))$, має вигляд при $t > t_0$:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = -i[\tilde{H}_1(t), \tilde{\rho}(t)], \quad (152)$$

з початковою умовою у момент часу t_0 :

$$\tilde{\rho}(t_0) = \exp(i\hat{H}_0(t_0))\hat{\rho}(t_0)\exp(-i\hat{H}_0(t_0)). \quad (153)$$

Інтегральна форма (152) з використанням (153):

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0) - i \int_{t_0}^t dt_1 [\tilde{H}_1(t_1), \tilde{\rho}(t_1)]. \quad (154)$$

Ітераційний розв'язок цього рівняння дозволяє отримати наближення для матриці густини електронів системи $\hat{\rho}(t)$.

У ролі збурення при взаємодії електронної оболонки атома з потенціалом зовнішнього електричного поля використовуємо гамільтоніан

$$\tilde{H}_1(t) = \int d\mathbf{r} \hat{\rho}(\mathbf{r}, t) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (155)$$

де $\hat{\rho}(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ – оператор густини електронів. Тоді для густина-густина функцій відгуку

лінійний відгук для густини електронів має вигляд

$$\Delta_1 \langle \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle = - \int_{t_0}^t dt_1 \int d\mathbf{r}_1 \langle \{ \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t), \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, t_1) \} \rangle_0 \times V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, t_1), \quad (156)$$

а квадратичний

$$\Delta_2 \langle \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t) \rangle = - \int_{t_0}^t dt \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \times \langle \{ \tilde{\rho}(\mathbf{r}, t), \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, t_1), \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2, t_2) \} \rangle_0 \times V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, t_1) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_2, t_2). \quad (157)$$

У цих виразах $\{\hat{a}, \hat{c}\} = i[\hat{a}, \hat{c}]/\hbar$, $\langle \tilde{B}(t) \rangle = \text{Sp}(\tilde{B}(t)\tilde{\rho}(t))$, а кутовими дужками $\langle \rangle_0$ позначають усереднення по початковому стаціонарному стану.

Використовуючи під інтегралами у (156) і (157) одиничну східчасту функцію $\theta(t - t_1)$, враховуючи те, що включення взаємодії відбувається при $t_0 \rightarrow -\infty$, вводячи запізнюючу кореляційну функцію густина-густина та використовуючи перетворення Фур'є, отримуємо

$$\Delta \rho_1(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}_1 \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_1, \omega),$$

$$\Delta \rho_2(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}_1 d\omega_1 \int d\mathbf{r}_2 d\omega_2 \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_1, \omega_2) \times V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_2, \omega_2) \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2). \quad (158)$$

Тут $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ – динамічна густина електронів, а $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \omega)$ і $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_1, \omega_2)$ – координатно-частотні комплексні сприйнятливості. Для сприйнятливостей χ використовують спектральний розклад через N -електронні хвильові функції основного і збуджених станів – підсумовування відбувається як по заповнених ($i \leq F$, станах нижче рівня Фермі F), так і по збуджених ($j > F$, вище рівня Фермі) станах.

Вирази (158) описують лінійний і квадратичний відгуки електронів на зовнішнє поле. У випадку атомної частинки вони застосовуються для знаходження її динамічних характеристик – поляризованостей, інтегральних перерізів фотоіонізації, динамічного екранування і т. ін.

У якому-небудь наближенні незалежних частинок спектральний розклад містить одноелектронні хвильові функції основного і збуджених станів, які задовольняють одночастинкові рівняння. Ми застосовуємо рівняння Кона–Шема або (104) [78, 554]. Тоді, сприйнятливості χ_0 1-го і 2-го порядків можна виразити через функцію Гріна (яка містить підсумовування по збуджених станах) [526, 555]:

$$\begin{aligned} \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \sum_{k \leq F} [\varphi_k^*(\mathbf{r})\varphi_k(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k + \omega) + \\ &+ \varphi_k(\mathbf{r})\varphi_k^*(\mathbf{r}')G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k - \omega)], \\ \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega_1, \omega_2) &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k \leq F} \{ \varphi_k^*(\mathbf{r})\varphi_k(\mathbf{r}_2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \varepsilon_k + \omega_1 + \omega_2) \times \\ &\times G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \varepsilon_k + \omega_2) + \varphi_k(\mathbf{r})\varphi_k^*(\mathbf{r}_2)G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \varepsilon_k - \omega_1 - \omega_2) \times \\ &\times G^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \varepsilon_k - \omega_2) + \varphi_k(\mathbf{r}_1)\varphi_k^*(\mathbf{r}_2) \times \\ &\times G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; \varepsilon_k + \omega_1)G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2; \varepsilon_k - \omega_2) + \\ &+ [\text{перестановка змінних } \mathbf{r}_1, \omega_1; \mathbf{r}_2, \omega_2] \}. \end{aligned} \quad (159)$$

Функція Гріна задовольняє рівняння

$$[-\nabla^2 - V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + E] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (160)$$

з локальним ефективним потенціалом, що розраховано у наближенні Кона–Шема або у скалярно-релятивістському наближенні.

Таким чином, у наближенні незалежних частинок, збурення електронної густини (158) виражають через сприйнятливості χ_0 1-го та 2-го порядків. Самоузгоджений опис дії зовнішнього поля на атомну систему засновано на тому міркуванні, що динамічна зміна густини її електронів приводить до збурення одночастинкових потенціалів $V_H(\mathbf{r})$, $V_{xc}(\mathbf{r})$, які прямо пов'язані з цією густиною. Для їх зміни можна написати [526]:

$$\begin{aligned} \Delta V_H(\mathbf{r}, \omega) &= \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta\rho(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \\ \Delta V_{xc}(\mathbf{r}, \omega) &\cong \frac{\partial V_{xc}}{\partial \rho} \Big|_{\rho_0} \Delta\rho(\mathbf{r}, \omega). \end{aligned} \quad (161)$$

У 2-му виразі у (161) залишають лінійний член у розкладі обмінно-кореляційного потенціалу коло

основного стану системи електронів (з електронною густиною $\rho(\mathbf{r})$). Потенціали (161) створюють індукований, наведений зовнішнім полем у електронній оболонці, внутрішньоатомний потенціал

$$\begin{aligned} V_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega) &= \Delta V_H(\mathbf{r}, \omega) + \Delta V_{xc}(\mathbf{r}, \omega) = \\ &= \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Delta\rho(\mathbf{r}', \omega), \end{aligned} \quad (162)$$

де оператор

$$K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial V_{xc}}{\partial \rho} \Big|_{\rho_0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (163)$$

Повне поле, в якому знаходяться електрони атомної системи, має вигляд

$$\begin{aligned} V_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + V_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega) = \\ &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \Delta\rho(\mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (164)$$

Збурення густини електронів в результаті дії поля (164) у лінійному наближенні дорівнює

$$\Delta_1\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \tilde{\chi}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) V_{\text{tot}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (165)$$

Сприйнятливість $\tilde{\chi}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, взагалі кажучи, відрізняється від тієї, що вище у (158). Співставляючи (165) з (158) можна отримати у операторному вигляді

$$\tilde{\chi}_0 = \chi_0 - \tilde{\chi}_0 K \chi_0. \quad (166)$$

Враховуючи те, що електрони повністю незалежно відгукуються на повне поле $V_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega)$, тоді, у нульовому наближенні з (166) отримуємо, що $\tilde{\chi}_0 = \chi_0$. Можна написати наступне інтегральне рівняння для збурення густини електронів у лінійному наближенні:

$$\begin{aligned} \Delta_1\rho(\mathbf{r}, \omega) &= \int d\mathbf{r}' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) + \\ &+ \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) K(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Delta_1\rho(\mathbf{r}'', \omega). \end{aligned} \quad (167)$$

Більше того, можна отримати таке важливе рівняння для повного поля, що діє на електрони у атомній системі та індуковане зовнішнім полем [526]:

$$\begin{aligned} V_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega) &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + \\ &+ \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' K(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \chi_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; \omega) V_{\text{tot}}(\mathbf{r}'', \omega). \end{aligned} \quad (168)$$

Розв'язуючи це рівняння ітераційно, його можна представити у вигляді з ефективною міжелектронною взаємодією $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$:

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{ext}} + \Gamma \chi_0 V_{\text{ext}}. \quad (169)$$

Ефективна взаємодія задовольняє рівняння

$$\Gamma = K + K \chi_0 \Gamma. \quad (170)$$

На мові діаграм Фейнмана теорії збурень рівняння (168) описує взаємодію атомної частинки з зовнішнім полем через ефективну вершину $D(r, \omega)$, а рівняння (169) – через ефективну взаємодію $\Gamma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ [555] (див., також [556, 557] у випадку НВФО).

Використаємо для зовнішнього електричного поля вираз

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = r^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} 2^{|k|} Y_{k\lambda}(\theta, \varphi), \quad (171)$$

де λ – проекція кутового моменту фотона ($\lambda = 0$ – лінійна поляризація, $\lambda = \pm 1$ – циркулярна поляризація), k – польність фотона. У подальшому будемо розглядати взаємодію з лінійно-поляризованими фотонами. Тоді для величини $\Delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}, \omega)$ у (161) на великих відстанях ($r \rightarrow \infty$) маємо

$$\Delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta_1 \rho(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\frac{\alpha_k(\omega)}{r^{k+1}} P_k(\theta). \quad (172)$$

Тут $\alpha_k(\omega)$ – комплексна k -польна динамічна поляризованість. На малих ($r \rightarrow 0$) відстанях функція $\Delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}, \omega)$ веде себе таким чином:

$$\Delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta_1 \rho(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\beta_k(\omega) r^k P_k(\theta), \quad (173)$$

де $\beta_k(\omega)$ – комплексна k -польна динамічна функція екранування. У (172) і (173) $P_k(\theta) \equiv P_k(\cos \theta)$ – поліноми Лежандра. У (172) використано, що k -польна динамічна поляризованість атомної системи це така величина:

$$\alpha_k(\omega) = \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) \Delta_1 \rho(\mathbf{r}, \omega). \quad (174)$$

Динамічна функція екранування $\beta_k(\omega)$ у (173) є важливою фізичною величиною. Вона характеризує динамічне, залежне від частоти, екранування електронами атома його ядра. На малих відстанях від ядра сумарне поле дорівнює $V_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega) =$

$= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + \Delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}, \omega) = [1 - \beta_k(\omega)] V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)$. На певних частотах це екранування може бути повним ($\beta_k(\omega) = 1$), а на інших частковим (менше від 1) та навіть рівним 0. Дипольна ($k = 1$) статична ($\beta_1(0)$) величина екранування дорівнює N/Z [558–560], де N – кількість електронів, а Z – заряд ядра. Таким чином, для нейтральних атомів статичне екранування дорівнює 1.

Індукований обмінно-кореляційний потенціал $\Delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \omega)$ у (161) є сумою обмінного і кореляційного індукованих потенціалів (також використано лінеаризоване наближення для розкладу величин коло основного стану атомної системи з густиною електронів $\rho(\mathbf{r})$):

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{xc}}(\mathbf{r}, \omega) &\cong \left. \frac{\partial V_{\text{xc}}}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}, \omega) = \\ &= \left. \frac{\partial V_x}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}, \omega) + \left. \frac{\partial V_c}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}, \omega). \end{aligned} \quad (175)$$

У випадку парамагнітного електронного газу вище було наведено релятивістський вираз для густини обмінної енергії ε_x^{R} (див. (121)–(123)) у вигляді поправки-множника до нерелятивістського $\varepsilon_x^{\text{NR}}$. Таке врахування релятивізму у динамічному випадку, що розглядається, також відіграє і на індукованому обмінному потенціалі $\Delta V_x(\mathbf{r}, \omega)$ [509].

Індукований релятивістський обмінний потенціал ΔV_x^{R} , пов'язаний зі зміною $\Delta \rho$ електронної густини атома, що знаходиться у зовнішньому електричному полі, нами виражено через індукований нерелятивістський потенціал ΔV_x^{NR} з врахуванням релятивістської поправки

$$\begin{aligned} \Delta V_x^{\text{R}}(\mathbf{r}, \omega) &\cong \left. \frac{\partial V_x^{\text{R}}}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}, \omega) = \Delta V_x^{\text{NR}}(\mathbf{r}, \omega) + \\ &+ \left[V_x^{\text{NR}}(\mathbf{r}) \frac{d\Psi_{\text{R}}}{d\rho} + \bar{\Psi}_{\text{R}} \frac{dV_x^{\text{NR}}}{d\rho} \right]_{\rho_0} \Delta \rho(\mathbf{r}, \omega), \end{aligned} \quad (176)$$

де $\bar{\Psi}_{\text{R}} = \Psi_{\text{R}} - 1$. Використовуючи (120) і вираз для $V_x^{\text{NR}}(r_s) = 4/3\varepsilon_x^{\text{NR}}$, маємо для похідних у (176):

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi_{\text{R}}}{d\rho} &= \frac{\pi^2}{\eta^2} \frac{1,5}{(c\beta)^3} \left[1 - (\beta^2 + \eta^2) \frac{2\Psi_{\text{R}} + 1}{3} \right], \\ \frac{dV_x^{\text{NR}}}{d\rho} &= \frac{dV_x^{\text{NR}}}{dr_s} \frac{dr_s}{d\rho} = -(9\pi\rho^2)^{-1/3}. \end{aligned} \quad (177)$$

Ці релятивістські поправки нами було реалізовано в обчислювальних програмах для динамічного відгуку електронів.

3.3. Узагальнення для спин-поляризованих систем

Для розгляду атомних систем, які містять напівзаповнені електронні підоболонки, слід відштовхуватися від рівнянь Кона–Шема у НЛСГ:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}^s(\mathbf{r})\right] \varphi_{is}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{is} \varphi_{is}(\mathbf{r}), \quad (178)$$

де ефективний потенціал є спин-залежним $s = \uparrow, \downarrow$

$$V_{\text{eff}}^s(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^s(\mathbf{r}), \quad (179)$$

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}') + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (180)$$

$$V_{\text{xc}}^s(\mathbf{r}) = \frac{\delta V_{\text{xc}}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_s}, \quad (181)$$

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \sum_i w_{is} |\varphi_{is}(\mathbf{r})|^2. \quad (182)$$

Відповідно, для двох ефективних потенціалів $V_{\text{eff}}^s(\mathbf{r})$ маємо такі рівняння на функції Гріна:

$$[-\nabla^2 - V_{\text{eff}}^s(\mathbf{r}) + E^s] G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E^s) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (183)$$

та дві координатно-частотні сприйнятливості

$$\begin{aligned} \chi_{0s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = & \sum_{k \leq F_s} [\varphi_{ks}^*(\mathbf{r}) \varphi_{ks}(\mathbf{r}') G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{ks} + \omega) + \\ & + \varphi_{ks}(\mathbf{r}) \varphi_{ks}^*(\mathbf{r}') G_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_{ks} - \omega)]. \end{aligned} \quad (184)$$

Наведені вище рівняння тепер мають матричну структуру [561]:

$$\begin{aligned} V_{\text{ind}}^s(\mathbf{r}, \omega) = & \Delta V_{\text{H}}(\mathbf{r}, \omega) + \Delta V_{\text{xc}}^s(\mathbf{r}, \omega) = \\ = & \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta \rho(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial V_{\text{xc}}^s}{\partial \rho_{\uparrow}} \Big|_{\rho_0} \Delta \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}, \omega) + \\ & + \frac{\partial V_{\text{xc}}^s}{\partial \rho_{\downarrow}} \Big|_{\rho_0} \Delta \rho_{\downarrow}(\mathbf{r}, \omega), \end{aligned} \quad (185)$$

$$V_{\text{tot}}^s(\mathbf{r}, \omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + V_{\text{ind}}^s(\mathbf{r}, \omega), \quad (186)$$

$$\Delta \rho_s(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_{0s}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \cdot V_{\text{tot}}^s(\mathbf{r}', \omega). \quad (187)$$

Рівняння на $\Delta \rho_s(\mathbf{r}, \omega)$ і $V_{\text{tot}}^s(\mathbf{r}, \omega)$ тепер мають вигляд

$$\begin{pmatrix} \Delta \rho_{\uparrow} \\ \Delta \rho_{\downarrow} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{0\uparrow} & 0 \\ 0 & \chi_{0\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{\text{ext}} \\ V_{\text{ext}} \end{pmatrix} +$$

$$\begin{aligned} & + \begin{pmatrix} \chi_{0\uparrow} & 0 \\ 0 & \chi_{0\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{\uparrow\uparrow} & K_{\uparrow\downarrow} \\ K_{\downarrow\uparrow} & K_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \rho_{\uparrow} \\ \Delta \rho_{\downarrow} \end{pmatrix}, \\ \begin{pmatrix} V_{\text{tot}}^{\uparrow} \\ V_{\text{tot}}^{\downarrow} \end{pmatrix} = & \begin{pmatrix} V_{\text{ext}} \\ V_{\text{ext}} \end{pmatrix} + \\ & + \begin{pmatrix} K_{\uparrow\uparrow} & K_{\uparrow\downarrow} \\ K_{\downarrow\uparrow} & K_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{0\uparrow} & 0 \\ 0 & \chi_{0\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{\text{tot}}^{\uparrow} \\ V_{\text{tot}}^{\downarrow} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Елементи операторної матриці K мають вигляд

$$K_{ss'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial V_{\text{xc}}^s}{\partial \rho_{s'}} \Big|_{\rho_0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (188)$$

Ефективна міжелектронна взаємодія Γ також має матричну структуру

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Gamma_{\uparrow\uparrow} & \Gamma_{\uparrow\downarrow} \\ \Gamma_{\downarrow\uparrow} & \Gamma_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} = & \begin{pmatrix} K_{\uparrow\uparrow} & K_{\uparrow\downarrow} \\ K_{\downarrow\uparrow} & K_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} + \\ & + \begin{pmatrix} K_{\uparrow\uparrow} & K_{\uparrow\downarrow} \\ K_{\downarrow\uparrow} & K_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{0\uparrow} & 0 \\ 0 & \chi_{0\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_{\uparrow\uparrow} & \Gamma_{\uparrow\downarrow} \\ \Gamma_{\downarrow\uparrow} & \Gamma_{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Бачимо, що недіагональні елементи матриці K переплутують компоненти різних спинів. Для похідних $\partial V_{\text{xc}}^s / \partial \rho_{s'}$ можна отримати аналітичні вирази (для двох типів кореляційного потенціалу [501, 505]). Зауважимо, що для похідних від обмінних потенціалів виконуються рівності: $\partial V_x^{\uparrow} / \partial \rho_{\downarrow} = \partial V_x^{\downarrow} / \partial \rho_{\uparrow} = 0$.

У роботі [562] дано узагальнений підхід до лінійного відгуку спин-поляризованої системи електронів атома на зовнішнє поле у спин-поляризованому наближенні ТФГ. Для функцій сприйнятливості використано функціональні похідні від функціонала енергії по зовнішньому полю. Проведено конкретні розрахунки цих функцій для низки атомів з заповненою та незаповненою оболонкою.

Часозалежне наближення залежного від спіну метода ХФ, НВФО, було розвинуто у роботах [556, 557].

3.4. Узагальнення на виключення самодії електронів

Лінійний самоузгоджений відгук атомної системи з однією електронною підоболонкою $i \equiv (nl)^k$ на зовнішнє ЕМ поле узагальнюється [563], завдяки врахуванню поправки на виключення самодії електронів (див. вище). Рівняння Кона–Шема для такої системи, мають такий вигляд:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}^i(\mathbf{r})\right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (189)$$

$$V_{\text{eff}}^i(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + V_{\text{H}}^i(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^i(\mathbf{r}), \quad (190)$$

$$V_{\text{H}}^i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{(k-1)\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (191)$$

$$V_{\text{xc}}^i(\mathbf{r}) = V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}] - V_{\text{xc}}^i[\rho_i(\mathbf{r}), \mathbf{r}], \quad (192)$$

де $\rho(\mathbf{r}) = k\rho_i(\mathbf{r}) = k|\varphi_i(\mathbf{r})|^2$. Ефективний потенціал підоболонки та його складові, як і у рівняннях ХФ, визначається її характеристиками.

Зміна (відгук) електронної густини під дією зовнішнього поля має вигляд

$$\Delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \tilde{\chi}_0^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \cdot V_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (193)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_0^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{k \leq F} [\varphi_k^*(\mathbf{r})\varphi_k(\mathbf{r}')G^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k + \omega) + \\ + \varphi_k(\mathbf{r})\varphi_k^*(\mathbf{r}')G^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon_k - \omega)]. \end{aligned} \quad (194)$$

Одноелектронна функція Гріна у (194) знаходиться при розв'язку рівняння з ефективним потенціалом $V_{\text{eff}}^i(\mathbf{r})$.

Індуковане внутрішньоатомне поле $V_{\text{ind}}^i(\mathbf{r}, \omega)$ описується потенціалами $\Delta V_{\text{H}}^i(\mathbf{r}, \omega)$ і $\Delta V_{\text{xc}}^i(\mathbf{r}, \omega)$:

$$\begin{aligned} V_{\text{ind}}^i(\mathbf{r}, \omega) = \Delta V_{\text{H}}^i(\mathbf{r}, \omega) + \Delta V_{\text{xc}}^i(\mathbf{r}, \omega) = \\ = \int d\mathbf{r}' K^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \Delta\rho_i(\mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (195)$$

У цьому виразі індуковані внутрішньоатомні потенціали дорівнюють: хартрійський

$$\Delta V_{\text{H}}^i(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \frac{\Delta\rho_i(\mathbf{r}', \omega)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (196)$$

і обмінно-кореляційний, у лінеаризованому наближенні,

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{xc}}^i(\mathbf{r}, \omega) = \\ = \left. \frac{\partial V_{\text{xc}}}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \Delta\rho(\mathbf{r}, \omega) - \left. \frac{\partial V_{\text{xc}}}{\partial \rho_i} \right|_{\rho_{i0}} \Delta\rho_i(\mathbf{r}, \omega). \end{aligned} \quad (197)$$

Оператор $K^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ в (195) має вигляд

$$\begin{aligned} K^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + k \left. \frac{\partial V_{\text{xc}}}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \\ - \left. \frac{\partial V_{\text{xc}}}{\partial \rho_i} \right|_{\rho_{i0}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (198)$$

Повне поле, що діє на електрони атомної системи

$$\begin{aligned} V_{\text{tot}}^i(\mathbf{r}, \omega) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + V_{\text{ind}}^i(\mathbf{r}, \omega) = \\ = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + \int d\mathbf{r}' K^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \Delta\rho_i(\mathbf{r}', \omega). \end{aligned} \quad (199)$$

Відгук електронів на це повне поле буде

$$\Delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \tilde{\chi}_0^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \cdot V_{\text{tot}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (200)$$

де сприйнятливість $\tilde{\chi}_0^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega)$ задовольняє операторне рівняння

$$\tilde{\chi}_0^i = \chi_0^i - \chi_0^i K^i \tilde{\chi}_0^i. \quad (201)$$

У першому наближенні $\tilde{\chi}_0^i = \chi_0^i$ та, таким чином, (200) переходить у

$$\Delta\rho(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_0^i(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) \cdot V_{\text{tot}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (202)$$

Це дозволяє написати таке рівняння на повне поле:

$$V_{\text{tot}}^i = V_{\text{ext}} + K^i \chi_0^i V_{\text{tot}}^i. \quad (203)$$

Аналогічно наведеному вище ітераційному способу розв'язку цього рівняння можна написати це рівняння з ефективною взаємодією

$$V_{\text{tot}}^i = V_{\text{ext}} + \Gamma^i \chi_0^i V_{\text{ext}}, \quad \Gamma^i = K^i + K^i \chi_0^i \Gamma^i. \quad (204)$$

Наведений формалізм прямо може бути застосований до водневоподібних та гелієподібних атомних систем або до позитивних іонів з однією підоболонкою. Можливе узагальнення даного підходу для більш складних атомів потребує використання моделі атома з остовом (*core*), у полі якого знаходиться одна *s*-, *p*-, *d*- або *f*- підоболонка, що має певне число електронів. Для цієї підоболонки проводиться у явному вигляді наведена вище процедура виключення самодії електронів при відгуку на зовнішнє поле. При знаходженні потенціалу та інших характеристик остову самодія також виключається. При цьому вважаємо, що остів не дуже сильно спотворюється при збуренні валентної підоболонки.

Для залежної від часу теорії функціонала густини [77, 520, 526, 564, 565] вельми цікавим до вирішення проблеми виключення самодії є підхід у роботах [566–568]. Тут використовують оптимізований

ефективний потенціал (ОЕП). Цей потенціал отримують з вимоги, щоб спінові орбіталі, які отримують з рівнянь Кона-Шема з цим потенціалом, мінімізували функціонал повної енергії. З цим потенціалом проводять процедуру виключення самодії. Залежний від часу лінійний відгук атомної системи, що описують у такому підході, застосовується до обчислення повних і парціальних перерізів фотоіонізації атома неона. Схема методу подібна наведеній вище, але координатно-частотну сприйнятливості визначають саме для такого потенціалу. Це дозволяє описати резонансну структуру перерізів у області збудження автоіонізаційних станів. Використання такого потенціалу хоча і є досить громіздким, але знімає труднощі з наявністю декількох внутрішньоатомних підоболонкових потенціалів, внаслідок застосування звичайної схеми виключення самодії. Важливою перевагою також є можливість дослідження відгуку електронів у негативних іонах [568]. У роботах [569, 570] метод з робіт [566, 567] застосовано для вивчення процесів багатофотонної іонізації і генерації високих гармонік у атомах He, Ne, Ar у сильних ЕМ полях.

4. Енергетичні характеристики багатоелектронних атомних систем

4.1. Енергії збуджених станів атомних систем. Модифікована формула Рідберга

Нехай певна електронна конфігурація системи розглядається в ролі остову (core) з зарядом Z_c . Її енергія, по відношенню до електронної конфігурації основного стану [0] системи у нейтральному стані, дорівнює різниці повних енергій їх електронних конфігурацій:

$$E(\text{core}) = E[\text{core}] - E[0], \quad (205)$$

та збігається з сумою відповідних потенціалів іонізації, які визначаються зарядом Z_c . Енергії електронних конфігурацій з одним, двома та трьома електронами у полі остова – $[\text{core } n_1 l_1]$, $[\text{core } n_1 l_1 n_2 l_2]$, $[\text{core } n_1 l_1 n_2 l_2 n_3 l_3]$ – будуть

$$E(\text{core } n_1 l_1) = E(\text{core}) - \Delta E_1, \quad (206)$$

$$E(\text{core } n_1 l_1 n_2 l_2) = E(\text{core}) - \Delta E_2, \quad (207)$$

$$E(\text{core } n_1 l_1 n_2 l_2 n_3 l_3) = E(\text{core}) - \Delta E_3. \quad (208)$$

У цих формулах використано позначення

$$\Delta E_1 = E[\text{core}] - E[\text{core } n_1 l_1], \quad (209)$$

$$\Delta E_2 = E[\text{core}] - E[\text{core } n_1 l_1 n_2 l_2], \quad (210)$$

$$\Delta E_3 = E[\text{core}] - E[\text{core } n_1 l_1 n_2 l_2 n_3 l_3]. \quad (211)$$

Ці загальні співвідношення у випадку автоіонізаційних (AIC) та автовідривних (ABC) станів атомів та негативних іонів можуть бути основою введення напівемпіричних наближень, у яких використовують надійно визначені енергетичні характеристики атомних систем. Наприклад, такі як потенціали іонізації, енергії збудження [571]. Співвідношення (209)–(211) разом з (205)–(208) можуть розглядатися як наближені, якщо поле остову та його повна енергія незмінні у рамках якого-небудь наближення. Але ці співвідношення можна використати і як точні, якщо енергія електронної конфігурації остову може змінюватися (інакше кажучи, остів релаксує, тобто перебудовується) в результаті переходів електронів у різні стани, наприклад, при збудженні у вказані конфігурації $n_1 l_1$, $n_2 l_2$, $n_3 l_3$.

Одним з достатньо задовільних напівемпіричних наближень для оцінки енергій ΔE_i може бути використання модифікованої формули Рідберга (МФР) [572–574]. В ній приймається, що електронна конфігурація остову незмінна (“заморожена”) та використано сталі екранування для двота триелектронних конфігурацій і квантові дефекти одноелектронних конфігурацій. Наприклад, для двоелектронної конфігурації $(\text{core } n_1 l_1 n_2 l_2) \equiv \equiv (\text{core } (1)(2))$ ($R = 13,6058$ eВ):

$$\Delta E_2 = \frac{(Z_c - \sigma_1^2)^2}{(n_1 - \delta_1)^2} R + \frac{(Z_c - \sigma_2^1)^2}{(n_2 - \delta_2)^2} R. \quad (212)$$

Подібним є розрахунок енергій одноелектронних рідбергівських станів атомів і іонів, які характеризуються тільки квантовим дефектом. У [575] використано модифікований метод ТФ [576] з врахуванням поляризованості іонного остову. У цьому методі введено поправку на граничні умови. Розраховані значення квантового дефекту збігаються з експериментальними з точністю до декількох процентів.

Таке, хоча і напівемпіричне, представлення енергій електронних конфігурацій досить важливе, оскільки дозволяє достатньо задовільно з кількісного боку та адекватно з якісного, оцінити енер-

гії саме багатоелектронних або з діркою у субвалентній підоболонці, станів. У сучасній атомній фізиці, для пояснення спостережуваних і досліджуваних явищ та процесів широко долучають такі стани, що зобов'язані складній міжелектронній взаємодії у атомних системах – внутрішньо- та міжоболонковим типам кореляційної взаємодії. Потужні обчислювальні методи мають великі розрахункові труднощі при обчислюванні таких характеристик.

Якщо базуватися на формулах (205)–(211) можна, поряд з МФР (212), використати також таку напівемпіричну методику для оцінки енергій електронних конфігурацій. Позначимо електронну конфігурацію певного збудженого стану (наприклад, АІС) атомної системи через W_i' . Тоді енергія збудження цього стану (завдяки переходу електрона з підоболонки W_i у підоболонку nl), що відлічують від основного стану системи, можна виразити так (позначення [571]):

$$E(W_i') = E[W_i'] - E[0], \quad (213)$$

де $E[0]$ і $E[W_i']$ – повні енергії електронної оболонки в основному і збудженому станах, відповідно. Якщо електрон не зв'язується у nl -підоболонці, а видаляється з атомної системи (тобто при іонізації), енергія іонізації підоболонки W_i (рівна енергії зв'язку електрона ε_{W_i}) становить

$$E(W) = E[W_i] - E[0] \equiv \varepsilon_{W_i}. \quad (214)$$

Величина $E[W_i]$ – це повна енергія електронної оболонки позитивного іона з діркою у W_i -підоболонці. Використовуючи (213) разом з (214), можна отримати для енергії збудження АІС W_i' :

$$E(W_i') = \varepsilon_{W_i} + \Delta E(W_i'), \quad (215)$$

де

$$\Delta E(W_i') = E[W_i'] - E[W_i]. \quad (216)$$

Якщо у ролі ε_{W_i} використати експериментальні значення енергії зв'язку, а величину $\Delta E(W_i')$ розрахувати у якому-небудь самоузгодженому методі, то можна отримати напівемпіричні значення енергій збудження станів W_i' .

Для розрахунку енергії збудженого стану W_i'' негативного іона (АВС), який утворюється у процесі розсіювання електрона, коли атомний електрон переходить з W_i -підоболонки у nl -підоболонку, а налітаючий електрон зв'язується у

$n'l'$ -підоболонці, можна отримати подібно до (215):

$$E(W_i'') = \varepsilon_{W_i} + \Delta E(W_i''), \quad (217)$$

де

$$\Delta E(W_i'') = E[W_i''] - E[W_i]. \quad (218)$$

Тут $E[W_i'']$ – повна енергія електронної конфігурації W_i'' негативного іона.

Представлення енергій АІС та АВС у вигляді (215) і (217) є зручним завдяки зменшенню обчислювальної або методичної похибки вибраного теоретичного наближення, внаслідок того, що енергетичні добавки (216), (218) виражено через різницю повних енергій. Повні енергії електронних конфігурацій АІС і АВС ми розраховуємо у скалярно-релятивістському підході, використовуючи локальне наближення ТФГ з виключенням енергії самодії електронів.

4.2. Розрахунок енергій автоіонізаційних та автовідривних станів атомів

Наведемо оціночні результати розрахунків енергій збудження складних багатоелектронних конфігурацій високозбуджених, автоіонізаційних і автовідривних, станів низки атомів і іонів. На нашу думку, на цій основі можна провести більш широкі оцінки і розрахунки в цій області для визначення особливостей міжелектронного екранування.

4.2.1. Атоми інертних газів

При енергіях, що надаються атомній системі, перевищуючих енергію збудження одного електрона субвалентної підоболонки (або більш глибоких внутрішніх) або при одночасному збудженні двох валентних електронів, збуджуються стани (АІС), які розташовані вище потенціалів іонізації, у так званій автоіонізаційній області спектра. На цих станах також стає можливим утворення станів негативного іона (АВС). Ці високозбуджені стани відіграють велику роль у різноманітних процесах взаємодії та, зокрема, необхідні для аналізу у спектроскопії метастабільних станів атомів у автоіонізаційній області енергій [577, 578].

Для інтерпретації резонансної структури різних перерізів збудження, яка зумовлена різноманітними динамічними ефектами, необхідним є розрахунок енергій вказаних станів.

Для напівемпіричного розрахунку енергій електронних конфігурацій деяких АІС і АВС необхідно використовувати різні теоретичні наближення, які дозволяють визначити як енергетичні положення резонансних особливостей у диференціальних перерізах збудження, так і оцінити механізми заселення станів.

4.2.2. Гелій

Достатньо велика кількість особливостей функцій збудження метастабільних станів зумовлена динамікою утворення та розпаду АІС і АВС таких конфігурацій $2s^2$, $2s2p$, $2p^2$ і $2s^22p$, $2s2p^2$, $2p^3$ [577,578].

У випадку атома гелію величина енергетичної добавки типу (216) або (218) є різницею повних енергій основного і збудженого станів атома, розрахованих теоретично і вимірних експериментально. Її значення дорівнює $\Delta E = -0,46$ еВ, при цьому експериментальна величина повної енергії атома He становить $-(I_1 + I_2) = -79,0056$ еВ. У табл. 3 наведено результати оціночного розрахунку енергій 2S термів АВС, порівняння з даними [579], енергій 1S термів АІС. Також наведені розраховані з використанням даної методики [580] енергії деяких АІС, усереднені по термах, з конфігураціями $2snl$ ($nl = 2s, 2p, 3s, 3p, 3d$) і $2pnl$ ($nl = 2p, 3s, 3p, 3d$), а також енергія АВС He^- конфігурації $2s^22p^2P$, яка лежить нижче відповідного АІС $2s^2$. Можна зробити висновок про задовільне узгодження з експериментом. Енергії АІС $2snl$ і $2pnl$ лежать нижче станів $2s$, $2p$ позитивного іона He^+ , що мають енергію 65,40 еВ. Терм АВС $2s^22p$ дійсно розташований під АІС $2s^2$ та спорідненість до електрона для нього дорівнює $-0,88$ еВ.

Більш багатоелектронні атоми інертних газів у ближній автоіонізаційній області спектра мають дві гілки збуджених атомних станів, що відповідають електронним конфігураціям $np^4n_1l_1n_2l_2$ і $nsnp^6n'l'$ ($n = 2-5$ для Ne , Ar , Kr , Xe , відповідно). Під ними розташовані АІС з конфігураціями $np^4n_1l_1n_2l_2n_3l_3$ і $nsnp^6n'l'n''l'''$ [577, 578, 581–585].

Для вказаних двох гілок збудження АІС формула (215) набуває вигляду

$$E(np^4n_1l_1n_2l_2) = I_1 + I_2 + \Delta E_1, \quad (219)$$

$$E(nsnp^6n'l') = I_1 + E(nsnp^6) + \Delta E_2,$$

де I_1, I_2 – потенціали іонізації атома і однократно-го позитивного іона, відповідно; $E(nsnp^6)$ – енергія збудженого стану позитивного іона, відносно його основного стану. Енергетичні добавки ΔE_1 і ΔE_2 становлять для АІС

$$\Delta E_1 = E[np^4n_1l_1n_2l_2] - E[np^4], \quad (220)$$

$$\Delta E_2 = E[nsnp^6n'l'] - E[nsnp^6],$$

і для АВС

$$\Delta E_1 = E[np^4n_1l_1n_2l_2n_3l_3] - E[np^4], \quad (221)$$

$$\Delta E_2 = E[nsnp^6n'l'n''l'''] - E[nsnp^6].$$

Для розрахунку енергій АІС і АВС таких атомів було використано напівемпіричну методику, подібну запропонованій у [571] для обчислення енергій оже-електронів, з використанням формул (213)–(221).

Відзначимо, що розрахунок енергій АІС (АВС), наприклад, для першої гілки збудження $np^4n_1l_1n_2l_2(n_3l_3)$ – можна здійснити, використовуючи тільки потенціал I_1 , тобто

$$E(np^4n_1l_1n_2l_2) = I_1 + \Delta E_1, \quad (222)$$

Таблиця 3. Енергії АВС і АІС атома гелію

Конфігурація	E , еВ	Експеримент [579]
$1s2s^2$	19,46	$19,367 \pm 0,005$
$1s3s^2$	22,39	$22,450 \pm 0,005$
$1s4s^2$	22,38	$23,443 \pm 0,005$
$1s5s^2$	23,82	$23,860 \pm 0,005$
$2s^22p$	57,67	
$2s^2$	58,55	
$2s2p$	59,21	
$2s3s$	63,46	
$2s3p$	63,70	
$2s3d$	64,00	
$2p^2$	59,76	
$2p3s$	63,64	
$2p3p$	63,82	
$2p3d$	64,19	
$3s^2$	69,74	
$4s^2$	73,72	
$5s^2$	75,59	
$6s^2$	76,62	
$7s^2$	77,24	
$8s^2$	77,65	
$9s^2$	77,93	

де

$$\Delta E_1 = E[np^4n_1l_1n_2l_2] - E[np^5]. \quad (223)$$

В цьому випадку $\Delta E_1 > 0$.

4.2.3. Неон і аргон

Добавки, які витікають з формул (220), (216) і (218), від’ємні. Розраховані нами потенціали іонізації мають такі значення – для Ne: $I_1^{\text{DFT}} = 22,99$ еВ, $I_2^{\text{DFT}} = 44,05$ еВ (експериментальні величини $I_1^{\text{exp}} = 21,57$ еВ, $I_2^{\text{exp}} = 40,96$ еВ [586]); для Ar: $I_1^{\text{DFT}} = 16,41$ еВ; $I_2^{\text{DFT}} = 29,02$ еВ; $I_1^{\text{exp}} = 15,76$ еВ; $I_2^{\text{exp}} = 27,63$ еВ [586]. Енергії збудження $2s2p^6$ -стану іона Ne^+ становлять: $E^{\text{DFT}}(2s2p^6) = 22,41$ еВ, $E^{\text{exp}}(2s2p^6) = 26,91$ еВ [586]; а $3s3p^6$ -станів Ar^+ – $E^{\text{DFT}}(3s3p^6) = 14,46$ еВ, $E^{\text{exp}}(3s3p^6) = 13,48$ еВ [586]. У табл. 4 і 5 наведено значення енергій АІС і АВС, які розраховано з використанням експериментальних значень $I_{1,2}^{\text{exp}}$ і $E^{\text{exp}}(nsp^6)$. Там також наведено значення енергетичних добавок ΔE_1 і ΔE_2 для енергій АІС і АВС, по відношенню до основного стану відповідного двократного позитивного іона.

Для електронних конфігурацій $2p^43s^2$ і $2p^43s3p$ атома Ne, розраховані за формулами (222), (223)

Таблиця 4. Енергії АІС і АВС атома неону

$2p^4n_1l_1n_2l_2(n_3l_3)$			$2s2p^6nl(n'l')$		
Конфіг.	E , еВ	$-\Delta E_1$, еВ	Конфіг.	E , еВ	$-\Delta E_2$, еВ
$2p^43s^2$	41,69	20,84	$2s3s$	43,52	4,950
$3s^23p$			$3s^2$	42,83	5,644
$3s^23d$			$3s3p$		
$2p^43s3p$	44,58	17,95	$2s3p$	45,46	3,013
$3s3p^2$	44,23	18,30	$3p^2$	45,32	3,150
$2p^43s3d$	47,16	15,37	$2s4s$	46,55	1,931
$3s3d^2$	47,22	15,31	$4s^2$	46,19	2,282
$2p^43s4s$	46,67	15,86	$2s3d$	47,00	1,476
$3s4s^2$	46,28	16,25	$3d^2$	46,97	1,504
$2p^43s4p$	47,30	15,23	$2s4p$	47,08	1,393
$3s4p^2$	47,05	15,48	$4p^2$	46,82	1,660
$2p^43p^2$	47,58	14,95	$2s4d$	47,63	0,850
$3p^3$	46,87	15,66	$2s5s$	47,44	1,035
$2p^43p3d$	50,43	12,10	$5s^2$	47,24	1,236
$3p3d^2$	50,53	12,00			
$2p^43d^2$	53,65	8,880			
$3d^3$	53,64	8,888			
$2p^44s^2$	53,12	9,404			

значення енергій (44,77 еВ, $\Delta E_1 = 23,20$ еВ і 47,66 еВ, $\Delta E_1 = 26,10$ еВ) лежать вище енергій, отриманих за формулами (219), (220), на величину $E = 3,09$ еВ (табл. 4). У випадку атома Ar для подібних конфігурацій $3p^44s^2$ і $3p^44s4p$ розраховані за цими формулами значення енергій дорівнюють 28,11 еВ ($\Delta E_1 = 12,35$ еВ) і 30,26 еВ ($\Delta E_1 = 14,50$ еВ), відповідно. Порівнюючи ці значення енергій з аналогічними у табл. 5, бачимо, що вони перевищують табличні на величину $\Delta E = 1,39$ еВ. Співставляючи між собою енергії станів, розраховані за (219), і (222), (223), можна знайти, що $\Delta E = I_2^{\text{DFT}} - I_2^{\text{exp}}$. Звідси випливає, що використання експериментального значення потенціалу іонізації однократного іона (I_2^{exp}) у (219) дозволяє компенсувати неточність теоретичних на-

Таблиця 5. Енергії АІС і АВС атома аргону

$3p^4n_1l_1n_2l_2(n_3l_3)$			$3s3p^6nl(n'l')$		
Конфіг.	E , еВ	$-\Delta E_1$, еВ	Конфіг.	E , еВ	$-\Delta E_2$, еВ
$3d^2$	30,41	12,98	$3s3d$	27,54	1,70
$3d^3$			$3d2$		
$3d4s$	28,42	14,97	$3s4s$	25,27	3,97
$3d4s^2$			$4s2$	24,59	4,65
$3d4p$	30,00	13,39	$3s4p$	26,85	2,39
$3d4p^2$	29,72	13,67	$4p2$	26,62	2,62
$3d4d$	31,71	11,68	$3s5s$	27,49	1,75
$3d4d^2$	31,63	11,76	$5s2$	27,16	2,08
$3d5s$	31,19	12,20	$3s5p$	28,22	1,02
$3d5s^2$	31,12	12,28	$5p2$	27,76	1,48
$3d5p$	31,92	11,47			
$3d5p^2$	31,44	11,95			
$4s^2$	26,72	16,67			
$4s^24p$					
$4s4p$	28,87	14,52			
$4s4p^2$	28,48	14,91			
$4p^2$	31,38	12,01			
$4p^3$	30,44	12,95			
$4p5s$	33,12	10,27			
$4p5s^2$	32,95	10,44			
$4p5p$	33,71	9,68			
$4p5p^2$	33,49	9,90			
$5s^2$	35,60	7,79			
$5s^25p$	35,43	7,96			
$5s5p$	36,16	7,23			
$5s5p^2$	36,03	7,36			
$5p^2$	36,90	6,49			
$5p^3$	36,64	6,75			

ближень у розрахунку повних енергій електронних конфігурацій. Здається, ці міркування справедливі і відносно енергій АІС (АВС) іншої гілки збудження, де використовується експериментальне значення енергії збудження $E(nsnp^6)$ іона.

Відзначимо також, що у наведених вище формулах можна використовувати не тільки емпіричні потенціали іонізації, а й надійно визначені енергії збудження, що, дозволить краще компенсувати недоліки тієї чи іншої теоретичної схеми розрахунку.

Виміряні [577, 578] положення особливостей збудження метастабільних станів атома неону розташовані у інтервалі енергій від 42 до 45,5 еВ. Тому для можливої інтерпретації результатів вимірів залучені такі електронні конфігурації: $2s2p^6nl(n'l')$ з $nl(n'l') = 3s(3s^2)$, $3p(3p^2)$ і $2p^43snl(n'l')$ з $nl(n'l') = 3p(3p^2)$ (табл. 4). Як видно з табл. 4, наш напівемпіричний розрахунок дає для Ne дещо занижені, порівняно з експериментальними, величини енергій станів. Ця розбіжність у більшості випадків не перевищує 0,1 еВ.

Цікаво, що експериментальне енергетичне положення особливості при $E = 42,88$ еВ добре збігається з теоретичною енергією АОС $2s2p^63s^2$ ($E = 42,83$ еВ). В [587] цей стан пов'язують з резонансним піком при $E = 43,10$ еВ. В цілому можна сказати, що розраховані нами енергії АІС і АВС дозволили дати інтерпретацію основним особливостям диференціальних перерізів збудження метастабільних станів неону при всіх вимірних кутах розсіювання.

Відзначимо, що АВС $3s3d^2$ і $3p3d^2$ атома неону згідно з розрахунками розташовані дещо вище відповідних АІС $3s3d$ і $3p3d$ (див. табл. 4). Це свідчить про те, що енергії даних конфігурацій незалежно розраховуються у вказаній теоретичній схемі – недостатнім є врахування у локальному наближенні кореляційної міжелектронної взаємодії, або про те, що ці конфігурації не реалізуються. На нашу думку, більш імовірно є перша причина – електронні конфігурації негативного іона, які містять d -електрон, потребують більш адекватної схеми розрахунків, наприклад, у багатоконфігураційному наближенні.

На відміну від атома неону, більш складна електронна оболонка атома аргону приводить до того, що значна частина АІС і АВС, наведених у табл. 5, зобов'язана переходу одного чи двох $3p$ -електронів (або одного $3s$ -електрона) у $3d$ -підоболонку. Як і у

випадку атома Ne, розраховані енергії дещо занижені порівняно з експериментальними. Але, достатньо впевнено інтерпретовано низку особливостей, які спостерігалися експериментально [577, 578] і деякі особливості неототожені раніше. Так, наш розрахунок впевнено пов'язує пік при $E = 24,60$ еВ з АВС $3s3p^64s^2$ негативного іона Ar^- , тим більше, що дана конфігурація містить один 2S -терм. Експериментальні виміри диференціальних перерізів методом спектроскопії метастабільних станів і теоретичні розрахунки енергій АІС і АВС атомів гелію, неону і аргону свідчать про важливу роль цих високозбуджених станів у механізмі заселення метастабільних рівнів при збудженні атомів електронами [577, 578].

4.2.4. Криптон і ксенон [578, 585]

Експериментальні значення потенціалу іонізації I_1 і енергії збудження $E(nsnp^6)$ атома криптоно, необхідні для розрахунків взято з [586]: $I_1 = 14,00$ еВ, $E(4s4p^6) = 13,52$ еВ. Зауважимо, що розраховані нами значення цих величин дещо більше і становлять: 14,79 еВ і 14,41 еВ, відповідно. Експериментальні значення потенціалу іонізації I_1 і енергії збудження $E(nsnp^6)$ атома ксенону також взято з [586]: $I_1 = 12,13$ еВ, $E(5s5p^6) = 11,27$ еВ, розраховані нами значення дорівнюють: 13,01 і 12,32 еВ.

У табл. 6 і 7 наведено значення енергій АІС і АВС, розраховані з використанням експериментальних величин $I_{1,2}^{exp}$ і $E^{exp}(nsnp^6)$. З цими атомами експерименти не проводилися. Але наші результати, разом з даними для більш легких атомів, можуть слугувати основою можливої інтерпретації спектра високозбуджених станів атомів інертних газів.

Необхідне подальше вдосконалення теоретичної методики обчислень з метою розрахунку термів електронних конфігурацій.

По МФР було розраховано енергії конфігурацій: АІС – $[Cd^{3+}]5p^3$ [573, 574, 590, 591]; $[Ti^{3+}]6p^3$ [592, 593]; $[Pb^{3+}(5d^{10}6s)]6p^3$ та АВС – $[Mg^{2+}]3p^3$ і $[Mg^{2+}]3p^4s^2$ [573, 574, 594]; $[K^{2+}]n_1l_1n_2l_2n_3l_3$ [573, 574, 595]; $[Zn^{2+}]4p^3$.

Енергії $ns^2(^1S_0)$ АІС атомів He, Be, Mg, Ca як різниця повних енергій збудженого і основного станів наведено у табл. 8. Для цих АІС енергії в [597] розраховано методом накладання конфігура-

Таблиця 6. Енергії АІС і АВС атома криптону

$4p^4n_1l_1n_2l_2(n_3l_3)$			$4s4p^6nl(n'l')$		
Конфіг.	E , еВ	Експер.	Конфіг.	E , еВ	Експер.
$4p^45s5p$	23,61	24,52 [588]	$4s5s$	23,42	23,47
			$5s^2$	22,82	[588] 22,79 [587]
$4p^45s5p$ $5s5p^2$	25,72 25,40	25,95 [588] 25,59 [589]	$4s5p$	24,98	224,93
			$5p^2$	24,76	[588] 24,74 [587]
$4p^45p^2$ $5p^3$	27,94 27,27		$4s6s$	25,92	25,82
			$6s^2$	25,57	[588] 25,92 [587]
$4p^45p5d$ $5p5d^2$	30,29 30,19		$4s5d$	26,42	26,53
					[588]
$4p^45d^2$ $5d^3$	32,89 32,73		$4s6p$	26,30	26,34
					[588]
$4p^46s^2$ $6s^26p$	31,68 31,54		$4s6d$	26,81	26,90
			$6d^2$	26,72	[588]
$4p^46s6p$ $6s6p^2$ $4p^46p^2$ $6p^3$	32,55 32,23 33,29 32,73		$4s7s$	26,65	26,60
					[588]

Таблиця 7. Енергії АІС і АВС атома ксенону

$5p^4n_1l_1n_2l_2(n_3l_3)$			$5s5p^6nl(n'l')$		
Конфіг.	E , еВ	Експер. [589]	Конфіг.	E , еВ	Експер. [589]
$5p^46s^2$	19,74	20,851 ^D	$5s6s$	19,48	–
		23,251 ^S	$6s^2$	18,86	–
$5p^46s6p$ $6s6p^2$	21,49 21,26	21,35	$5s6p$	20,80	20,95
		–	$6p^2$	20,73	–
$5p^46p^2$ $6p^3$	23,52 22,95	–	$5s7s$	21,72	21,80
		–			
$5p^46p6d$	25,47	–	$5s6d$	22,16	–
			$6d^2$	21,85	–
$5p^46d^2$ $6d^3$	27,69 27,74	–	$5s7p$	21,80	22,23
		–			
$5p^47s^2$	26,65	–	$5s7d$	22,66	–
			$7d^2$	22,51	–
$5p^47s^7p$	27,47	–	$5s8s$	22,13	22,50
$5p^47p^2$	28,57	–			

цій, використовуючи функції ХФ з врахуванням поляризованості остову та використанням експериментальних значень певних енергій.

У табл. 9 наведено енергії спорідненості E_a атомів до електрона [598, 599], розраховані як різниця повних енергій основних станів атома і негативного іона. Додатковий електрон в іоні заповнює зовнішні підоболонки у 1S_0 стані: у випадку атомів лужних елементів це конфігурація $ns(n = 1-7)$, а для атомів галогенів $np^5(n = 2-6)$. Деяке перебільшення отриманих нами значень E_a від експериментальних [600] для галогенів можна віднести на рахунок наявності 2-х термів $^2P_{1/2,3/2}$ в основному стані атома. Для негативного іона міді є великий вплив $3d^{10}$ -підоболонки на валентну $4s$, тому маємо дуже слабку сходиність самоузгодженої процедури.

Для негативних іонів енергії $ns^2(^1S_0)$ АВС розраховано як різниця повних енергій збудженої конфігурації іона і основного стану атома. У табл. 10

Таблиця 8. Енергії АІС атомів

Атом, конфігурація		Наші дані [596], еВ	Метод накладання конфігурацій [597], еВ
He	$2s^2$	59,01	57,91
	$3s^2$	70,20	69,38
	$4s^2$	74,18	–
	$5s^2$	76,05	–
	$6s^2$	77,08	–
	$7s^2$	77,70	–
	$8s^2$	78,11	–
	$9s^2$	78,39	–
	Be	$3s^2$	16,13
$4s^2$		21,26	–
$5s^2$		23,53	–
Mg	$4s^2$	12,98	13,04
	$5s^2$	17,40	–
	$6s^2$	19,43	–
Ca	$5s^2$	9,76	9,77
	$6s^2$	13,28	–
Zn	$5s^2$	17,29	–
	$6s^2$	22,33	–
Sr	$6s^2$	8,89	–
Cd	$6s^2$	16,46	–
	$7s^2$	21,77	–
Ba	$7s^2$	8,31	–
Ra	$8s^2$	8,45	–

наведено енергії однотермових 1S_0 АВС. Вперше в рамках ТФГ АВС негативного іона водню було розраховано у [604], тому бачимо добру узгодженість з нашими даними. Наведені у [604] ХФ значення енергій АВС H^- лежать вище відповідних порогів $2s$, $3s$, $4s$ – недостатнє врахування кореляційної взаємодії. У роботах [605–607], як і вище, використано метод накладання конфігурацій із замороженим остовом, для якого враховано поляризованість та використано експериментальні значення енергій певних станів.

Утворення АВС також можливе в атомах лужно-земельних елементів, які не мають спорідненості до електрона або її величина дуже мала (на рівні десятків меВ). При цьому налітаючий електрон з необхідністю має перевести один з внутрішніх електронів атома на більш вищу орбіталь та захопитися. У табл. 11 наведено енергії таких однотермових $^2S_{1/2}$ АВС [608]. Відлік енергії робиться від основного стану атома. Для конфігурації $1s2s^2$ іона He^- є експериментальне значення, яке отримано з даних розсіювання: $19,285-19,34 \pm 0,02$ еВ [600]. Бачимо, що наше значення вище цього на $0,63-0,58$ еВ. Основну частку $\sim 0,451$ еВ цієї неточності становить похибка у розрахунку основного стану атома He.

4.3. Вплив електронної оболонки атомної системи на форму бета-спектра

Питання про врахування впливу електронних оболонок атомних систем при аналізі характеристик бета-розпадів їх ядер виник з початку 80-х років. Ця фундаментальна задача знаходиться на стику ядерної і атомної тематик та інтерес до неї стимульований можливістю експериментального визначення маси спокою антинейтрино за граничною енергією β -спектра [609–613] (див. також [614–616]). При цьому врахування перерозподілу енергії на електронні ступені вільності треба проводити з достатньо великою точністю – ~ 1 еВ. Результати таких розрахунків необхідні не тільки для можливого розв’язку фундаментальної проблеми маси антинейтрино, а й для уточнення різноманітних характеристик бета-розпаду.

Зміна повної енергії основного стану електронних оболонок батьківської $\tilde{E}(Z)$ і дочірньої $(Z \pm 1)$ атомних частинок при β -розпаді є

$$\Delta E_{00} = E_0^{(Z)} - E_0^{(Z \pm 1)}, \quad (224)$$

а енергія збудженого дочірнього іона у n -му електронному каналі дорівнює

$$\Delta E_n^* = E_n^{(Z \pm 1)} - E_0^{(Z \pm 1)}. \quad (225)$$

Ці величини потрібні для аналізу балансу енергії у процесі та характеризують зсув граничної енергії бета-розпаду внаслідок наявності у атомної частинки електронної оболонки. У випадку β^- -розпаду $\Delta E_{00} > 0$, а при β^+ -розпаді $\Delta E_{00} < 0$. Значення енергії збудження ΔE_n^* завжди додатне.

Важливою величиною також є середня енергія збудження електронної оболонки іона дочірнього

Таблиця 9. Енергії спорідненості E_a атомів до електрона

Іон	E_a , eV	
	Наші дані	Експеримент [600]
H^-	0,715	$0,7539 \pm 0,0002$ [601]
Li^-	0,521	$0,61 \pm 0,05$
Na^-	0,478	$0,543 \pm 0,01$
K^-	0,456	$0,5012 \pm 0,0050$
Rb^-	0,439	$0,4859 \pm 0,0015$
Cs^-	0,381	$0,472 \pm 0,003$
Fr^-	0,286	–
Cu^-	–	$1,226 \pm 0,010$
Ag^-	1,469	$1,303 \pm 0,011$
Au^-	2,177	$2,3086 \pm 0,0007$
F^-	3,558	$3,448 \pm 0,005$
		$3,56 \pm 0,17$
Cl^-	3,813	$3,613 \pm 0,003$
Br^-	3,573	$3,363 \pm 0,003$
I^-	3,619	$3,059 \pm 0,002$
At^-	2,762	–

Таблиця 10. Енергії 1S_0 АВС негативних іонів

Іон, конфігурація		Наші дані [598, 602, 603], eV	Теорія, eV
H^-	$2s^2$	9,804	9,802 [604]
	$3s^2$	11,851	11,851 [604]
	$4s^2$	12,593	12,594 [604]
Li^-	$3s^2$	3,095	3,09 [605]
	$4s^2$	4,202	–
Na^-	$4s^2$	3,063	2,99 [606]
K^-	$5s^2$	2,465	2,40 [606]
Rb^-	$6s^2$	2,303	–

ядра [611, 613]:

$$\Delta \bar{E}^* = \sum_n W_n \Delta E_n^* \quad (226)$$

Тут W_n – імовірність дочірньому іону бути у n -му збудженому стаціонарному стані. У наближенні струсу вона не залежить від енергії бета-частинки:

$$W_n = |\langle \Psi_n^{(Z\pm 1)} | \Psi_0^{(Z)} \rangle|^2, \quad (227)$$

де $\Psi_0^{(Z)}$, $\Psi_n^{(Z\pm 1)}$ – хвильові функції стаціонарних станів атомних частинок до і після розпаду.

Розрахунки у ХФ наближенні [614–616] показують, що найбільшою є ймовірність електронній оболонці дочірнього ядра залишитися у тій самій конфігурації, що і у батьківського ядра. Зауважимо, що навіть без струсочного збудження, яке вна-

Таблиця 11. Енергії $^2S_{1/2}$ АВС негативних іонів атомів лужно-земельних елементів

Іон	E, eV	
	Конфігурація	Наші дані
He ⁻	1s2s ²	19,919
	1s3s ²	22,853
	1s4s ²	23,838
	1s5s ²	24,279
Be ⁻	2s3s ²	5,766
	2s4s ²	7,420
	2s5s ²	8,065
	1s3s ²	121,14
	1s4s ²	123,02
	1s5s ²	123,73
Mg ⁻	3s4s ²	4,678
	3s5s ²	6,131
	2s4s ²	87,23
	2s5s ²	88,82
	1s4s ²	1308,8
	1s5s ²	1310,4
Ca ⁻	4s5s ²	3,497
	3s5s ²	51,12
	2s5s ²	431,36
	1s5s ²	4047,9
Sr ⁻	5s6s ²	3,366
	4s6s ²	44,29
	3s6s ²	344,70
	2s6s ²	2192,0
	1s6s ²	16140

слідок розпаду ядра відбувається зі зміною материнської електронної конфігурації, електронна оболонка дочірньої атомної частинки може знаходитися у збудженому стані. Це результат можливо-го незбігання електронної конфігурації основного стану результуючого іона тій електронній конфігурації, яка дісталася йому від вихідного атома. Така ситуація характерна для розпадів ядер атомів перехідних елементів з незаповненими d - і f -підоболонками. Наприклад, конфігурація основного стану атома Ni є [Ar]3d⁸4s², а основного стану дочірнього іона Cu⁺ – [Ar]3d¹⁰. Тобто ця конфігурація атома Ni відповідає збудженню двох електронів конфігурації іона Cu⁺.

Величина $\Delta \bar{E}^*$ при струсі пов'язана з електронною густиною $\rho(r)$ батьківського атома:

$$\Delta \bar{E}^* = \Delta E_{00} - \Delta \bar{E}, \quad (228)$$

де $\Delta \bar{E}$ – зміна енергії електронних оболонок атомних частинок, усереднена по каналах електронного збудження

$$\Delta \bar{E} = \pm \langle \Psi_0^{(Z)} | \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} | \Psi_0^{(Z)} \rangle = \pm \int dr \rho(r)/r, \quad (229)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_0^{(Z)*}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \times \Psi_0^{(Z)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (230)$$

Як бачимо, для розрахунку енергетичних характеристик можна (і потрібно) використовувати різні самоузгоджені підходи у теорії атомів і молекул: ХФ, Томаса–Фермі (ТФ), наближення (у тому числі локальні) ТФГ.

Наприклад, для β^- -розпаду ядра (Z, N) атома в основному стані з утворенням ядра $(Z+1, N-1)$ позитивного іона у основному (0) або збудженому (*) станах (див. вище), у табл. 12 наведено величини вказаних характеристик.

Як бачимо, для величини $\Delta \bar{E}$ є систематична розбіжність між нашими даними та тими, що розраховано у наближенні ХФ [616]. Збільшенню заряду ядра, для більш багатоелектронних систем, відповідає монотонне збільшення величин характеристик.

Систематичний розгляд ролі і впливу електронної оболонки атомної системи – атома, іона, молекули – дуже важливий у цілому для вивчення

атомно-ядерних процесів. Зокрема, дуже важливим є аналіз ланцюжків різних розпадів ядер. Також цікавим є проведення процедури апроксимації і екстраполяції для енергетичних характеристик реакції електронної оболонки різноманітних атомних систем. Слід мати на увазі, що енергетичні характеристики електронних оболонок активних ізотопів, які знаходяться у різних хімічних сполуках, можуть сильно відрізнятися від характеристик ізотопів у вільних станах. Дія цих сполук призводить як до зміни числа електронів в оболонці, так і зміни співвідношення між різними видами взаємодії в ній.

4.4. Процес захоплення електрона ядром

Збільшення точності вимірювань і розрахунків імовірності захоплення електрона ядром [617–625] може і на сьогоднішній день слугувати як задачі прецизійного визначення ядерних характеристик (дефектів мас, енергій збудження, ізомерних зсувів), так і фундаментальній задачі визначення маси спокою нейтрино [611]. Дослідження цього процесу проводять як для вільних атомів та їх іонів, так і для зв'язаних у різних хімічних сполуках (у тому числі і у твердотільних) [626, 627].

Дуже цікавим можуть бути також дослідження впливу зовнішніх полів на процес електронного захоплення. Найбільшим вплив зовнішніх факторів можливий на зовнішні електронні підоболонки. Тому його необхідно шукати для ядер, які при розпаді мають малий дефект мас або велику енергію збудження дочірнього ядра, і, тим самим, захоплення з близьких до ядра підоболонок (K , L) енергетично заборонено.

Вказане збільшення точності розрахунків пов'язано, у першу чергу, з покращенням теоретичного опису електронної оболонки як традиційними методами (наближення ХФ та його модифікації), так і з залученням нових методів. Наприклад, у [618–625] для цих цілей використано різні наближення ТФГ.

4.4.1. Вплив характеристик ядра і атома на величину відносної імовірності процесу захоплення електрона ядром

Імовірність λ захоплення електрона ядром A в атомі представляють у вигляді суми парціальних імо-

вірностей λ_i захоплення з різних електронних підоболонок: $A \rightarrow C(i) + \nu$ (у од. $c = 1$) [628]:

$$\lambda = \sum_i \lambda_i = \frac{G^2}{4\pi} \sum_i M_i \rho_i B_i q_i w_i, \quad (231)$$

де M_i – множник, що містить ядерний матричний елемент; ρ_i – електронна густина i -ї підоболонки в області ядра; B_i – коефіцієнт обміну і перекриття для i -ї підоболонки; $q_i = (w_i^2 - m_\nu^2)^{1/2}$ – імпульс нейтрино, $w_i = Q^* + E_a(A) - E_a(C_i) - |E_i|$ – енергія нейтрино, енергія розпаду ядра $Q^* = Q + E_n(A) - E_n(C)$. Тут $E_n(A)$ і $E_n(C)$ – енергії збудження материнського (A) і дочірнього (C) ядер; $E_a(A)$ – енергія збудження електронної оболонки материнського (A) ядра; $E_a(C_i)$ – енергія збудження електронної оболонки з діркою у i -й підоболонці дочірнього (C) ядра; Q – атомний дефект мас для основних станів ядер; E_i – енергія зв'язку атомного електрона у i -й підоболонці атома A . Енергію віддачі ядра не враховано.

У випадку захоплення у позитивному іоні вираз для енергії нейтрино доповнюється потенціалами іонізації іонів ядер A і C . Наприклад, для одно-

Таблиця 12. Енергетичні характеристики реакції електронних оболонок на β^- -розпад ядер нейтральних атомів

Ядра	$-\Delta E_{00}$, eV		$-\Delta \bar{E}$, eV		$-\Delta \bar{E}^*$, eV	
	ХФ [616]	ТФГ	ХФ [616]	ТФГ	ХФ [616]	ТФГ
$H^0 \rightarrow He^{+0}$	–	40,3	–	27,2	–	13,6
$Be^0 \rightarrow B^{+0}$	–	263,5	–	229,4	–	34,1
$Na^0 \rightarrow Mg^{+0}$	–	1024,9	–	968,4	–	56,5
$Mg^0 \rightarrow Al^{+0}$	1149	1150,0	1086	1091,6	63	58,4
$P^0 \rightarrow S^{+0}$	1544	1542,5	1472	1482,3	72	60,2
$S^0 \rightarrow Cl^{+0}$	1685	1686	1610	1621	75	65
$Cl^0 \rightarrow Ar^{+0}$	–	1831	–	1764	–	67
$Ar^0 \rightarrow K^{+0}$	–	1980	–	1912	–	68
$K^0 \rightarrow Ca^{+0}$	–	2125	–	2055	–	70
$Ca^0 \rightarrow Sc^{+2}$	2249	2272	2162	2201	87	71
$Sc^0 \rightarrow Ti^{+2}$	2411	2428	2324	2355	87	73
$Mn^0 \rightarrow Fe^{+2}$	3062	3093	2974	3016	88	77
$Ni^0 \rightarrow Cu^{+2}$	3577	3639	3468	3554	109	85
$Zn^0 \rightarrow Ga^{+0}$	3955	4023	3862	3933	93	90
$Br^0 \rightarrow Kr^{+0}$	–	4991	–	4896	–	95
$Kr^0 \rightarrow Rb^{+0}$	–	5194	–	5098	–	96

кратного (1+) позитивного іона

$$w_i = Q^* + E_a(A^+) - E_a(C_i^+) - |E_i(A^+)| + I_1(A) + I_1(C). \quad (232)$$

Коли захоплення супроводжується гальмівним випромінюванням з частотою ω , енергія нейтрино дорівнює $w_i = Q^* + E_a(A) - E_a(C_i) - |E_i| + \omega$. У подальшому вважаємо, що $\omega = 0$, $E_n(A) = E_n(C)$.

Для дозволених переходів, $M_i = M$, тоді

$$\lambda = \sum_i \lambda_i = \frac{G^2 M}{4\pi} \sum_i \rho_i B_i q_i w_i. \quad (233)$$

Для відносної ймовірності дозволеного захоплення з j -ї підоболонки

$$P_j = \lambda_j / \lambda = (\rho_j B_j q_j w_j) / \sum_i \rho_i B_i q_i w_i. \quad (234)$$

Як бачимо, використання відносних імовірностей замість абсолютних має певні переваги. Наприклад, відносна зміна імовірності захоплення електрона з даної підоболонки визначається змінами характеристик всіх підоболонок, крім тієї, що розглядається. Це може бути використано для покращення проведення експериментальних досліджень. Це також важливо у випадках, коли захоплення з глибоких, K - або L -підоболонок, енергетично заборонено.

Таблиця 13. Відносні імовірності захоплення електронів ядром ізотопу ^{202}Tl

Підоболонка	ТФП (без обм.)	ТФП (з обм.)	[628] (без обм.)	[628] (з обм.)
K	0,7943	0,7864	0,7941	0,7860
L_1	0,1446	0,1490	0,1466	0,1511
L_2	0,01179	0,01179	0,0115	0,0115
M_1	0,03424	0,003774	0,0349	0,0385
M_2	0,003131	0,003132	0,0031	0,0031
N_1	0,00889	0,00889	0,0091	0,0091
N_2	0,038043	0,038045	0,03788	0,03788
O_1	0,00188	0,00188	–	–
O_2	0,03153	0,03153	–	–
P_1	0,03198	0,03198	–	–
P_2	0,0594	0,0594	–	–

4.4.2. Відносні ймовірності захоплення електрона ядрами ізотопів ^9Be , ^{65}Zn , ^{139}Ce , ^{158}Tb , ^{163}Ho , ^{180m}Ta , ^{202}Tl

Відомі тепер експериментальні і теоретичні дані з досліджень процесу захоплення атомних електронів ядром відносяться, в основному, до найближчих до ядра електронних підоболонок [618]. Це пояснюється, здається, труднощами експериментального виміру виходів м'якого рентгенівського або ультрафіолетового випромінювання з вищих електронних підоболонок атома, а також складністю опису процесу захоплення, що відбувається з цих підоболонок.

У роботі [617] дана оцінка відносної імовірності P_K захоплення K -електрона ядром ізотопу ^{180m}Ta з утворенням ядра ^{180m}Hf у збудженому (93,3 кеВ) і основному станах. Квадрати орбіталей (густини), до N_{II} -підоболонки включно, і обмінні множники для K , L_I , M_{II} -підоболонок було взято з [628], а маси атомів з [629]. Розраховані значення такі: $P_K(93,3 \text{ кеВ}) = 0,813$ і $P_K(0 \text{ кеВ}) = 0,814$, а експериментальне – $0,815 \pm 0,041$ [617].

Застосування локального наближення ТФГ [618–621, 623–625] для розрахунку відносних імовірностей захоплення атомних електронів з різних підоболонок дає можливість з достатньою точністю проводити розрахунки, в тому числі і для вищих електронних підоболонок атома. Нами розраховано [619, 622] відносні імовірності захоплення електронів для ядер ^9Be , ^{54}Mn , ^{65}Zn , ^{139}Ce , ^{158}Tb , ^{163}Ho , ^{202}Tl у локальному наближенні ТФГ з використанням скалярно-релятивістського наближення з виключенням самодії електронів. Враховано розміри ядра ізотопу. Електронні густини підоболонки, $\rho_i(r)$, для ізотопів ядер розраховували у 2-й точці r_2 сітки Германа–Скилмена, розв'язуючи систему рівнянь Кона–Шема (128), (129).

Ізотоп ^{202}Tl . Для ізотопу ^{202}Tl $r_2 = 5,1 \cdot 10^{-4} a_0$, при цьому величина радіуса ядра $R \cong 1,7 \cdot 10^{-4} a_0$. Як бачимо, електронну густину необхідно розраховувати саме в точці $r = R$. Необхідні коефіцієнти B_i обміну і перекриття для K -, L_1 - і M_1 -підоболонки взято з [628] і вони дорівнюють 0,9897; 1,0303; 1,102, відповідно. Енергії зв'язку E_i атомного електрона у підоболонці, розраховані нами в [619], близькі до експериментальних [586]. У табл. 13 наведено значення відносних імовірностей захоплення електрона з підоболонки, розраховані

Таблиця 14. Відношення відносних імовірностей захоплення електронів ядром ізотопу ^{202}Tl

Відношення	ТФГ		[630]		Експеримент
	(без обм.)	(з обм.)	(без обм.)	(з обм.)	
P_{L1}/P_K	0,1821	0,1895	0,1847	0,1922	P_L/P_K 0,23 ± 0,05 [631]
$(P_{L1}/P_K)/(q_{L1}/q_K)^2$	0,1507	0,1568	0,1530	0,1593	$(P_L/P_K)/(q_{L1}/q_K)^2$ 0,168 ± 0,002 [631] 0,171 [632] 0,169 [633]
$(P_{L1} + P_{L2})/P_K$	0,1969	0,2045	0,1991	0,2068	P_L/P_K 0,196 ± 0,002 [631]
$(P_L/P_K)/(q_{L1}/q_K)^2$	0,1630	0,1690	0,1649	0,1713	0,168 ± 0,002 [631] 0,171 [632] 0,169 [633]

нами як з врахуванням обміну, так і без. У табл. 14 наведено розраховані нами значення відношення відносних імовірностей захоплення з ближчих до ядра підоболонки, які порівнюємо з експериментальними даними. Як бачимо з табл. 13 і 14 наші дані достатньо добре узгоджені з літературними.

Ізотопи ^9Be , ^{65}Zn , ^{139}Ce , ^{158}Tb , ^{163}Ho . Електронні оболонки ядер Be , Zn , Tb , Ho відповідали як атомам, так і позитивним ($1+$, $2+$) іонам. Для ядра Ce захоплення розглядалося для двох електронних конфігурацій $5p^6 4f^2 6s^2$ і $5p^6 5d^1 4f^1 6s^2$. Захоплення відбувалося на збуджені стани дочірніх ядер 477 кеВ ^9Be ; 1115 кеВ ^{65}Zn ; 165 кеВ ^{139}Ce ; 1187 кеВ ^{158}Tb та на основний стан ядра ^{163}Ho . Коefіцієнти обміну не враховували.

У табл. 15 наведено розраховані величини відносних імовірностей захоплення електронів в нейтральних атомах і позитивних іонах ізотопів ^9Be і ^{65}Zn . Бачимо невеликий вплив кратності іонізації іонів на величину ймовірностей. Найбільші значення імовірностей отримано для захоплення $1s$ -, $2s$ -, $3s$ -, $4s$ -електронів (K , L_1 , M_1 , N_1 -підоболонки).

У роботі [634] для ядра ^{158}Tb розраховано і виміряно значення відношень $\lambda_L/\lambda = 0,689 \pm 0,010$ і $\lambda_K/\lambda \leq 5,2 \cdot 10^{-3}$. Наші величини відносних імовірностей $P_L = 0,7247$ (для $Q = 1240,732$ кеВ [629]) і $0,6913$ (для $Q = 1222 \pm 3$ кеВ [634]) і $P_K = 5,96 \cdot 10^{-3}$ достатньо задовільно узгоджуються з цими даними. Отримано помітний вплив величини дефекту мас Q^* на значення всіх відносних

Таблиця 15. Відносні імовірності захоплення електрона у нейтральних атомах і позитивних іонах ізотопів ^9Be і ^{65}Zn . Значення мас ядер [629]

Підоболонка	^9Be	$^9\text{Be}^+$	^{65}Zn	$^{65}\text{Zn}^+$	$^{65}\text{Zn}^{2+}$
K	0,9592	0,9478	0,8900	0,8898	0,8907
L_1	0,0408	0,0531	0,0742	0,0942	0,0943
L_2	–	–	7,24(-4)*	7,24(-4)	7,25(-4)
M_1	–	–	0,0142	0,0142	0,0141
M_2	–	–	1,06(-4)	1,05(-4)	1,05(-4)
N_1	–	–	7,99(-4)	1,01(-3)	–

*7,24(-4) = $7,24 \cdot 10^{-4}$

імовірностей захоплення для ядер ^{158}Tb і ^{163}Ho . Найбільша (до 30%) зміна величини відносної імовірності при переході від атома до двократного позитивного іона для всіх нуклідів відбувається для валентної підоболонки.

Будова електронної конфігурації оболонки атома у випадку ядра ^{139}Ce також впливає на величини відносних імовірностей. Цей вплив, в основному, відбувається на зовнішні підоболонки.

У табл. 16 наведено зіставлення розрахованих нами значень низки відношень парціальних імовірностей захоплення λ_i/λ_s (рівне P_i/P_s) і λ_i/λ ядра ^{163}Ho з даними, отриманими у [635]. Деяке завищення наших значень P_N/P_M пов'язано, мабуть, з неврахуванням обміну при захопленні з M -підоболонки. Зауважимо також, що виміряне у

CERNi [635] відношення λ_N/λ_M дорівнює $2,4 \pm 0,3$ і менше нашого.

Експериментальна або теоретична величина якого-небудь відношення $\lambda_i/\lambda_s = P_i/P_s$ може бути використана для оцінки величини маси спокою нейтрино (див. також [636]):

$$m_\nu = \left\{ \frac{[P_i B_s \rho_s (Q^* - |E_s|)^2]^2 - [P_s B_i \rho_i (Q^* - |E_i|)^2]^2}{[P_i B_s \rho_s (Q^* - |E_s|)]^2 - [P_s B_i \rho_i (Q^* - |E_i|)]^2} \right\}^{1/2} \quad (235)$$

Для ізоотопу ^{163}Ho , величини $P_N/P_M = 3,86$ з [628] (див. табл. 16), і для $Q^* \leq 2680$ еВ $- m_\nu \leq 170$ еВ. Тобто, для того, щоб отримати масу спокою використовуючи величину $P_N/P_M(\text{CERN}) = 2,4$, слід збільшити Q^* . Для величини $P_O/P_N = 0,22$ [635] і $Q^* = 2600$ еВ маємо для маси $m_\nu \approx 420$ еВ. При цьому коефіцієнти обміну B_M, B_N, B_O приймали рівними 1 і нехтували наявністю гальмівного випромінювання. Бачимо, що визначення маси спокою нейтрино сильно залежить від точності вимірів або розрахунків енергії розпаду ядра Q^* , енергій зв'язку електрона, коефіцієнтів обміну. Збільшення точності тим важливіше, чим менша енергія розпаду ядра.

4.5. Енергії оже-ліній, що утворюються при електронному захопленні в атомній системі

Збільшена точність визначення енергії електронів спектра Оже [637–640] (похибка порядку 1 еВ) у процесі електронного захоплення ядром з'явилася причиною збільшення інтересу до аналізу таких характеристик цих спектрів, як енергетичні положення і інтенсивності основних (діаграмних) і сателітних ліній. Експериментальні енергії основних ліній у результаті захоплення систематично перевищують (приблизно на 10 еВ) теоретичні значен-

Таблиця 16. Зіставлення відношень відносних імовірностей захоплення електронів ядрами атомів і позитивних іонів ізоотопу ^{163}Ho

Відношення	^{163}Ho			
		^{163}Ho	$^{163}\text{Ho}^+$	$^{163}\text{Ho}^{2+}$
$\lambda_N/\lambda_M = P_N/P_M$	4,44	$3,86 \pm 0,12$ [635]	4,74	4,86
$\lambda_O/\lambda_N = P_O/P_N$	0,217	$0,22 \pm 0,05$ [635]	0,217	0,218
$\lambda_{M1}/\lambda = P_{M1}$	0,140	$0,14 \pm 0,01$ [635]	0,137	0,136

ня, отримані з широко відомих таблиць Ларкінса [571, 641]. Необхідно зауважити, що теоретичні значення енергії оже-ліній у [571, 641] розраховані для випадків, що дірка (вакансія) у якій-небудь внутрішній підоболонці, зазвичай, утворюється шляхом повного видалення електрона з атома, тобто в результаті іонізації – фотоефект, іонізація частинкою, процес внутрішньої конверсії. Таким чином, оже-процес проходить у позитивному іоні, в якому відбулася релаксація електронних підоболонок.

Однак, якщо електрон, що видаляється з внутрішньої підоболонки, переходить у зв'язаний стан, то його присутність у електронній підоболонці атома може доволі суттєво впливати як на значення енергії оже-лінії, так і на хід процесу струсу. Подібна ситуація зв'язування електрона у атомі можлива у різних процесах збудження (а не іонізації). Наприклад, збудження частинкою, фотоном, у процесі внутрішньої конверсії зі збудженням, а також при захопленні електрона ядром. Саме останній випадок реалізується у експериментальних роботах [637–640].

Наявність додаткового (невидаленого) електрона у нейтральному атомі повинна призводити до появи енергетичної добавки до значень енергії оже-ліній, розрахованих звичайним (іонізаційним) способом [571, 641], і, відповідно, до зсуву їх експериментальних положень.

Спектри оже-електронів як вільних атомів, так і атомів, що знаходяться у хімічних сполуках або у якому-небудь агрегатному стані (газоподібному, рідкому, твердотільному), досліджуються достатньо давно – з середини 60-х років (див., наприклад, [642, 643]). Це так звана електронна спектроскопія для хімічного аналізу (ЕСХА). ЕСХА стала дуже плодотивною не тільки для практичних цілей, але й для фундаментальних досліджень, наприклад, при квантово-механічному вивченні характеристик хімічного зв'язку і міжатомної взаємодії у різних твердотільних структурах. Залучення радіоактивних нуклідів (нестабільних відносно процесу захоплення) для вивчення спектрів Оже є достатньо новим аспектом цих ЕСХА-досліджень як альтернативний спосіб утворення довільних діркових станів з одночасним перетворенням ядра.

Нами отримано вирази для енергетичної добавки до енергії оже-лінії, розрахованій звичайним

способом і проведено розрахунки значень енергій оже-переходів у рамках різних наближень ТФГ [644–650].

4.5.1. Загальні формули для енергій оже-ліній

Використовуючи позначення роботи [571], для енергії переходу при оже-процесі у нейтральному атомі (позначено \wedge) маємо [644]:

$$\begin{aligned} E(\hat{W}(i) \rightarrow \hat{X}(j)\hat{Y}(k)(\hat{L}\hat{S}\hat{J})) &= \\ &= E[\hat{W}(i)] - E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(\hat{L}\hat{S}\hat{J})], \end{aligned} \quad (236)$$

де $E[\hat{W}(i)]$ – повна енергія атома з діркою у $W(i)$ -підоболонці, $E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(\hat{L}\hat{S}\hat{J})]$ – повна енергія однократного позитивного іона з двома дірками у $X(j)$ - і $Y(k)$ -підоболонках.

Якщо енергія зв'язку $\varepsilon(s)$ електрона у підоболонці s в атомі, тоді

$$\varepsilon(s) = E[s] - E[0], \quad (237)$$

де $E[s]$ і $E[0]$ – повні енергії атома для конфігурацій основного і збудженого станів. Нехтуючи розщепленням оже-ліній на терми $\hat{L}\hat{S}\hat{J}$ в атомі можна отримати для енергії оже-лінії:

$$\begin{aligned} E(\hat{W}(i) \rightarrow \hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)) &= \\ &= E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)) + \hat{E}(LSJ). \end{aligned} \quad (238)$$

Тут $E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ))$ – енергія оже-переходу, введена Ларкінсом у [571]:

$$\begin{aligned} E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)) &= \\ &= \varepsilon(W(i)) - \varepsilon(X(j)) - \varepsilon(Y(k)) - E(LSJ), \end{aligned} \quad (239)$$

$$\begin{aligned} E(LSJ) &= E[0] + E[X(j)Y(k)(LSJ)] - \\ &- E[X(j)] - E[Y(k)]. \end{aligned} \quad (240)$$

Енергетична добавка $\hat{E}(LSJ)$ у (238) рівна сумі двох різниць

$$\begin{aligned} \hat{E}(LSJ) &= E[\hat{W}(i)] - E[W(i)] + \\ &+ E[X(j)Y(k)(LSJ)] - E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)]. \end{aligned} \quad (241)$$

Використано, що $E[W(i)], E[X(j)], E[Y(k)]$ – повні енергії $1+$ іона з дірками у $W(i)$ -, $X(j)$ - і $Y(k)$ -підоболонках, відповідно, а

$E[X(j)Y(k)(LSJ)]$ повна енергія $2+$ іона з дірками у $X(j)$ - і $Y(k)$ -підоболонках.

Всі співвідношення (236)–(241) є точними (з точністю до нехтування розщепленням на терми). Точність розрахунків порушується при використанні тієї чи іншої теоретичної моделі або з використанням емпіричних величин. Так, у роботах [571, 641] в ролі значень енергії зв'язку використовують експериментальні значення, а величину $E(LSJ)$ (240) розраховують у різних наближеннях ХФ.

Добавка $\hat{E}(LSJ)$ позитивна і повинна бути мало чутливою до теоретичної моделі розрахунку атомних і іонних характеристик, оскільки дорівнює сумі двох різниць. Тому неточність розрахунку значень повної енергії атома, однократних і двократних позитивних іонів може бути зкомпенсована.

Наведені вище вирази отримані для випадку, що при утворенні діркового стану струс не призводить до збудження або іонізації електронної оболонки початкової атомної частинки, тобто електронна конфігурація з діркою у $W(i)$ -підоболонці залишається незмінною. Але існує кінцева ймовірність того, що струс призведе до збудження або іонізації. В цьому випадку необхідно врахувати результат струсу, тому, представимо відповідні формули такого узагальнення. Для звичайного (іонізаційного) способу створення дірки у $W(i)$ -підоболонці енергії оже-лінії в позитивному іоні має вигляд
– у випадку струсового збудження (*)

$$\begin{aligned} E(W^*(i) \rightarrow X^*(j)Y^*(k)(LSJ)) &= \\ &= E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)) + E^*(LSJ), \end{aligned} \quad (242)$$

$$\begin{aligned} E^*(LSJ) &= E[W^*(i)] - E[W(i)] + \\ &+ E[X(j)Y(k)(LSJ)] - E[X^*(j)Y^*(k)(LSJ)], \end{aligned} \quad (243)$$

– у випадку струсової іонізації (+)

$$\begin{aligned} E(W^+(i) \rightarrow X^+(j)Y^+(k)(LSJ)) &= \\ &= E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)) + E^+(LSJ), \end{aligned} \quad (244)$$

$$\begin{aligned} E^+(LSJ) &= E[W^+(i)] - E[W(i)] + \\ &+ E[X(j)Y(k)(LSJ)] - E[X^+(j)Y^+(k)(LSJ)]. \end{aligned} \quad (245)$$

Енергетичні добавки $E^*(LSJ)$ (243) і $E^+(LSJ)$ (245) мають від'ємний знак, тому струс призводить до зсуву енергій Оже у позитивному іоні у бік менших енергій по відношенню до енергії $E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ))$ діаграмної лінії.

Для будь-якого іншого способу створення діркового стану, відмінного від розглянутого звичайного (різні види збудження, електронне захоплення) енергія Оже в нейтральному атомі має вигляд

– у випадку струсового збудження (*)

$$E(\hat{W}^*(i) \rightarrow \hat{X}^*(j)\hat{Y}^*(k)(LSJ)) = E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)) + E(LSJ) + \hat{E}^*(LSJ), \quad (246)$$

$$\hat{E}^*(LSJ) = E[\hat{W}^*(i)] - E[\hat{W}(i)] + E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)] - E[\hat{X}^*(j)\hat{Y}^*(k)(LSJ)], \quad (247)$$

– у випадку струсової іонізації (+)

$$E(\hat{W}^+(i) \rightarrow \hat{X}^+(j)\hat{Y}^+(k)(LSJ)) = E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)) + E(LSJ) + \hat{E}^+(LSJ), \quad (248)$$

$$\hat{E}^+(LSJ) = E[\hat{W}^+(i)] - E[\hat{W}(i)] + E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)] - E[\hat{X}^+(j)\hat{Y}^+(k)(LSJ)]. \quad (249)$$

Як і добавки $E^*(LSJ)$ (243) і $E^+(LSJ)$ (245) величини $\hat{E}^*(LSJ)$ (247), $\hat{E}^+(LSJ)$ (249) також від'ємні і будуть призводити до зсуву енергії оже-ліній у збудженому атомі у бік менших значень (по відношенню до енергії $E(\hat{W}(i) \rightarrow \hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ))$ (див. (238))).

4.5.2. Розрахунок енергій оже-ліній

Для розрахунку енергій KL_1L_1 -ліній Оже ми використали локальне скалярно-релятивістське наближення ТФГ, з виключенням енергії самодії електронів [644]. При цьому розглянуто два способи утворення діркового стану: перший – чисто атомний – іонізація електрона з початкового $W(i)$ стану, в нашому випадку з K -підоболонки якою-небудь частинкою; другий – у процесі K -захоплення ядром деякого ізотопу. У другому способі електронна оболонка дочірнього ізотопу нейтральна і відповідає релаксованій до нового заряду ядра електронній оболонці батьківського атома з діркою у $\hat{W}(i)$ -підоболонці.

Розрахунки енергій оже-лінії (236) проводили згідно з трьома видами виразів:

I. З використанням різниці значень повних енергій початкового і кінцевого станів електронної оболонки.

II. З використанням експериментального значення енергії зв'язку $\varepsilon(K)$ K -електрона.

III. З використанням експериментального значення енергії зв'язку K -електрона – $\varepsilon(K)$ і (L_1) -електрона – $\varepsilon(L_1)$ (формули (239), (240)).

Таким чином, можливо проведення розрахунків як повністю у рамках якої-небудь теоретичної моделі атома та іона, так і напівемпірично з залученням емпіричних параметрів.

Найкращі значення енергій Оже отримано при використанні третього (III) виду формул, тобто коли використовуються експериментальні величини енергій зв'язку K - і L_1 -електронів. Значення енергій, отримані нами, дещо завищені порівняно з експериментальними та мають якісний характер. Це свідчить про необхідність покращення методики розрахунків для знаходження повної енергії глибоких діркових станів. Вплив релятивістських ефектів при розрахунках структури важких атомів досить великий.

Порівнюючи між собою значення енергій оже-ліній, отримані при двох способах утворення вакансій, можна зробити висновок про незалежність величини $\hat{E}(LSJ)$ від якості теоретичного наближення, у якому проводиться розрахунок. Її величина, згідно з нашими розрахунками становила: для атома Mn – 20,23 еВ (ХФ значення є 20,3 еВ за програмами [651]); Ag – 9,4 еВ; Eu – 10,3 еВ; Tm – 19,7 еВ; Lu – 10,5 еВ; W – 12,4 еВ. Ця незалежність, з точністю до сотих долей еВ, значення добавки $\hat{E}(LSJ)$ від наближення, в якому проводять розрахунки, дає підставу використовувати формулу (238) для розрахунку енергій оже-ліній. Таким чином, можна використати таблиці Ларкінса [571] разом з розрахованою добавкою для визначення енергій оже-ліній, отриманих при розпаді діркових станів, утворених у результаті як процесу захоплення, так і будь-якого іншого процесу, що призводить до збудження (а не видалення) електрона з внутрішньої підоболонки. Відзначимо, що невидалений з оболонки електрон може бути активним чи пасивним – брати (*participator*) або не брати (*spectator*) участь у переходах.

Результати таких розрахунків для процесу захоплення і значення добавки $\hat{E}(LSJ)$ наведено у табл. 17. З таблиці бачимо достатньо добре збігання розрахованих нами значень з експериментальними, що дозволяє використовувати цю добавку для визначення енергій оже-ліній. На нашу думку, відмінності, що залишилися між значеннями енергій оже-ліній, розрахованих нами по формулі (238),

та експериментом зобов'язані особливостям прояву хімічного і твердотілого оточення ізотопів (див. нижче підрозділ). Зауважимо, що величина цієї різниці менша від величини добавки (241).

Нами розраховано енергетичні добавки $\hat{E}(LSJ)$ (241) для всіх груп оже-ліній переходів, що починаються з K -підоболонки атома Mn. Для KL_1L_1 , $KL_1L_{2,3}$, $KL_{2,3}L_{2,3}$ ліній вони збігаються з величинами, які отримано у одноконфігураційному нерелятивістському наближенні ХФ 20,30; 20,23; 20,0 еВ. Нами також вивчено енергетичні добавки для KLL групи ліній атомів Mn, Ag, Eu, Tm, Lu, W. Величина однотипних добавок, розрахованих у різних наближеннях, майже однакова. Величина добавки може бути досить великою, але у межах даної групи ліній конкретного атома вона змінюється незначно.

4.5.3. Вплив хімічного зв'язку на енергії оже-ліній

Як вже вказувалося вище, наведені процеси утворення діркових станів з одночасним зв'язуванням електрона можна доповнити ще одним важливим процесом: впливом хімічного, як правило, твердотілого оточення на результуючий (дочірній) іон. Це оточення може добавляти (або, у загальному випадку, віднімати) електронний заряд (цілий або нецілий – у хімічній термінології) у електронну оболонку іона (в основному незаповнену, як правило, валентну) і, тим самим, призводить, в тій чи іншій мірі, до нейтралізації атомної системи (частинки), у якій здійснюється оже-процес. Цей вплив твердотілого оточення також можна описати енергетичною добавкою до діаграмної лінії, яка призводить до зміщення її положення [648, 649]. Тому необхідним є аналіз впливу цього оточення на збуджений атом у випадку, коли електрон не видаляється повністю з атома, а переходить у деякий зв'язаний стан. Цей процес збудження відповідає процесу захоплення електрона ядром (батьківського елемента заряду Z) з внутрішньої підоболонки і тоді електронна оболонка дочірнього елемента (з зарядом $Z - 1$) відповідає збудженому атому.

Енергія оже-переходу $W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)$ у вільному позитивному іоні розраховується згідно з формулами (239), (240) або її знаходять з таблиць Ларкінса [571]. Якщо ж іон зв'язаний у твердому

тілі (позначення s – solid), енергія оже-переходу $W^s(i) \rightarrow X^s(j)Y^s(k)(LSJ)$ дорівнює

$$E(W^s(i) \rightarrow X^s(j)Y^s(k)(LSJ)) = E[W^s(i)] - E[X^s(j)Y^s(k)(LSJ)], \quad (250)$$

де $E[W^s(i)]$, $E[X^s(j)Y^s(k)(LSJ)]$ – повні енергії станів позитивного іона у твердому тілі з електронною конфігурацією, що має одну $W^s(i)$ чи дві $X^s(j)Y^s(k)(LSJ)$ дірки. Цю енергію Оже можна виразити через енергію оже-переходу у вільному іоні (239), (240) і деякої добавки, що враховує вплив твердого тіла:

$$E(W^s(i) \rightarrow X^s(j)Y^s(k)(LSJ)) = E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)) + E^s(LSJ), \quad (251)$$

$$E^s(LSJ) = E[W^s(i)] - E[W(i)] + E[X(j)Y(k)(LSJ)] - E[X^s(j)Y^s(k)(LSJ)]. \quad (252)$$

Добавка $E^s(LSJ)$ у [655, 656] представлена у вигляді алгебраїчної суми зсувів енергій зв'язку електрона у $W(i)$, $X(j)$ і $Y(k)$ підоболонках для вільного іона та іона, що знаходиться у твердому тілі з використанням деякої функції $S(Z)$. Ця функція враховує вплив твердотілого оточення на іон. Вона розрахована в рамках екранованого наближення ХФ і табульована у [641], де представлені таблиці енергій оже-ліній для всіх елементів Періодичної таблиці.

При збудженні з внутрішньої підоболонки, яке відбувається у нейтральному атомі, що знаходиться у твердому тілі, енергія оже-переходу $W^s(i) \rightarrow X^s(j)Y^s(k)(LSJ)$ буде

$$\hat{E}(W^s(i) \rightarrow \hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)) = E[\hat{W}^s(i)] - E[\hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)]. \quad (253)$$

Таблиця 17. Порівняння розрахованих значень енергій KL_1L_1 -ліній Оже (еВ) з експериментальними даними

Атом	$\hat{E}(LSJ)$, еВ	[571]	(238)	Експеримент
Mn	20,23	4944,2	4964,4	4959,0 ± 1,2 [640]
Ag	9,4	17780,9	17790,3	17793,9 ± 1,4 [652]
Eu	10,3	32235,2	32245,5	32250,1 ± 1,4 [653]
Tm	19,7	38955,0	38974,7	38973,0 ± 1,2 [637]
Lu	10,5	41361,7	41372,2	41381,4 ± 2,0 [654]
W	12,4	45101,4	45113,8	45113,8 ± 1,2 [638]

Як і вище, дану енергію також можна виразити через енергію оже-переходу у вільному іоні (239), (240) і добавок до енергії як від збудженого у зв'язаний стан електрона $\hat{E}(LSJ)$ (241), так і від твердого тіла $\hat{E}^s(LSJ)$:

$$E(\hat{W}^s(i) \rightarrow \hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)) = E_L(W(i) \rightarrow X(j)Y(k)(LSJ)) + \hat{E}(LSJ) + \hat{E}^s(LSJ), \quad (254)$$

$$\hat{E}^s(LSJ) = E[\hat{W}^s(i)] - E[\hat{W}(i)] + E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)] - E[\hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)]. \quad (255)$$

Інакше (254) можна виразити через енергію Оже (236) вільного збудженого атома $E(\hat{W}(i) \rightarrow \hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ))$ і добавку $\hat{E}^s(LSJ)$

$$E(\hat{W}^s(i) \rightarrow \hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)) = E(\hat{W}(i) \rightarrow \hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)) + \hat{E}^s(LSJ). \quad (256)$$

Цікаво порівняти вирази для енергії оже-переходу $E(W^s(i) \rightarrow X^s(j)Y^s(k)(LSJ))$ у позитивному іоні, у твердому тілі і вираз для енергії оже-переходу $E(\hat{W}^s(i) \rightarrow \hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ))$ у збудженому атомі, теж у твердому тілі. Тобто треба зіставити між собою добавки до енергії, що описує вплив твердого тіла на позитивний іон $E^s(LSJ)$ і добавки до енергії, що описує вплив твердого тіла на збуджений атом $\hat{E}^s(LSJ)$.

У випадку позитивного іона, дія твердотілого оточення зводиться до збільшення електронного заряду у його електронній оболонці. Тому $E[W^s(i)] = E[\hat{W}(i)]$ і $E[X^s(j)Y^s(k)(LSJ)] = E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)]$, де позначення станів $\hat{W}(i)$ і $\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)$ означають це добування електрона. Тоді добавка (252) до енергії Оже від твердого тіла має вигляд

$$E^s(LSJ) = E[\hat{W}(i)] - E[W(i)] + E[X(j)Y(k)(LSJ)] - E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)]. \quad (257)$$

Цей вираз схожий по вигляду і по змісту до добавки $\hat{E}(LSJ)$ до енергії Оже у збудженому атомі. Це підтверджується також знаком (>0) функції $S(Z)$ у [655, 656]. Таким чином, бачимо, що

твердотільне оточення намагається нейтралізувати надлишковий позитивний заряд іона, або, інакше, сам позитивний іон “стягує” валентні електрони сусідніх атомів у свою електронну оболонку.

У випадку збудженого атома вплив твердотілого оточення не так однозначний, оскільки ефективний заряд, який “відчувають” зовнішні електрони $0 < Z_{\text{eff}} < 1$ (а не рівний 1 як у випадку однократного позитивного іона). Зауважимо, що Z_{eff} тим ближче до одиниці, чим більше збуджений електрон у атомі. Цей невеличкий надлишковий заряд Z_{eff} , так само як і у випадку з позитивним іоном, спричиняє притягуючу дію на електрони з сусідніх атомів, але величина електронного заряду, який додається у електронну оболонку атома, значно менша від величини заряду для випадку позитивного іона. Тому можна зробити висновок про те, що повні енергії $E[\hat{W}^s(i)] \approx E[\hat{W}(i)]$ і $E[\hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)] \approx E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)]$, а значить добавка до енергії Оже у збудженому атомі від твердого тіла $\hat{E}^s(LSJ)$ мала або близька до нуля. Тому енергія оже-переходу у вільному збудженому атомі дорівнює енергії оже-переходу у позитивному іоні, розрахованій або взятій з таблиць Ларкінса [581] плюс введена нами добавка $\hat{E}(LSJ)$. Іншими словами, вплив твердого тіла на збуджений атом менший за величиною, ніж на позитивний іон. Ці міркування носять, в основному, якісний характер, оскільки взаємодія електронних оболонок збудженого атома і атомів оточення значно більш складна, особливо якщо розглядаються електронні стани атомів d - і f -елементів або якщо збудження електрона відбувається у d -, f -стани.

З подальшого аналізу виразу $\hat{E}^s(LSJ) = E[\hat{W}^s(i)] - E[\hat{W}(i)] + E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)] - E[\hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)]$ бачимо, що для 1-ї і 2-ї складових можна припустити їх рівність (оскільки це повні енергії нейтрального, хоча і збудженого атома з діркою у $W(i)$ підоболонці у твердотільному оточенні і вільного, відповідно). У той самий час 3-я і 4-а складові все ж таки можуть і не бути рівними – це повні енергії однократного позитивного іона, що знаходиться у твердотільному оточенні і вільного, відповідно. Ця “нерівність” останніх складових повинна проявлятися тим більше, чим більший вплив твердого тіла (або для молекул, у випадку хімічного зв'язку). Враховуючи сказане вище можна написати такий вираз для добавки $\hat{E}^s(LSJ)$ до енергії Оже від

твердого тіла у збудженому атомі: $\hat{E}^s(LSJ) \approx E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)] - E[\hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)]$.

З цього виразу бачимо, що знак добавки визначається впливом твердого тіла. Якщо твердотільне оточення добавляє електронний заряд до іона, тоді $|E[\hat{X}^s(j)\hat{Y}^s(k)(LSJ)]| > |E[\hat{X}(j)\hat{Y}(k)(LSJ)]|$ і $\hat{E}^s(LSJ) > 0$. Якщо ж електронний заряд віднімається, тоді $\hat{E}^s(LSJ) < 0$. Здається, саме така поведінка залишкової різниці між розрахованими нами значеннями енергії Оже і експериментом. Як нам здається, ця різниця і дорівнює добавці $\hat{E}^s(LSJ)$ від твердого тіла до збудженого атома (див. табл. 17).

Видима з табл. 17 достатньо добра узгодженість для Tm, W і задовільна для Mn, Ag, Eu значень енергій Оже KL_1L_1 -ліній, розрахованих нами з експериментальними, свідчить на користь наведеним вище міркуванням. При цьому зауважимо, що експеримент на всіх вказаних атомах проводився для різних їх окислів, нанесених на твердотільні підкладки. Наприклад Yb_2O_3 на Al для Tm; сполука HfF_4 на Al для Lu; Pt для W. Розраховане нами значення енергії Оже для атома Lu відрізняється від експериментального [654] на ~ 9 еВ. Зовнішні підоболонки атома Hf мають вигляд $5d^26s^2$. Тому ця ж електронна конфігурація і у дочірнього атома Lu, але з діркою у $1s$ -підоболонці. По всьому сполука (LuF_4) і твердотільна підложка (Al) також додають електрон у оболонку Lu, що й приводить до збільшення експериментального значення енергії Оже.

4.6. Моменти електронної густини

Нами розраховано середні значення n -х степенів радіальних відстаней для різних атомних систем. Зауважимо, що за допомогою апроксимаційних виразів Додатку А можна знайти аналітичні формули для середніх значень n -х степенів цих величин.

У табл. 18–20 наведено величини середніх значень степенів $\langle r^n \rangle$ відстаней для N -електронних атомів, позитивних та негативних іонів $\langle r^n \rangle = 4\pi \int_0^\infty dr r^{n+2} \rho(r)$ для $n = -2, -1, 1, 2$. Кількість електронів у системі $N = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \rho(r) \equiv \langle r^0 \rangle$. Врахування кореляційної взаємодії впливає на середні $\langle r^n \rangle$ (для $n = 1, 2$), зменшуючи їх величину. У роботі [657] для атомів інертних газів наведено такі значення $\langle r^2 \rangle$ (у a_0^2): He – 2,37; Ne – 9,36; Ar – 25,97; Kr – 39,10; Xe – 61,20, розрахо-

вані релятивістським методом ХФ [658]. Експериментальні значення для цих атомів такі [657, 659] (у a_0^2): He – $2,55 \pm 0,10$; Ne – $8,79 \pm 0,18$; Ar – $24,39 \pm 0,19$; Kr – $36,62 \pm 0,5$; Xe – $57,4 \pm 0,9$. Ці експериментальні величини отримано при вимірюванні мольної діамагнітної сприйнятливості (для атомних систем з повністю заповненими підоболонками) $\chi_M = \kappa N_A \chi_a$. Тут $\kappa =$

Таблиця 18. Середні значення степенів відстаней для атомів (у а.о.)

Атом	$\langle r^{-2} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r^1 \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
He	12,047	3,388	1,843	2,336
Ne	415,10	31,24	7,888	9,419
Ar	1486	70,24	16,057	26,15
Kr	6873	187,30	26,09	39,26
Xe	18189	335,0	38,55	61,13
Rn	70924	691,3	52,222	76,587
Li	31,45	5,855	4,994	18,81
Na	510,4	35,59	10,627	25,17
K	1672	75,52	19,160	48,29
Cs	19065	343,9	41,66	85,39
Be	57,59	8,430	6,079	16,98
Mg	616,9	40,11	12,060	28,15
Ca	1870	80,90	20,82	52,72
Ba	19961	352,69	43,88	97,78
Yb	367845	497,20	43,91	71,95
Zn	4551	144,55	21,68	32,56
Cd	13550	282,65	33,40	50,311
Hg	55564	615,02	46,65	61,18
Cu	4219	137,70	20,83	29,95
Ag	12872	274,21	32,51	47,62
Au	53335	602,66	45,97	59,61
C	138,5	14,714	7,183	14,08
N	192,9	18,350	7,439	12,55
P	1001	54,47	14,943	30,36
S	1151	59,55	15,476	29,40
In	14257	291,15	34,911	57,854
Sb	15744	308,41	36,72	61,29
F	330,91	26,62	7,768	10,267
Cl	1313	64,82	15,792	27,69
Br	6444	179,90	25,71	40,13
Sc	2080	86,56	21,08	49,73
Mn	3043	110,83	21,45	40,31
Fe	3317	117,26	21,54	38,58
Ni	3905	130,59	21,62	35,23
Eu	27310	421,62	44,02	82,51

$= 1,4818705 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, N_A – число Авогадро, $\chi_a = -\langle r^2 \rangle N / (6c^2)$ – атомна діаманітна сприйнятливості [523].

У роботі [660] для атома Ne розраховано $\langle r^2 \rangle (\text{ХФ}) = 9,37 a_0^2$, а експериментальне $8,51 a_0^2$. В [661] для цього атома методом накладання конфі-

гурацій (150 конфігурацій) розраховано значення $\langle r^2 \rangle = 9,45 a_0^2$. Різні наближення ТФГ в [657] дають такі значення для $\langle r^{-1} \rangle$ і $\langle r^2 \rangle$: ЛСП – $31,00 a_0^{-1}$ і $9,85 a_0^2$; ЛСП з виключенням самодії – $31,17 a_0^{-1}$ і $9,43 a_0^2$, а ХФ [662] – $31,11 a_0^{-1}$ і $9,37 a_0^2$ та комбіноване наближення ХФ з врахуванням кореляцій [663] – $31,15 a_0^{-1}$ і $9,22 a_0^2$. Ці значення достатньо задовільно збігаються з нашими даними.

Для негативних іонів суттєва роль великих відстаней від ядра, тому величини $\langle r^n \rangle$ при $n > 0$ більше відповідних значень для атома.

У табл. 21 наведено величини мольної діаманітної сприйнятливості для атомів, позитивних та негативних іонів. Цікаво порівняти величини сприйнятливості χ_a для атома $\text{He}(1s^2)$ (у $10^{-5} a_0^3$): наближення Хартрі [664] дає $-2,1116$, хілераасівська функція [665] – $-1,8694$. Наше значення $-2,0728$ ближче до хартрєвського та нижче його за рахунок врахування кореляцій. Використовуючи величину $\langle r^2 \rangle = 23,82 a_0^2$, отриману з функції Пеке-ріса з [600] (вона має 444 коефіцієнти та з нею отримано дуже добру точність розрахунку повної енергії іона H^-), отримуємо для мольної сприйнятливості $18,859 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$. Це вище нашого значення $13,494 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$, яке близьке до $14,901 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$, отриманого з ХФ функцією з [600].

Зауважимо, що для збуджених станів величина сприйнятливості χ_a значно більше її значення для основного стану. Наприклад, наш розрахунок для збуджених $5s^2, 6s^2, 7s^2$ АІС атома гелію дав такі величини (у a_0^3): $-8,4896 \cdot 10^{-3}, -1,7367 \cdot 10^{-2}, -3,1866 \cdot 10^{-2}$.

Таблиця 19. Середні значення степенів відстаней для позитивних іонів (у а.о.)

Іон	$\langle r^{-2} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r^1 \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
Ne ⁺	415,3	30,41	6,404	6,762
Ar ⁺	1486	69,73	13,77	20,15
Kr ⁺	6873	186,9	23,49	31,60
Li ⁺	29,83	5,385	1,141	0,8849
Na ⁺	510,0	35,29	6,614	6,429
K ⁺	1672	75,29	14,14	19,55
Rb ⁺	7320	194,4	23,96	31,48
Cs ⁺	19064	343,7	36,11	51,08
Be ⁺	56,91	7,984	3,102	6,529
Mg ⁺	616,3	39,77	8,503	13,536
Ca ⁺	1870	80,64	16,32	29,82
Zn ⁺	4549	144,2	18,62	21,98
Hg ⁺	55561	614,8	43,50	50,34
B ⁺	93,92	10,94	4,235	7,892
Al ⁺	734,0	44,42	9,851	16,82
S ⁺	1151	59,12	12,77	21,00
Cl ⁺	1313	64,34	13,32	20,68
Cu ⁺	4217	137,4	17,68	18,97
Ga ⁺	4897	151,1	19,49	24,28

Таблиця 20. Середні значення степенів відстаней для негативних іонів (у а.о.)

Іон	$\langle r^{-2} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r^1 \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
H ⁻	2,230	1,402	4,813	17,04
Li ⁻	30,27	5,904	11,93	75,41
Na ⁻	510,5	35,76	17,75	84,97
K ⁻	1672,2	75,67	27,24	125,22
Rb ⁻	7320	194,7	37,54	144,0
Cs ⁻	19064	344,0	50,68	178,7
F ⁻	330,7	27,161	9,973	16,194
Cl ⁻	1312	65,20	18,91	38,99
Br ⁻	6444	179,4	29,14	53,73
Ag ⁻	12872	274,4	37,24	73,86
I ⁻	17344	326,3	41,92	78,76
Se ⁻	6032	172,9	29,06	57,66

4.7. Формфактори пружного розсіювання електронів на атомах і негативних іонах

У наближенні локальної густини нами [666, 667] розраховані формфактори пружного розсіювання електронів на атомах і негативних іонах. Ці характеристики зіставлені для деяких атомних частинок, що мають ізоелектронні оболонки.

Атомні формфактори – розсіювання рентгенівських променів

$$F(s) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin(sr)}{sr} \rho(r) \quad (258)$$

Таблиця 21. Мольні діаманітні сприйнятливості атомів, позитивних та негативних іонів

Атомна система	$-\chi_M, 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$			Атомна система	$-\chi_M, 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$		
	Наші дані	Експеримент	ТФ [523]		Наші дані	Експеримент	ТФ [523]
		$N = 2$				$N = 30$	
H ⁻	13,494	-	-	Zn	25,776	-	-
He	1,850	1,884 (<1%) [586]	-	Ga ⁺	19,222	-	-
Li ⁺	0,70063	-	-			$N = 36$	
		$N = 4$		Br ⁻	42,541	-	-
Li	- 59,707	-	-	Kr	31,086	28,0 [523] 29 (1-3%) [586]	35,8
Be	13,815	13 (3-10%) [586]	-	Rb ⁺	24,922	27,0 [523]	26,8
B ⁺	6,3263	-	-			$N = 38$	
		$N = 10$		Rb ⁻	113,98	-	-
F ⁻	12,821	-	-			$N = 48$	
Ne	7,4577	6,8 [523] 7,0 (1-3%) [586]	12,9	Ag ⁻	58,499	-	-
Na ⁺	5,0898	5,7 [523]	7,3	Cd	39,833	-	-
		$N = 12$				$N = 54$	
Na ⁻	67,277	-	-	I ⁻	62,355	-	-
Mg	22,296	23 (3-10%) [586]	-	Xe	48,416	-	-
Al ⁺	13,320	-	-	Cs ⁺	40,460	-	-
		$N = 18$				$N = 56$	
Cl ⁻	30,871	-	-	Cs ⁻	141,520	-	-
Ar	20,711	19,5 [523] 19,3 (1-3%) [586]	21,1	Ba	77,444	-	-
K ⁺	15,478	15,6 [523]	14,4			$N = 70$	
		$N = 20$		Yb	61,367	-	-
K ⁻	99,144	-	-			$N = 80$	
Ca	41,743	44 (3-10%) [586]	-	Hg	48,456	-	-
		$N = 28$				$N = 86$	
Cu ⁺	15,018	-	-	Rn	60,659	-	-

і розсіювання електронів

$$F(\theta, E) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} \rho(r). \quad (259)$$

Остання величина з'являється в амплітуді 1-го борнівського наближення [668]:

$$f(q) = -2 \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} V(r) = \frac{1}{4E} [Z - F(\theta, E)]. \quad (260)$$

Тут $s = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, 2θ – кут розсіювання, λ – довжина хвилі, $q(\theta, E) = 2\sqrt{2E} \sin(\theta/2)$, $V(r) = -V_S(r)$ – потенціал розсіювання. Для кута $\theta = 0$ при розсіюванні вперед формфактор $F(0^\circ, E) = N$, тобто є максимальним і формфактори у цьому випадку для ізоелектронних систем збігаються.

Нами [666, 667] проведено розрахунки $F(\theta, E)$ пар K⁻ і Ca($N = 20$), Rb⁻ і Sr($N = 38$), I⁻ і Xe($N = 54$) при енергіях $E = 100, 400, 700$ еВ. Формфактори для іонів по величині близькі до атомних, але систематично, при всіх кутах розсіювання і енергіях зіткнень, менше їх. Найбільший прояв відмінності між атомом і іоном є для 100 еВ у широкій області кутів. Більша електронна густина в атомі призводить до більш сильного розсіювання.

Величина $F(\theta, E)$ для даної пари більше при менших енергіях та з ростом N вона теж збільшується – розсіювання є більшим. Кутова залежність стає більш пологою з ростом кутів. Так, $F(50^\circ, 100 \text{ еВ})_{N=20}$ менше $F(50^\circ, 100 \text{ еВ})_{N=54}$ майже у 3,5 раза. Мінімальну величину формфактори мають при розсіюванні назад (на 180°), яка швидко збільшується з ростом числа електронів. Так, для кута 180° і енергії 100 еВ маємо: $F_{N=20} \approx 6$,

$F_{N=38} \approx 13$, $F_{N=54} \approx 20$ і $F(180^\circ, 100 \text{ eV})_{N=20} \approx F(180^\circ, 700 \text{ eV})_{N=54}$.

Апроксимація електронної густини, наведена у Додатку А, дозволяє аналітично розрахувати атомні формфактори, тобто виразити їх через коефіцієнти апроксимації [669, 670].

5. Характеристики процесів взаємодії багатоелектронних атомних систем з фотонами і електронами

Наведена вище теоретична схема лінійного відгук атомних електронів на залежне від часу збурення була реалізована і використана для дослідження динамічних характеристик атомних систем – функцій поляризованості та екранування і перерізів фотоіонізації. В задачі потенціального розсіювання електрона атомною системою результати розрахунків у наближеннях ТФГ використані для визначення оптичних потенціалів розсіювання.

5.1. Динамічні атомні характеристики та інтегральні перерізи фотоіонізації атомів

Вивчено динамічні атомні характеристики, наведені зовнішнім полем у атомах інертних газів Ne та Ar, що мають невелику поляризованість та у атомах лужно-земельних елементів Be, Mg, Ca, Ba і рідкісно-земельного Yb, поляризованість яких досить велика – кілька десятків та навіть сотень а.о. (див. нижче табл. 22) [554, 598, 671–682]. Функції динамічного екранування $\text{Re } \beta_1(\omega)$ цих атомів мають цікаву поведінку [673, 675, 679]. Так, для атомів Ne, Ar вони мають плавну поведінку з максимумами $\sim 1,1$ при 20 eV та 1,2 при 18 eV, відповідно. Для атома Ar ця функція проходить через мінімум $\sim 0,35$ при ~ 35 eV, а потім зростає до $\sim 0,5$ при 100 eV (для атома Ne після максимуму вона тільки зменшується до $\sim 0,35$ при цій частоті).

Для атома Be при частотах ~ 6 –7 та 104–105 eV $\text{Re } \beta_1(\omega)$ має розриви, а в проміжку між ними величину $\sim 0,6$. Ці розриви пов'язані з характеристичними частотами, за яких відбувається різка зміна $\Delta\rho(r, \omega)$. Для атомів Mg, Ca ця функція має плавну поведінку з одним максимумом та одним (Mg) і двома (Ca) мінімумами. Для атома Ba([Cd]5p⁶6s²) функція має три максимуми – 1,05 ($\omega \sim 2,5$ eV), 1,7 (~ 15 eV), 1,53 (100 eV) та 2 мінімуми 1,05 (~ 5 eV) і $\sim 0,5$ (~ 25 eV). Для атома Yb([Cd]5p⁶4f¹⁴6s²) пове-

дінка $\text{Re } \beta_1(\omega)$ характеризується тільки доволі різними максимумом при $\sim 1,5$ (~ 25 eV) та мінімумом при $\sim 0,7$ (~ 75 eV). Поза цими особливостями величина екранування на рівні значень 0,8–0,9, як результат прояву екрануючої дії субвалентної 4f-підоболонки.

Функції динамічної дипольної поляризованості $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ [673, 675, 679] для атомів Ne, Ar, Be, Mg, Ca, Ba, Yb нами порівняно з даними експерименту та теоретичними значеннями. Так, для атома Ne при малих частотах від 0 до 20 eV наші значення, що починаються з величини $\text{Re } \alpha_1(0) = 3,05a_0^3$, де-що перевищують такі послідовно розташовані дані як: експериментальні з [683], R-матричні [684], XФ з r-формою (r-XФ, форма довжини) взаємодії електронів атома з зовнішнім полем [683], НВФО [683] та XФ з ∇ -формою (∇ -XФ, форма швидкості) взаємодії електронів атома з зовнішнім полем [683]. Останні дані починаються зі значення $\sim 1,9 a_0^3$. Всі функції $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ однаково зростають з ростом частоти. Аналогічна поведінка $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ для атома Ar при малих частотах від 0 до 17 eV – наші дані збігаються з r-XФ [683] та R-матричними [684], а експериментальні з НВФО [683]. Значно нижче цих величин лежать значення ∇ -XФ розрахунку [683]. При частотах більших за 20 eV розрахована нами функція $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ лежить посередині між ∇ -XФ даними та НВФО [683]. Всі вони збігаються одна до одної при частотах більше 80 eV. В роботі [685] методом модельного потенціалу розраховані значення $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ при частотах 1-ї ($\omega_N^1 = 9440 \text{ cm}^{-1} = 1,17 \text{ eV}$, $\omega_R^1 = 14400 \text{ cm}^{-1} = 1,79 \text{ eV}$), 2-ї та 3-ї гармонік неодимового (N) та рубінового (R) лазерів. Для атома Ne величина $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ плавно збільшується від $5,25 a_0^3$ при ω_N^1 до $5,56 a_0^3$ при ω_R^1 , що перевищують наші значення $\text{Re } \alpha_1(5 \text{ eV}) = 3,22a_0^3$. Для атома Ar при цих частотах $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ збільшується від $13,2 a_0^3$ до $15,0 a_0^3$, що близько до наших значень $\text{Re } \alpha_1(4 \text{ eV}) = 13,45a_0^3$.

Поведінка функції $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ для атомів Be, Mg, Ca є подібною – різке зростання від значення $\text{Re } \alpha_1(0)$, розрив при частоті переходу $ns^2 - nsnp$ ($n = 2, 3, 4$) та зростання від від'ємних значень до нуля при $\omega = 40, 25, 75$ eV, відповідно. При цьому, у випадку атома Ca ця функція проходить невеликий максимум ($5a_0^3$, $\omega \approx 31$ eV) та мінімум ($-5a_0^3$, $\omega \approx 37$ eV), а потім прямує до нуля. Для інтервалів частот 0–4 eV та 5–10 eV є результати у НВФО [556], де наші дані непогано узгоджуються

з ними. Порівняння функцій $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ для атомів $\text{Ba}(5p^6 6s^2)$ і $\text{Yb}(5p^6 4f^{14} 6s^2)$ показує їх якісно однакову поведінку, але у випадку атома Yb у функції є зсув на 12 еВ у бік більших частот та вона має дещо меншу величину.

Для розрахунку повних інтегральних перерізів фотоіонізації низки атомних систем використовується уявна частина комплексної дипольної динамічної поляризованості $\text{Im} [\alpha_1(\omega)]$. Повний переріз є сумою парціальних інтегральних перерізів фотоіонізації nl -підоболонки:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} [\alpha_1(\omega)] = \sum_{nl} \sigma_{nl}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V_{\text{tot}}(\mathbf{r}', \omega) \chi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}\omega). \quad (261)$$

Повні і парціальні перерізи фотоіонізації атомів Ne , Ar повністю збігаються з даними оригінальної роботи [526]. Загальна поведінка розрахованого нами повного перерізу для атома Ne з максимумом $\sigma_{\text{max}}(38,5 \text{ eV}) \cong 0,3035a_0^2$, добре збігається з експериментальною з $\sigma_{\text{max}}(35 \text{ eV}) \cong 0,3214a_0^2$ [686] та з тим, що отримано у нестационарному релятивістському наближенні локальної густини (НРНЛГ) [687]. Релятивістське НВФО [687] дає таку саму поведінку, але зі зсувом у бік більших частот – $\sigma_{\text{max}}(43 \text{ eV}) \cong 0,3285a_0^2$. Парціальний переріз фотоіонізації субвалентної $2s$ -підоболонки Ne збігається з перерізом у НРНЛГ [687] з $\sigma_{2s,\text{max}}(65 \text{ eV}) \cong 0,0268a_0^2$, та починається при менших енергіях і більше експериментального $\sigma_{2s,\text{max}}(70 \text{ eV}) \cong 0,0129a_0^2$ [688]. Нерелятивістське [556] НВФО у максимумі збігається з експериментальним перерізом, а релятивістське НВФО [687] менше його – $\sigma_{2s,\text{max}}(85 \text{ eV}) \cong 0,0107a_0^2$. Поведінка перерізів відрізняється від експериментальної. Така велика різниця (у 2 рази) між експериментом та нашими даними та, навпаки, близькі результати наближень нерелятивістського і релятивістського НВФО до експерименту може пов'язана з тим, що ці теорії використовують наближення ХФ. Атом неону, як і атом гелію, у основному стані містить повністю заповнені підоболонки – $1s^2 2s^2 2p^6$ – немає вакантних. Тому використання у розрахунках локального наближення для обмінної взаємодії електронів можливо не є достатньо адекватним.

Повний переріз фотоіонізації атома Ar характеризується максимумом $\sigma_{\text{max}}(25 \text{ eV}) \cong 1,250a_0^2$ і мінімумом $\sigma_{\text{min}}(45 \text{ eV}) \cong 0,0179a_0^2$. Його поведінка

збігається з експериментальним – $\sigma_{\text{max}}(22 \text{ eV}) \cong 1,339a_0^2$ [686], НРНЛГ [689] і релятивістським НВФО – $\sigma_{\text{max}}(22 \text{ eV}) \cong 1,393a_0^2$ [687]. Парціальний переріз $\sigma_{3s}(\omega)$ має припороговий максимум, куперівський мінімум $\sigma_{3s,\text{min}}(43 \text{ eV}) \cong 8 \cdot 10^{-4}a_0^2$ та максимум $\sigma_{3s,\text{max}}(75 \text{ eV}) \cong 0,0134a_0^2$ і дещо перевищує експериментальні дані $\sigma_{3s,\text{max}}(70 \text{ eV}) \cong 0,009a_0^2$ [690] (з похибкою $\pm 50\%$) і $\sigma_{3s,\text{max}}(60 \text{ eV}) \cong 0,0045a_0^2$ [691]. Дані НРНЛГ [689] добре узгоджуються з експериментальними [690] до частот максимуму. У роботі [692] використовуючи НВФО показано, що переріз $\sigma_{3s}(\omega)$ від порога до мінімуму в значній мірі зобов'язаний індукованому полю $V_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega)$, пов'язаному з деформацією зовнішньої $3p$ -підоболонки. Зауважимо тут, що в області частот 30–50 еВ функції $\text{Re } \beta_1(\omega)$ та $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ мають глибокий і широкий мінімум: $\text{Re } \beta_1(34 \text{ eV}) \approx 0,35$, $\text{Re } \alpha_1(30 \text{ eV}) \approx -8a_0^3$. Це свідчить про досить велике екранування зовнішнього поля електронами.

Частотна поведінка повного перерізу фотоіонізації атома Be , розрахована нами [672, 676], добре збігається з розрахунком у НВФО [556, 557]. Переріз містить два добре розділених за енергією максимуми – $\sigma_{2s,\text{max}}(16,3 \text{ eV}) \cong 0,0803a_0^2$ і $\sigma_{\text{max}}(111 \text{ eV}) \cong 0,0768a_0^2$ – які майже збігаються з НВФО і зобов'язані порогам іонізації валентної і субвалентної підоболонки. Переріз $\sigma_{2s}(\omega)$ перед порогом $1s$ -підоболонки дуже малий $\sigma_{2s} = 0,0018a_0^2$, тому можна вважати, що після цього порога це переріз $\sigma_{1s}(\omega)$. Наш переріз зсунуто у бік менших значень енергій фотона у порівнянні з даними НВФО. Цей зсув – наслідок меншої величини множників Лагранжа $1s$ - та $2s$ -підоболонки: $\varepsilon_{2s} = -5,596 \text{ eV}$, $\varepsilon_{1s} = -104,93 \text{ eV}$, розрахованих у локальному наближенні. Експериментальні значення потенціалів їх іонізації [586]: $I_{2s} = 9,323 \text{ eV}$ і $I_{1s} = 123,6 \text{ eV}$. ХФ величини множників ε_{2s} і ε_{1s} більш близькі до експериментальних значень.

Повний переріз $\sigma(\omega)$ фотоіонізації атома Mg [672, 676] дуже схожий до перерізу, отриманому у НВФО [556, 557]. Як і у випадку атома Be порогові ε_{nl} також не збігаються з I_{nl} [586]: $\varepsilon_{3s} = -4,77 \text{ eV}$, $\varepsilon_{2p} = -46,76 \text{ eV}$, $\varepsilon_{2s} = -70,00 \text{ eV}$; $I_{3s} = 7,65 \text{ eV}$, $I_{2p} = 57,7 \text{ eV}$, $I_{2s} = 96,5 \text{ eV}$. Це відображається на частотній поведінці перерізу $\sigma(\omega)$. Максимальна величина парціального перерізу $\sigma_{2p,\text{max}}(75 \text{ eV}) = 0,196a_0^2$, а переріз $\sigma_{2s}(\omega)$ при $\omega > 77 \text{ eV}$ є майже сталим $\sigma_{2s} = 0,0218a_0^2$. Оскільки повний пере-

різ $\sigma_{\max}(\approx 81 \text{ eV}) = 0,232a_0^2$, то в цій області частот поля він зобов'язаний парціальному $\sigma_{2p}(\omega)$. Переріз $\sigma_{3s}(\omega)$ фотоіонізації атома Mg подібний з результатами НВФО [556, 557] та вони разом у 2–3 рази перевищують дані експерименту [693], які нормовані на теоретичні [694], отримані методом накладання конфігурацій. У даному випадку, як і у всіх атомах лужноземельних елементів, може більш складні типи збуджень відбуваються у електронній оболонці [557].

Аналогічно, у випадку атома Ca [672, 676] парціальні перерізи $\sigma_{4s}(\omega)$, $\sigma_{3p}(\omega)$, $\sigma_{3s}(\omega)$ добре збігаються з результатами НВФО [556, 557]. Як і вище, пороги ε_{nl} для підоболонки дещо менші за експериментальні I_{nl} [586]: $\varepsilon_{4s} = -3,84 \text{ eV}$, $\varepsilon_{3p} = -28,03 \text{ eV}$, $\varepsilon_{3s} = -46,41 \text{ eV}$; $I_{4s} = 6,11 \text{ eV}$, $I_{3p} = 34,5 \text{ eV}$, $I_{3s} = 48 \text{ eV}$. При енергіях фотона вище 29 eV повний переріз фотоіонізації $\sigma(\omega)$ майже повністю зумовлений перерізом $\sigma_{3p}(\omega)$ ($\sigma_{3p,\max}(35 \text{ eV}) = 1,480a_0^2$). Якісно поведінка перерізу $\sigma_{3p}(\omega)$ атома Ca збігається з поведінкою перерізу для атома Ar. Переріз $\sigma_{3p \rightarrow \varepsilon d}(\omega)$ (перехід електрона у d -стан неперервного спектра) майже на порядок більше перерізу $\sigma_{3p \rightarrow \varepsilon s}(\omega)$ (перехід у s -стан цього спектра). Це узгоджується з розрахунками у багаточастинковій теорії збурень (БЧТЗ) [695].

У випадку атома Ba ($[Kr]4d^{10}5s^25p^66s^2$) нами розраховано перерізи фотоіонізації підоболонки, вказаних у конфігурації [674, 676]. Пороги ε_{nl} для підоболонки менші за експериментальні I_{nl} [586]: $\varepsilon_{6s} = -3,219 \text{ eV}$, $\varepsilon_{5p} = -18,97 \text{ eV}$, $\varepsilon_{5s} = -31,45 \text{ eV}$, $\varepsilon_{4d} = -93,23 \text{ eV}$; $I_{6s} = 5,212 \text{ eV}$, $I_{5p} = 23,8 \text{ eV}$, $I_{5s} = 31 \text{ eV}$, $I_{4d} = 99,4 \text{ eV}$. Переріз $\sigma_{6s}(\omega)$ має майже нульовий мінімум при $\omega \cong 6 \text{ eV}$ та наступний максимум ($\sim 0,09a_0^2$), що збігається з результатами НВФО [556]. При частоті $\omega \cong 104 \text{ eV}$ досягається максимум перерізу $\sigma_{5s,\max} = 0,0547a_0^2$, який збігається з даними нерелятивістського нестационарного НЛГ (НННЛГ) [696]. У цій області енергій фотонів розрахунок НВФО [556] дає максимум $\sigma_{5s,\max}(108 \text{ eV}) = 0,0385a_0^2$ та спостерігається експериментальний $\sigma_{5s,\max}(104 \text{ eV}) = 0,0377 \text{ } 0,0151a_0^2$ [697]. Поведінка теоретичних перерізів схожа. Більшим за величиною є розрахований нами переріз фотоіонізації $5p$ -підоболонки з максимумом $\sigma_{5p,\max}(101 \text{ eV}) = 0,115a_0^2$, який розташований зразу за порогом іонізації $4d$ -підоболонки (див. вище ε_{4d} та I_{4d}). Він збіга-

ється з розрахованим в узагальненому НВФО [692] $\sigma_{5p,\max}(101 \text{ eV}) = 0,132a_0^2$, де враховано вплив і перебудову (релаксацію) $4d$ -підоболонки, та з експериментальним $\sigma_{5p,\max}(104 \text{ eV}) = 0,126 \pm 0,006a_0^2$. Без врахування впливу $4d$ -підоболонки НВФО дає значно більший та вузький максимум $\sigma_{5p,\max}(108 \text{ eV}) = 0,357a_0^2$ [692]. Наявність максимумів перерізів фотоіонізації $5s$ - та $5p$ -підоболонки у порозі $4d$ -підоболонки це свідчення її достатньо великого впливу на них – так звана міжоболонкова взаємодія. Зауважимо тут, що при частоті $\omega \cong 100 \text{ eV}$ функції $\text{Re } \beta_1(\omega)$ та $\text{Re } \alpha_1(\omega)$ мають особливості, максимум, що дорівнюють 1,53 і 2,0 a_0^3 , відповідно. Тобто, це прояв впливу $4d$ -підоболонки, як і на перерізі $\sigma_{5p}(\omega)$. Розрахований нами переріз $\sigma_{4d}(\omega)$ збігається з результатами НННЛГ [696] та характеризується максимумом $\sigma_{4d,\max}(110,6 \text{ eV}) = 1,131a_0^2$, який за величиною дещо менший у розрахунках за узагальненим НВФО [698] – $\sigma_{4d,\max}(111,3 \text{ eV}) = 1,493a_0^2$ та БЧТЗ [699] – $\sigma_{4d,\max}(104,4 \text{ eV}) = 1,667a_0^2$. У БЧТЗ міжелектронні кореляції враховано тільки у основному стані атома барію. Без врахування перебудови $4d$ -підоболонки, у НВФО, переріз у максимумі значно (у 2 рази) більший: $\sigma_{4d,\max}(\approx 110 \text{ eV}) = 2,857a_0^2$ [557]. Експериментальні дані дають такі максимуми $\sigma_{4d,\max}(107 \text{ eV}) = 1,926a_0^2$ [700] та $\sigma_{4d,\max}(109 \text{ eV}) = 1,493a_0^2$ [701] та однакову поведінку при $\omega > 110 \text{ eV}$, яка збігається з нашими та узагальненим НВФО даними. Зіставлення з експериментом та між собою результатів трьох нетривіальних теоретичних підходів показує труднощі адекватного дослідження динаміки багатоелектронної підоболонки у зовнішньому полі.

Перерізи фотоіонізації підоболонки атомів Be, Mg, Ca, Ba в основному показують однакову поведінку перерізу валентної ns^2 -підоболонки у припороговій області, при малих частотах – наявність куперівського мінімуму. У роботі [556] такий мінімум було отримано у НВФО для атомів Mg, Ca, Ba, а у випадку атома Be, мінімум зміщується у область високочуджених дискретних станів. Наші результати та дані НВФО не узгоджуються з експериментом для валентної підоболонки. Оскільки, при малих частотах вплив більш глибоких підоболонки незначний, тому, мабуть, у цих атомах суттєвими є більш складні типи електронних збуджень, ніж ті, що враховуються цими методами. Покращення наших результатів можливе, у першу

чергу, за рахунок використання більш правильного ефективного потенціалу $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$.

Для атома $\text{Yb}([\text{Pd}]5s^25p^64f^{14}6s^2)$ нами було розраховано перерізи фотоіонізації підоболонки, вказаних у конфігурації [676, 678]. Пороги ε_{nl} для підоболонки менші за експериментальні I_{nl} [586]: $\varepsilon_{6s} = -3,704$ еВ, $\varepsilon_{4f} = -7,721$ еВ, $\varepsilon_{5p} = -26,24$ еВ, $\varepsilon_{5s} = -45,77$ еВ; $I_{6s} = 6,254$ еВ, $I_{5p} = 33$ еВ, $I_{5s} = 58$ еВ. Переріз $\sigma_{6s}(\omega)$ має припороговий максимум. Далі є куперівський мінімум $\sigma_{6s, \text{max}}(8,75 \text{ еВ}) = 0,00195a_0^2$ та максимум $\sim 0,125a_0^2$ при $\omega \approx 28$ еВ. Шість експериментальних точок з роботи [702] – три від 20 еВ до 28 еВ та ще три від 40 еВ до 50 еВ – достатньо близько розташовані до певних ділянок кривої перерізу. Переріз $\sigma_{5s}(\omega)$ від порога дуже повільно збільшується до майже сталого значення $0,0112a_0^2$. Парціальні $\sigma_{4f}(\omega)$ і $\sigma_{5p}(\omega)$ перерізи також були розраховані нами у наближенні НРПЛП та їх ми порівнюємо з нерелятивістськими розрахунками. Енергії зв'язку у НРПЛП стають ближчими до експериментальних потенціалів іонізації [586]: $\varepsilon_{6s} = -4,235$ еВ, $\varepsilon_{5p_{3/2}} = -26,13$ еВ, $\varepsilon_{5p_{1/2}} = -32,28$ еВ; $I_{5p_{3/2}} = 31$ еВ, $I_{5p_{1/2}} = 37$ еВ. Нерелятивістський і НРПЛП розрахунки $\sigma_{4f}(\omega)$ добре збігаються між собою для всіх частот фотона. При частотах 26–36 еВ переріз у наближенні НРПЛП має резонансну поведінку типу мінімум-максимум. Подібну резонансну поведінку у цій області частот має і переріз $\sigma_{5p}(\omega)$, як наслідок, збудження атомного АІС $5p^5(2P_{1/2})4f^{14}6s^2nl$, що розпадається у електронному каналі на збуджений стан іона $\text{Yb}^{+*}(5p^5(2P_{3/2})4f^{14}6s^2)$. У випадку перерізу $\sigma_{4f}(\omega)$ можливо це наслідок збудження атомного АІС $5p^5(2P_{3/2})4f^{14}6s^2nl$, розташованого у спектрі іона $\text{Yb}^{2+}(5p^64f^{14})$ та який теж розпадається у електронному каналі на збуджений стан іона $\text{Yb}^{+*}(5p^64f^{13}(2F_{7/2,5/2})6s^2)$. На порозі фотоіонізації $4f$ -підоболонки перерізи обох наших розрахунків збігаються з РНВФО та експериментом [702], а для частот від 25 до 90 еВ вони, дещо перевищуючи їх, поступово до них збігаються. Дослідження енергетичної структури атома Yb , що зобов'язана збудженню 2-х $6s$ -електронів або одного з $4f$ - чи $5p$ -підоболонки, проводилося експериментальними методами: фотопоглинання [703, 704], електронної спектроскопії [705–708], багатосхідчастоті лазерної фотоіонізації [709], іонізації електронами [710] (також див. [711]).

Для розрахунку більш тонких характеристик фотоіонізації – параметра асиметрії фотоелектронів, диференціальних перерізів – треба використовувати одноелектронні орбіталі атомних підоболонки, як це пророблюється у наближеннях ХФ та випадкових фаз (з обміном) [556, 557]. При цьому, парціальна хвильова функція фотоелектрона, у неперервному спектрі з $l = \pm 1$, що вийшов з nl -підоболонки атома, визначається фазовими зсувами $\delta_\ell(E)$. Їх знаходять для електрона, який рухається у полі оптичного потенціалу позитивного іона.

5.2. Статичні дипольні поляризованості атомів і позитивних іонів

Для розрахунку статичної дипольної поляризованості низки атомних систем використовується дійсна частина комплексної дипольної динамічної поляризованості $\text{Re}[\alpha_1(\omega)]$ при $\omega = 0$. Ця характеристика дуже важлива для визначення показника заломлення газів, констант асимптотичної поведінки поляризаційних потенціалів взаємодії електронів, позитронів і атомів з атомами у процесі розсіювання.

5.2.1. Атоми

Атоми описуємо у локальному наближенні ТФГ. У табл. 22 наведено поляризованості, розраховані для нейтральних атомів у основному стані у широкому діапазоні зміни заряду ядра, та, відповідно, з великим числом електронів [671, 673]. Вони зіставлені з експериментальними і рекомендованими теоретичними даними [712, 713]. При цьому з [713] у першу чергу використовуємо експериментальні значення, а за їх відсутності – теоретичні (позначення (т) у таблиці).

У роботі [715] використовуючи наближення ОЕП з виключенням самодії було розраховано дипольні і квадрупольні поляризованості для атомів He , Ne , Ar , Kr і Xe , що мають невелику величину поляризованості і атомів Be , Mg , Ca , Sr і Ba з більшими значеннями поляризованості. Так, для атомів He , Ne , Ar , Kr , Xe дипольні поляризованості дорівнюють: 1,3207, 2,5576, 11,7218, 18,1529, 29,6250 a_0^3 . А для атомів Be , Mg , Ca , Sr , Ba – 44,336, 75,311, 164,254, 206,97, 301,24 a_0^3 . Зіставляючи ці значення з нашими даними з табл. 22 бачимо хороше збігання для атомів інертних газів. Для атомів лужно-

Таблиця 22. Статична дипольна поляризованість атомів (у a_0^3)

Атом	Заряд ядра	Наші дані	[712]	[714]	[713]
H	1	4,31	4,5 (точно значення)	–	4,5
Li	3	146,22	163,984	70,1	164,0
Na	11	145,82	159,260	120,1	162,7 ± 1,2
K	19	260,99	292,876	197,7	293 ± 6
Rb	37	301,65	319,195	250,3	290,6 ± 1,4
Cs	55	417,25	402,199	316,9	316 ± 6
Fr	87	472,98	425,136	–	318 ± 1,4
Cu	29	41,43	41,165	69,4	401,0 ± 0,6
Ag	47	63,12 ^a	42,514	83,1	315,2; 317,8(τ)
Au	79	52,59 ^b	38,465	69,09	40,7–53,44(τ)
		53,77 ^a			36,7–52,5(τ)
		33,30 ^b			27,9–35,1(τ)
Be	4	43,81	37,790	20,38	37,80(τ)
Mg	12	71,45	71,532	51,06	71,3(τ)
Ca	20	148,86	168,708	97,0	169 ± 17
Sr	38	188,85	186,253	132,8	186 ± 15
Ba	56	271,48	267,908	173,1	268 ± 22
Ra	88	318,24	310,422	–	246,2(τ)
Zn	30	38,64	47,778	49,31	38,8 ± 0,3
Cd	48	60,05 ^a	40,490	62,06	49,65 ± 1,46
		50,11 ^b			
Hg	80	55,46 ^a	34,416	56,81	33,91 ± 0,34
		33,24 ^b			
He	2	1,66	1,383	1,166	1,38746
Ne	10	3,03	2,666	2,92	2,67 ± 0,005
Ar	18	12,01	11,067	9,76	11,070
Kr	36	18,06	16,736	16,60	17,075
Xe	54	28,82	27,263	24,81	27,815
Rn	86	35,88	42,383	35,42	28,6–34,33(τ)
Eu	63	204,43	182,204	151,4	187(τ)
Yb	70	167,84	148,463	129,7	140–144,59(τ)
F	9	4,15	3,759	4,29	3,70–3,76(τ)
Cl	17	15,79	13,711	11,3	14,57–14,73(τ)
O	8	5,987	–	6,796	5,24–6,1(τ)
P	15	30,69 ^a		16,23	24,6–24,93(τ)
		30,65 ^b			
Al	13	69,37	56,281	48,4	46 ± 2
In	49	77,30 ^a	30,4	84,88	14,57–14,73(τ)
		66,48 ^b			
Tl	81	83,06 ^a	–	87,71	51 ± 7
		52,42 ^b			
Mn	25	62,78 ^a	58,03	71,1	63–75,52(τ)
		60,36 ^b			
Sb	51	56,03 ^a	26,99	42,73	42,2–45(τ)
		47,84 ^b			

^a Ефективний потенціал розраховано у нерелятивістському наближенні та він використовується у рівнянні Шредінгера.
^b Ефективний потенціал розраховано у скалярно-релятивістському наближенні та він використовується у рівнянні Дірака.

земельних елементів є систематичним перевищення величин з [715] порівняно з нашими даними. При цьому наші значення краще корелюють з експериментальними і теоретичними з [713] (див. також експериментальні дані у [715]). Деяке перевищення наших величин слід віднести, здається, до неврахування релятивістської поправки (див. нижче випадок атома Hg).

Поляризованості, розраховані у [715], також порівнюються зі значеннями, отриманими у різних підходах – ХФ, різні наближення локальної густини, накладання конфігурацій, різні схеми для виключення самодії – та з експериментом. Значення з [715] для атомів He і Ne менше тих, що отримані у локальних наближеннях і збігаються з даними тих наближень, у яких виключено самодію. Для атомів Ar, Kr і Xe їх значення перевищують всі теоретичні і експериментальні дані. Для атомів Be, Mg, Sr і Ba є систематичним перевищення величин з [715] над теоретичними і експериментом. Величина поляризованості для атома Ca з [715] також більша за теоретичні, однак серед всіх найбільш близька до експериментальної.

Певне представлення про роль релятивістських ефектів дає використання ефективного внутрішньоатомного потенціалу, розрахованого у нерелятивістському і скалярно-релятивістському наближеннях локальної густини, тобто на основі рівнянь Шредінгера або Дірака, відповідно. Релятивістське наближення понижуює величину поляризованості і узгодженість з експериментальними даними покращується (див. табл. 22, а також табл. 23). Як видно з табл. 22, загальна узгодженість між наведеними даними в цілому добра. Похибка вимірів поляризованості у [712] велика – змінюється у межах $\pm 50\%$.

Для атома ртуті розрахована з потенціалом ΔV_x^R (176), (177) поляризованість дорівнює $33,55 a_0^3$, а з потенціалом ΔV_x^{NR} (161) (див. також (176) для $\Psi_R = 1$, $\bar{\Psi}_R = 0$) її величина у табл. 22 рівна $33,24 a_0^3$. При розрахунку з нерелятивістським ефективним потенціалом атома та з $\Delta V_x^{NR} - 55,46 a_0^3$ (табл. 22). Експериментальні значення поляризованості дорівнюють $34,42 a_0^3$ [712], $33,91 \pm 0,34 a_0^3$ [713], а теоретичні заключено у інтервалі від $31,2$ до $34,4 a_0^3$ (див. у [713] посилання на багаточисельні теоретичні схеми і наближення). Таким чином, бачимо наскільки важливим є врахування релятивістських ефектів для атомних

систем з великим зарядом ядра. Мабуть, це врахування навіть важливіше, ніж виключення самодії у схемі з ОЕП у [715].

Цікавою є сучасна компіляція найбільш надійно визначених експериментальних і акуратних теоретичних даних [713] (див. також багато посилань там) для атомів. Розраховані значення, наведені там, отримані у різних теоретичних схемах і наближеннях (більш ніж 18), у тому числі у локальному наближенні. Серед цих наближень велике місце займає і локальне наближення ТФГ.

У роботі [714] у модифікованому методі ТФ–Дірака розраховано мультипольні ($L = 1-3$) поляризованості атомних систем. У цьому методі введено коректну поправку на граничні умови для густини електронів на малих відстанях, коли задовольняється умова Като. Ця умова пов'язує електронну густину та її похідну з зарядом ядра у

Таблиця 23. Статична дипольна поляризованість однократних та двократних позитивних іонів (у a_0^3)

Іон	Заряд ядра	Наші дані	[714]
Be ⁺	4	20,08	6,990
Mg ⁺	12	29,77	22,85
Ca ⁺	20	66,45	40,32
Sr ⁺	38	84,44	80,84
Ba ⁺	56	126,35	80,84
Yb ⁺	70	74,00	67,77
Zn ⁺	30	16,60 ^a 15,92 ^b	25,45
Cd ⁺	48	23,77 ^a 21,28 ^b	34,63
Hg ⁺	80	26,01 ^a 18,46 ^b	35,42
Be ²⁺	4	0,0566	0,0372
Mg ²⁺	12	0,513	0,4591
Ca ²⁺	20	3,349	2,401
Sr ²⁺	38	5,990	5,197
Ba ²⁺	56	11,01	9,408
Yb ²⁺	70	6,529	28,08
Hg ²⁺	80	7,30 ^a 6,15 ^b	6,37
Cd ²⁺	48	5,38	4,168

^a Ефективний потенціал розраховано у нерелятивістському наближенні та він використовується у рівнянні Шредінгера.

^b Ефективний потенціал розраховано у скалярно-релятивістському наближенні та він використовується у рівнянні Дірака.

області відстаней, близьких до ядра. При цьому вимагається, щоб на великих відстанях функція густини повинна мати правильну асимптотичну поведінку. Цей підхід дозволив провести систематичні розрахунки для атомів (у великому інтервалі зміни заряду ядра $2 \leq Z \leq 92$), одно- (для $3 \leq Z \leq 89$) і двократних (для $4 \leq Z \leq 81$) позитивних іонів (див. табл. 22–24). Результати розрахунків для атомів по-різному узгоджуються з нашими даними. Так, вони близькі до наших для атомів, що мають малу дипольну поляризованість і достатньо сильно занижені для атомів з великою поляризованістю. Узгодженість поступово покращується з ростом числа електронів у атомі. Цінність даного підходу у систематичному розрахунку атомних характеристик. Мабуть у подальшому у цьому методі треба врахувати релятивістські поправки.

Таблиця 24. Статична дипольна поляризованість ізоелектронних послідовностей атомних систем (у a_0^3)

Іон (атом)	Заряд ядра	Даний розрахунок	Експеримент	[714]
O	8	5,987	–	6,796
F ⁺	9	1,875	–	1,696
Ne ²⁺	10	0,864	–	0,6974
Na ³⁺	11	0,475	–	–
Mg ⁴⁺	12	0,288	–	–
Al ⁵⁺	13	0,188	–	–
F	9	4,149	3,759 [196]	4,29
Ne ⁺	10	1,401	–	1,268
Na ²⁺	11	0,661	–	0,5621
Mg ³⁺	12	0,363	–	–
Ne	10	3,028	2,67 [200]	2,92
Na ⁺	11	1,085	0,998 [200]	0,9754
Mg ²⁺	12	0,513	0,496 [200]	0,4591
Al ³⁺	13	0,284	0,253 [200]	–
Si ⁴⁺	14	0,172	0,150 [200]	–
P ⁵⁺	15	0,111	0,0948 [200]	–
S ⁶⁺	16	0,0753	0,0631 [200]	–
Cl	17	15,79	15 [201] 13,711 [196]	11,3
Ar ⁺	18	7,09	7,2 [202]	5,402
K ²⁺	19	4,02	–	2,645
Ca ³⁺	20	2,55	–	–
Sc ⁴⁺	21	1,74	–	–
Ti ⁵⁺	22	1,251	–	–
V ⁶⁺	23	0,932	–	–

5.2.2. Позитивні іони

У табл. 23 і 24 подано значення статичної дипольної поляризованості деяких позитивних іонів [682], у тому числі деяких ізоелектронних послідовностей атомів і позитивних іонів (див. також [680]). Як бачимо, узгодженість наших значень з експериментальними даними [712,716] і достатньо старими даними [717,718] у табл. 24 досить добра.

Поляризованість низки атомів у табл. 22 та іонів у табл. 23 показують важливість врахування релятивістських ефектів у обчислювальній процедурі починаючи з достатньо важких атомних систем. У першу чергу, при використанні релятивістських ефективного потенціала і рівняння, у якому розраховують орбіталі і їх енергії. Більш послідовним є використання релятивістських виразів для наведених вище формул, що описують динамічний відгук електронів на зовнішнє поле, тобто релятивістський опис відгуку.

У роботі [715] наведено розраховані дипольні поляризованості для 4-х гелієподібних (двоелектронних) іонів: Li⁺, Be²⁺, B³⁺, C⁴⁺. Так, для атома гелію $\alpha_d(\text{He}) = 1,3207 a_0^3$, а для іона Be²⁺ – $\alpha_d(\text{Be}^{2+}) = 0,0517 a_0^3$. Як бачимо з табл. 22 і 23, отримані нами значення дорівнюють – 1,66 і 0,0566 a_0^3 , відповідно. При цьому поляризованості цих малочастинкових систем, розраховані ще у таких наближеннях (див. посилання у [715]) та дорівнюють: локальному – 1,63 і 0,0565 a_0^3 , накладання конфігурацій – 1,3832 і 0,0522 a_0^3 . Тобто є досить непогана узгодженість між величинами, розрахованими у різних схемах і наближеннях.

У роботі [719] запропонована процедура розрахунку статичних мультипольних ($L = 1-3$) поляризованостей атомів, позитивних і негативних іонів на основі варіаційного наближення Кірквуда–Попла–Шофельда з використанням 1-го порядку збурення по зовнішньому полю і хвильовій функції. Отримано загальний вираз для поляризованості, в якому для розрахунків використовують різні моменти незбуреної електронної густини. Цікавим тут є розрахунок поляризованостей атомних систем, що знаходяться у вільному і зв'язаних станах, у різних молекулах і твердому тілі. Для атомів Ne, Ar, Kr розраховані величини дипольної ($L = 1$) поляризованості дорівнюють: 2,666, 13,362, 21,055 a_0^3 . Для Ne це значення збігається з експериментальним і дещо менше нашого, а для Ar,

Кг вже більш сильно перевищують як наші, так і експериментальні дані (див. табл. 22). Для іонів Na^+ , Mg^{2+} і Sr^{2+} у [719] розраховані значення 1,046, 0,520, 7,140 a_0^3 , які досить близькі до наших (див. табл. 23 і 24). Тобто цей підхід, мабуть, достатньо успішний для малоелектронних атомних систем.

У роботах [720, 721] поляризованості атомів і позитивних, негативних іонів розраховано узгоджено з розвинутим для цієї задачі, відгуком електронів на зовнішнє статичне електричне поле, методом ТФ. Задовільна узгодженість з експериментом є тільки для атомів з суттєво великим числом електронів і для позитивних іонів. В останньому випадку число електронів в іоні може бути і досить малим. Наведені у [720, 721] огляди даних, а також сучасні дані з [713] показують, що наші результати добре узгоджуються з результатами квантово-механічних методів. Розраховані нами значення також добре збігаються з даними наближення випадкових фаз з обміном, наведеними у [556, 557] тільки для атомів благородних газів.

Значення дипольної поляризованості, розраховані у модифікованому методі ТФ–Дірака [714], як правило, занижені порівняно з нашими даними (див. табл. 23 і 24). Зі збільшенням числа електронів в іоні ця різниця дещо зменшується. Для таких іонів, як Zn^+ , Cd^+ , Hg^+ і Yb^{2+} , Hg^{2+} дані з [714] перевищують наші значення. Відзначимо, що в роботі [575] цей метод успішно застосовувався до розрахунку енергій рідбертівських станів, з врахуванням поляризації позитивного іонного остову електроном, на прикладі низки атомів та іонів.

У роботі [715] також було розраховано дипольні поляризованості для 4-х негативних іонів атомів галогенів: F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Вони досить невеликі і дорівнюють: 12,55, 37,93, 52,16 і 74,97 a_0^3 , відповідно. Їх значення перевищують відповідні атомні всього у ~ 4 , $\sim 2,5$, $\sim 2,5$ і $\sim 2,2$ разів. Вони також, перевищують рекомендовані значення з [586] для поляризованостей іонів F^- , Cl^- і Br^- , які ще менші і дорівнюють: 5,1, 19 і 28 a_0^3 , відповідно. У роботі [719] для цих іонів розраховані близькі до [715] значення – 11,54, 39,88, 54,93 і 85,50 a_0^3 , але дещо перевищуючи їх. Мабуть, такі невеликі значення зобов'язані слабкій деформованості повністю заповненої (np^6) зовнішньої підоболонки. Також ці величини дещо перевищують, але в цілому зістав-

ні з тими значеннями, що розраховані у різних наближеннях як без врахування, так і з врахуванням кореляційної взаємодії (див. [715] і посилання там). Цікаво зазначити, що у іона $\text{H}^-(1s^2)$ велика дипольна поляризованість – 206 a_0^3 [586]. Для двократного негативного іона $\text{O}^{2-}(2p^6)$ у [719] також розраховано велике значення – 587,1 a_0^3 .

5.3. Оптичні потенціали взаємодії електронів з атомами

Залучення метода оптичного потенціалу (ОП) і наближення модельних потенціалів для опису потенціального розсіювання електронів і позитронів на N -електронних атомних частинках зумовлено як складністю врахування всіх аспектів міжелектронної взаємодії у $(N + 1)$ -електронній системі, так і потребою фізично ясного і простого опису процесу розсіювання у термінах потенціалів [722, 723].

У першу чергу моделюють такий складний, внаслідок своєї нелокальної природи, квантово-механічний вид взаємодії, як обмінна взаємодія між налітаючим електроном і електронами мішені. Важливим є моделювання потенціалу поляризаційної взаємодії, яка необхідна для опису деформації електронної оболонки атома (іона) мішені полем налітаючого електрона. Для врахування можливих при розсіюванні непружних процесів використовують модельний потенціал поглинання.

Як правило, метод ОП використовують для дослідження процесу пружного розсіювання електронів на складних багатоелектронних мішенях – атомах, молекулах, кластерах та їх іонах. Але при дослідженні процесу збудження мішені при зіткненні з частинкою того або іншого виду, також використовують модельні уявлення про потенціали взаємодії. Наприклад, при використанні методу спотворених хвиль з модельними потенціалами, що враховують обмінну взаємодію і поглинання при розрахунку збудження конкретних станів атомів електронним ударом.

У повній мірі модельний підхід дуже важливий для опису процесу розсіювання позитронів на атомах і негативних іонах. Відсутність обмінної взаємодії в цьому випадку у певній мірі полегшує це моделювання. Однак, достатньо складно адекватно врахувати поляризаційну взаємодію на середніх та великих відстанях і описати вплив утворе-

ння як однопозитронних станів, так і можливого утворення позитронію $Ps \equiv (e^- e^+)$.

Складна природа міжчастинкової взаємодії у компаунд-системі “налітаючий електрон + N -електронний атом (іон)” також потребує використання модельних уявлень навіть у методах, які претендують на опис розсіювання з перших принципів. Це стосується таких точних методів як: сильного зв’язку каналів [724–726], діагоналізаційний [727–729], R -матричний [730, 731], збіжного сильного зв’язку каналів [732] (короткий виклад цих методів також див. у [682]). Більше того, у спектральній задачі розрахунку енергій і хвильових функцій складних атомів та іонів також використовують модельні уявлення про міжелектронну взаємодію. В основному ці уявлення використовують у моделі багатоелектронного атома при розбитті його електронної оболонки на остівні і над-остівні електрони.

Застосування модельних уявлень про потенціальну взаємодію налітаючої частинки з атомною системою визначається важливою вимогою використання, по можливості, однотипних наближень. Потенціальні складові ОП визначаються, в основному, густиною електронів атома-мішені. Потенціали взаємодії і різні функціональні величини слід знаходити в одному підході, однотипно, наприклад, у локальних наближеннях стаціонарної і не-стаціонарної ТФГ. Тоді описи процесу пружного розсіювання і атома мішені будуть у певній мірі узгодженими і це буде частково узгодженим або навіть самоузгодженим підходом.

Точною основою опису потенціального, пружного розсіювання модельними потенціалами є узагальнений оптичний потенціал. Його вводять у процедурі зведення системи багатоканальних рівнянь задачі розсіювання до одного рівняння [724, 726, 733–735]. Отримане рівняння є точним, не використано яких-небудь наближень. Введений ОП нелокальний, комплексний та залежить від енергії налітаючої частинки.

У роботі [736] модельним чином описують міжелектронну взаємодію у атомі. При цьому електрони атомної оболонки розділяють на дві групи: електрони внутрішніх підоболонки – остів, міцно зв’язані з ядром і валентні електрони. Якщо налітаючий електрон розглядається як валентний, тоді схема, що пропонується у [736], описує розсіювання.

102

5.3.1. Потенціали взаємодії

електронів з атомними системами.

Локальне та локальне спінове наближення

Загальний вигляд комплексного ОП, залежного від енергії зіткнень E , такий

$$V_{\text{opt}}^{\pm}(r, E) = V^{\pm}(r, E) + iV_A(r, E). \quad (262)$$

Дійсну частину ОП можна представити у вигляді суми потенціалів

$$V^{\pm}(r, E) = V_S(r) + V_e(r, E) + V_P(r) + V_R(r, E) + V_{\text{so}}^{\pm}(r, E). \quad (263)$$

Статичний потенціал $V_S(r)$ описує електростатичну взаємодію зарядженої налітаючої частинки з ядром і електронами мішені. Потенціали $V_e(r, E)$ і $V_P(r)$ описують обмінну і поляризаційну взаємодії, а потенціал $V_A(r, E)$ – ефекти поглинання при розсіюванні. Взагалі, останні три потенціали залежать від енергії зіткнень. Релятивістські потенціали $V_R(r, E)$ і $V_{\text{so}}^{\pm}(r, E)$ описують скалярно-релятивістські ефекти і спін-орбітальну взаємодію налітаючої частинки з мішенню. Вони є важливими при розсіюванні на багатоелектронних, з великим зарядом ядра Z , атомних системах.

Важливо відзначити, що в даному підході немає розділення електронів мішені на остівні (корівські) і валентні. Налітаюча частинка взаємодіє в цілому зі всією електронною оболонкою. Зазвичай, у модельних наближеннях, аналітичні вирази для потенціалів V_e , V_P , V_A можуть містити підгоночні параметри. Ці параметри визначають з підходящих спектроскопічних характеристик, наприклад, з добре відомих експериментальних енергій станів.

Нижче використовуємо наближення, в якому обмінний, поглинання і спін-орбітальний потенціали залежать від енергії зіткнень, а поляризаційний не залежить.

При переході від атомів з заповненими $n\ell$ -електронними підоболонками – 17 елементів Періодичної таблиці, що мають у кожній підоболонці $2(2\ell + 1)$ електронів – до атомів з напівзаповненою підоболонкою (підоболонками) – 19 елементів з $2\ell + 1$ електронами у якій-небудь одній підоболонці – оптичний потенціал модифікується. В основі модифікації лежить правило Хунда [485, 556, 557, 737] (див. також [738–740]), згідно з яким електрони у напівзаповненій підоболонці атома (або іона)

в основному стані розташовані так, щоб спіні атома S_A був максимальним $-(2\ell + 1)/2$. Спін атома S_A визначається сумарним спіном електронів напівзаповненої підоболонки: $1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ для s^1-, p^3-, d^5- і f^7- підоболонок, відповідно. Таке значення спіну можливо тільки, якщо спіни електронів у даній підоболонці мають один напрямок. Це дозволяє розбити всю електронну оболонку атома на дві заповнені спінові підоболонки – у кожній містяться електрони одного виду, який визначається орієнтацією спіну – умовного напрямку вгору (\uparrow) і вниз (\downarrow). При цьому велика спінова підоболонка включає напівзаповнену. Обмінна взаємодія у такому атомі відбувається тільки між електронами одного виду. В результаті налітаючий електрон з орієнтацією спіну вгору інакше, ніж електрон зі спіном вниз, взаємодіє з мішенню.

Напрямок спіну налітаючого електрона може бути орієнтовано по спіну мішені паралельно ($\lambda = p = \uparrow\uparrow$) або антипаралельно ($\lambda = a = \uparrow\downarrow$). При цьому переходами між станами з різним спіном нехтуємо.

У наближенні ЛСГ ТФГ або необмеженого по спіну наближення ХФ [556, 557, 737–739] електронну оболонку такої системи також розбивають на дві спінові підоболонки – спінів вгору ($sp = \uparrow$), включаючи напівзаповнену, і спінів вниз ($sp = \downarrow$). В самоузгодженому атомному розрахунку, проведеному з вилучення енергії самодії електронів, отримуємо електронні спінові густини $\rho_{sp}(r)$, а повна густина дорівнює $\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)$.

Наближення ЛСГ [496, 500–503] призводить до модифікації таких потенціалів взаємодії у дійсній $V^{\lambda,\pm}(r, E)$ частині ОП, як обмінний $V_e^{\lambda}(r, E)$, поляризаційний $V_P^{\lambda}(r)$ і поглинання $V_A^{\lambda}(r, E)$:

$$V_{\text{opt}}^{\lambda,\pm}(r, E) = V^{\lambda,\pm}(r, E) + iV_A^{\lambda}(r, E), \quad (264)$$

$$V^{\lambda,\pm}(r, E) = V_S(r) + V_e^{\lambda}(r, E) + V_P^{\lambda}(r) + V_R(r, E) + V_{\text{so}}^{\pm}(r, E). \quad (265)$$

Розгляд розсіювання на таких атомах більш послідовно враховує особливості взаємодії налітаючого електрона і мішені [741–743].

Відзначимо, що у роботах [742, 743] на прикладі ряду атомів було продемонстровано, що при обчисленні асиметрії розсіювання електрона атомом, який має напівзаповнену валентну підоболонку,

недостатньо враховувати спінову залежність тільки обмінної взаємодії, а потрібно також враховувати спінову залежність поляризаційної взаємодії.

При розрахунках перерізів розсіювання у широкому інтервалі енергій можливе використання усередненого оптичного потенціалу:

$$V_{\text{opt}}^{\text{av}}(r, E) = V_S(r) + V_e^{\text{av}}(r, E) + V_P^{\text{av}}(r) + V_R(r, E) + V_{\text{so}}^{\pm}(r, E), \quad (266)$$

де $V_e^{\text{av}} = (V_e^{\uparrow\uparrow} + V_e^{\downarrow\uparrow})/2$ та потенціал V_P^{av} має усереднену короткодючу частину $V_P^{\text{SR}} = (V_P^{\uparrow\uparrow\text{SR}} + V_P^{\downarrow\uparrow\text{SR}})/2$. Усереднений оптичний потенціал зручно використовувати у громіздких розрахунках для пошуку критичних мінімумів та точок повної спінової поляризації розсіяних електронів.

5.3.2. Статичний, спін-орбітальної взаємодії та релятивістський потенціали

Статичний потенціал атома $V_S(r)$ складається з кулонівського потенціалу ядра $V_n(r) = -Z/r$ і потенціалу Хартрі $V_H(r) = \int dr' \rho(r')/2|r - r'|$ (див. вище):

$$V_S(r) = V_n(r) + V_H(r), \quad (267)$$

де $\rho(r)$ – електронна густина атома.

Електронну густину $\rho(r)$ і статичний потенціал $V_S(r)$ знаходять у відомих наближеннях, які широко використовують для опису багатоелектронних систем. У ці наближення можуть також включати ті чи інші релятивістські поправки.

Статичні потенціали атомів досягають великих значень в околі початку координат – сильне притягування ядра – і характеризуються достатньо швидким падінням зі збільшенням відстані від ядра [722]. На малих відстанях статичні потенціали приблизно на порядок більше обмінних і на всіх відстанях вони значно більше поляризаційних і поглинання потенціалів (див. [722, 723]).

Адекватний опис розсіювання електронів важкими атомами (позитивними іонами) має бути релятивістським [668, 744]. Важливою складовою релятивістської взаємодії налітаючого електрона з такими атомними системами є спін-орбітальна взаємодія. Коли ця взаємодія достатньо велика стає можливим проведення експериментів з поляризованими пучками частинок з вимірюванням параметрів спінової поляризації (наприклад, функції Шермана $S(\theta, E)$).

При потенціальному розсіюванні електронів спин-орбітальну взаємодію описують потенціалом $V_{\text{so}}^{\pm}(r)$, який є пропорційним похідній $dV(r)/dr$ від центрального потенціалу у рівнянні Шредінгера. Цей потенціал визначається повним j , орбітальним ℓ і спіновим $s = 1/2$ кутовими моментами налітаючого електрона. Він пов'язаний з центральним потенціалом $V(r, E)$ виразом [46, 745]:

$$V_{\text{so}}^{\pm}(r, E) = \xi^{\pm}(j, \ell) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}, \quad (268)$$

де функція-множник дорівнює $\xi^{+}(\ell + 1/2, \ell) = \ell/2$, $\xi^{-}(\ell - 1/2, \ell) = -(\ell + 1)/2$. Як правило, у цьому виразі використовують статичний потенціал $V_{\text{S}}(r)$. Тому потенціал спин-орбітальної взаємодії $V_{\text{so}}^{\pm}(r)$ буде пропорційним похідній $dV_{\text{S}}(r)/dr$ та для його обчислення використовують такий вираз, де взято до уваги його сингулярність на малих відстанях (див. [745]):

$$V_{\text{so}}^{\pm}(r, E) = \xi^{\pm}(j, \ell) \frac{\chi}{r} \frac{dV_{\text{S}}}{dr}, \quad (269)$$

де $\chi = \alpha^2/[2 + \alpha^2(E - V_{\text{S}})]$, α – стала тонкої структури. Звідси бачимо важливість наявності аналітичного виразу для потенціалу $V_{\text{S}}(r)$.

З метою більш повного врахування різних релятивістських ефектів вводять еквівалентний ефективний релятивістський потенціал $V_{\text{R}}(r, E)$. Його отримують у наближенні центрального поля, коли переходять від опису розсіювання завдяки рівнянню Дірака до еквівалентного опису у рамках рівняння Шредінгера [746–753]. Один з чотирьох членів цього потенціалу описує спин-орбітальну взаємодію, а інші скалярно-релятивістські ефекти.

Потенціал $V_{\text{R}}(r, E)$ має вигляд

$$V_{\text{R}}(r, E) = -\frac{\alpha^2}{2} V_{\text{S}}^2 + \frac{\chi}{4} \frac{d^2 V_{\text{S}}}{dr^2} + \frac{3\chi^2}{8} \left(\frac{dV_{\text{S}}}{dr} \right)^2. \quad (270)$$

Статичний потенціал $V_{\text{S}}(r)$ та електронні густини $\rho(r)$ і $\rho_{\text{sp}}(r)$ обчислені нами чисельно у самоузгодженому атомному розрахунку у рамках скалярно-релятивістського та ЛСГ наближень ТФГ з виключенням енергії самодії електронів. Ці величини апроксимовані аналітичними виразами (див. рівняння (A1), (A2) у Додатку А).

5.3.3. Обмінний потенціал

Однією з головних проблем при теоретичному дослідженні процесу розсіювання електрона скла-

дними мішенями є модельний опис нелокальної обмінної взаємодії між налітаючим електроном і електронами мішені. Для цього частіше всього застосовують локальне і локальне спінове наближення. Для отримання локального обмінного потенціалу розсіювання $V_e(r, E)$ ми використовуємо наближення вільного неоднорідного електронного газу (див. [754, 755]). У цьому наближенні, а також у наближенні локальної густини маємо для нерелятивістського потенціалу:

$$V_e(r, E) = -\frac{k_{\text{F}}(r)}{\pi} \left(1 + \frac{1 - \kappa^2}{2\kappa} \ln \left| \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa} \right| \right). \quad (271)$$

Тут в кожній точці простору введено локальний імпульс Фермі електронів мішені $k_{\text{F}}(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}$ та функції $\kappa(r, E) = k_{\text{s}}(r, E)/k_{\text{F}}(r)$, $k_{\text{s}}^2(r, E) = k^2 + V(r, E)$, де $k^2 = 2E$ (у а.о.). Потенціальна функція $V(r, E)$ визначається потенціалами взаємодії налітаючого електрона з мішенню. Один з простих модельних виразів для цієї функції $V(r, E) = k_{\text{F}}^2(r) + 2I/[1 + (kr)^2/2]$, де I – потенціал іонізації мішені (див. [756] та посилання там). Включення у вираз для $V(r, E)$ самого обмінного потенціалу дозволяє ітераційно уточнити як енергію $k_{\text{s}}^2(r, E)$, так і сам потенціал. Необхідно зауважити, що в такому підході з функцією $k_{\text{s}}(r, E)$ – при описі різних типів взаємодії електрона у електронному газі – слід врахувати всі взаємодії у $V(r, E)$ узгоджено. Величина обмінного потенціалу швидко зменшується зі збільшенням енергії зіткнення та він експоненціально спадає зі збільшенням відстані від мішені.

Обмінна взаємодія налітаючого електрона зі спин-поляризованою системою відбувається з відповідною спіноювою підболошкою. Вводячи два імпульси Фермі, що характеризують спин-поляризований неоднорідний електронний газ $k_{\text{F}}^{\text{sp}}(r) = [6\pi^2 \rho_{\text{sp}}(r)]^{1/3}$, отримуємо два обмінні потенціали [741, 742] $V_e^{\lambda}(r, E)$: $V_e^{\uparrow\uparrow}$ з k_{F}^{\uparrow} та $V_e^{\downarrow\downarrow}$ з $k_{\text{F}}^{\downarrow}$

$$V_e^{\lambda}(r, E) = -\frac{k_{\text{F}}^{\text{sp}}(r)}{\pi} \left(1 + \frac{1 - \kappa_{\text{sp}}^2}{2\kappa_{\text{sp}}} \ln \left| \frac{1 + \kappa_{\text{sp}}}{1 - \kappa_{\text{sp}}} \right| \right). \quad (272)$$

Тут $\kappa_{\text{sp}}(r, E) = k_{\text{s}}^{\text{sp}}(r, E)/k_{\text{F}}^{\text{sp}}(r)$, $[k_{\text{s}}^{\text{sp}}(r, E)]^2 = k^2 + V^{\text{sp}}(r, E)$. Залежна від напрямку спіну λ потенціальна функція $V^{\text{sp}}(r, E)$ пов'язана з потенціалами

взаємодії налітаючого електрона з мішенню. Її простий модельний вигляд у даному випадку такий – $V^{\text{SP}}(r, E) = [k_{\text{F}}^{\text{SP}}(r)]^2 + 2I/[1 + (kr)^2/2]$. Тобто бачимо, що в локальному спин-неполяризованому наближенні імпульс Фермі та величини, що входять у потенціал, визначаються повною густиною $\rho(r)$, а в локальному спин-поляризованому – як повною, так і спіновими $\rho_{\text{sp}}(r)$ густинами.

Якщо розглядається розсіювання на атомі, який містить заповнені підоболонки або воно описується в локальному наближенні, то можливо врахувати релятивістські поправки до обмінної взаємодії (див. вище таку процедуру для обмінного потенціалу у атомі (102)–(104)). Для цього нерелятивістський обмінний потенціал $V_e(r, E)$ помножують на функціональний множник $\Psi_{\text{R}}(r)$:

$$V_e^{\text{R}}(r, E) = \Psi_{\text{R}}(r)V_e(r, E) = V_e(r, E) - \frac{3}{2} \left[1 - \frac{\ln \zeta(r)}{\beta(r)\eta(r)} \right] V_e(r, E). \quad (273)$$

Подібне наближення було використано у [757] для опису розсіювання електрона на атомі ксенону та у [509, 758] для розсіювання на атомі ртуті. Врахування релятивістської поправки впливає, у першу чергу, на атомні характеристики, а також на величину фаз розсіювання перших – s -, p -, d -парціальних хвиль, які глибоко проникають всередину атома-мішені.

У роботі [722] для атомів Ag, Sb, Mn і Eu наведено потенціали обмінної взаємодії електрона з атомом у двох локальних наближеннях – спин-неполяризованому і спин-поляризованому при енергії зіткнення 10 еВ. Спінні обмінні потенціали $V_e^{\text{p,a}}(r, E)$, паралельного і антипаралельного розсіювання на атомах Ag, Sb, мають схожу радіальну поведінку. При збільшенні енергії зіткнень кожен з обмінних потенціалів для всіх атомів дещо зменшується. Потенціали локального спин-неполяризованого наближення для атомів Ag і Sb проходять між спіновими потенціалами та близькі до потенціалів паралельного розсіювання. Більше того, для цих атомів локальний потенціал при енергії 10 еВ майже збігається зі спіновим потенціалом $V_e^{\text{p,a}}(r, 20 \text{ еВ})$. Більш складною є поведінка локальних потенціалів для атомів Mn і Eu, але на всіх відстанях вони також знаходяться між спіновими потенціалами.

5.3.4. Поляризаційний потенціал

Дуже важливим при електронному чи позитронному розсіюванні на багатоелектронних системах є поляризаційний потенціал. Взагалі, він має залежати від енергії зіткнення [556, 724]. Порівняно зі статичним і обмінним, він є далекодіючим. Це наслідок того, що на великих відстанях від атома-мішені він описує взаємодію налітаючої частинки з диполем та квадруполем, наведеними нею у електронній оболонці. Тому на цих асимптотичних відстанях він характеризується відповідними статичними поляризованостями. Поляризаційний потенціал представляють у вигляді, що складається з двох частин, які описують поведінку, відповідно, на малих (SR) $r \leq r_c$, у внутрішньоатомній області, і на великих (LR) $r \geq r_c$, асимптотичних, відстанях (див. нижче). У точці r_c дві частини поляризаційного потенціалу перетинаються (при кількакратному перетині береться точка першого перетину).

У теорії неоднорідного електронного газу кореляційна взаємодія описує ефекти поляризаційного збурення руху атомних електронів. Тому у внутрішній області мішені поляризаційний потенціал для розсіювання можна визначити через потенціал кореляційної взаємодії налітаючого електрона з N -електронами мішені [759]. Ця взаємодія у локальному наближенні (LDA) ТФГ описується кореляційним функціоналом $E_c^{\text{LDA}} = \int dr \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)]$, де $\varepsilon_c[\rho]$ – густина кореляційної енергії (енергія на один електрон). Потенціал поляризаційної взаємодії на малих відстанях у роботі [759] було запропоновано вибрати у вигляді, рівному густині енергії ε_c (через радіус Вігнера-Зейтца $r_s(r) = 3/[4\pi\rho(r)]^{1/3}$):

$$V_{\text{P}}^{\text{SR}}(r) = \varepsilon_c(r_s). \quad (274)$$

Безпараметричний вираз з [759] для трьохінтервальної апроксимації густини енергії $\varepsilon_c(r_s) = V_{\text{P}}^{\text{SR}}(r)$ має вигляд

$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} 0,0622 \ln r_s - 0,096 + 0,018 r_s \ln r_s - \\ - 0,02 r_s, & r_s \leq 0,7, \\ -0,1231 + 0,03796 \ln r_s, & 0,7 < r_s \leq 10, \\ -0,87/r_s + 2,65/r_s^{3/2} - 2,8/r_s^2 - \\ - 0,8/r_s^{5/2}, & r_s \geq 10. \end{cases} \quad (275)$$

У роботах [760, 761] цей потенціал використовується при вивченні розсіювання електронів на багатоелектронних атомах Yb, Rn, Ra і Eu, Bi.

Кореляційний потенціал є варіаційною похідною кореляційного функціонала. Тому у [762] було запропоновано для поляризаційного потенціалу такий більш послідовний вираз на малих відстанях:

$$V_P^{SR}(r) = \left(1 - \frac{r_s}{3} \frac{d}{dr_s}\right) \varepsilon_c(r_s). \quad (276)$$

Це приводить до такого безпараметричного виразу для цього потенціалу $V_P^{SR}(r)$ [762]:

$$V_P^{SR}(r) = \begin{cases} 0,0622 \ln r_s - 0,1168 + 0,012 r_s \ln r_s - 0,03 r_s \\ -0,14712 + 0,04448 \ln r_s \\ -1,168/r_s + 3,976/r_s^{3/2} - 4,9/r_s^2 - 1,466/r_s^{5/2}. \end{cases} \quad (277)$$

Цей потенціал використовували у [763] для розрахунку багатьох характеристик розсіювання електронів з енергіями від 10 eV на атомах Ca, Sr, Ba, Yb.

Величини дипольних і квадрупольних поляризованостей розраховують у різних наближеннях як залежних, так і незалежних від часу теорій. При розсіюванні електронів низьких енергій поляризованість, разом з довжиною розсіювання, визначає енергію припорогового мінімуму Рамзауера–Таунсенда і суттєво впливає на поведінку диференціального перерізу у області кутів, близьких до 0° (вперед) і до 180° (назад) [46, 756, 764]. Дуже важливим є використання поляризованості у формулі для розрахунку парціальних фазових зсувів при великих значеннях орбітального моменту, так звана асимптотична формула [46, 756, 764].

Використання двох виразів для $V_P^{SR}(r)$ на малих відстанях відображає два можливі підходи до введення кореляційного потенціалу у $(N + 1)$ -електронній компаунд-системі. З порівняння виразів бачимо, що вони будуть збігатися, коли густина кореляційної енергії слабо залежить від функції $r_s(r)$ та, тим самим, від електронної густини $\rho(r)$.

Наведена методика введення поляризаційного потенціалу у [759, 762] дозволяє ввести цей потенціал на основі єдиного, а не двох- або трьохінтервальної апроксимації, виразу для густини енергії $\varepsilon_c(r, \zeta)$ (див. наведені вище вирази у підрозділі

2.6). Більше того, цей потенціал вводять як у локальному наближенні, коли $\zeta = 0$, так і у більш загальному випадку локального спінового наближення, коли $\zeta \neq 0$. Тим самим, досягається більша узгодженість у розрахунках атомних характеристик і параметрів розсіювання.

Спіновий поляризаційний потенціал також складається із двох частин [759, 762] – залежної від напрямку спіну на малих (SR) та незалежної на великих (LR) відстанях:

$$V_P^\lambda(r) = \begin{cases} Vp_\lambda^{SR}(r), & r \leq r_c^\lambda, \\ Vp_\lambda^{LR}(r), & r > r_c^\lambda, \end{cases} \quad (278)$$

де r_c^λ точки перетину двох частин потенціалу (див. нижче). Як було зазначено вище, у внутрішній області атома $V_P^\lambda(r)$ визначається кореляційною взаємодією налітаючого електрона з електронами мішені. У наближенні ЛСГ (LSDA) ТФГ функціонал цієї взаємодії є

$$E_c^{LSD}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int dr \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})]. \quad (279)$$

Густина енергії $\varepsilon_c[\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] \equiv \varepsilon_c[r_s(r), \zeta(r)]$ визначається функцією спінової поляризації $\zeta(r) = [\rho_\uparrow(r) - \rho_\downarrow(r)]/\rho(r)$ і радіусом Вігнера–Зейтца $r_s(r)$ та обчислюється за формулами з [742].

На відстанях $r \leq r_c^\lambda$ вигляд поляризаційного потенціалу, отриманий варіаційно, можна також вибрати у таких двох нових типах виразів: $Vp_\lambda^{SR}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta)$ і $Vp_\lambda^{SR}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta) - (r_s/3)d\varepsilon_c/dr_s$. Ці потенціали явно не залежать від напрямку спіну налітаючого електрона, але непрямо, через функцію спінової поляризації $\zeta(r)$ у $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$, ним визначаються. Ці потенціали збігаються по формі з потенціалами (274) і (276). Вони рівні їм у локальному, спін-неполяризованому, наближенні, коли $\zeta(r) = 0$. Це наближення відповідає кореляційній взаємодії у парамагнітному, спін-неполяризованому, електронному газі. Більше того, важливо відзначити, що, як вказувалося вище, апроксимаційна формула для функції густини енергії $\varepsilon_c(r_s, \zeta = 0)$, наведена у підрозділі 2.6, є єдиною на всіх відстанях як функції від $r_s(r)$. Тому вона більш зручна у обчислювальному плані.

Більш послідовне, ніж для потенціалів $Vp_\lambda^{SR}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta)$ і $Vp_\lambda^{SR}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta) -$

$-(r_s/3)d\varepsilon_c/dr_s$, застосування варіаційної процедури, яка враховує, що налітаючий електрон різних напрямків спіна, відносно спіна спінополяризованої мішені, по-різному кореляційно взаємодіє з нею, приводить до таких двох поляризаційних потенціалів на малих відстанях [741, 742] (див. [765]):

$$Vp_\lambda^{\text{SR}}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c}{dr_s} \pm (1 \mp \zeta) \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial \zeta}. \quad (280)$$

Верхні знаки “+” та “-” відповідають випадку $\lambda = \uparrow\uparrow$, а нижні знаки “-” та “+” випадку $\lambda = \downarrow\uparrow$. Похідні $d\varepsilon_c/dr_s$ та $\partial \varepsilon_c/\partial \zeta$ визначені в [762] (див. також Додаток В).

На відстанях $r > r_c^\lambda$ поляризаційний потенціал має відомий асимптотичний вигляд $Vp_\lambda^{\text{LR}}(r) = -\alpha_d(0)/2r^4 - \alpha_q(0)/2r^6$, де $\alpha_d(0)$ та $\alpha_q(0)$ – дипольна і квадрупольна статичні поляризованості атома-мішені. Дві частини поляризаційного потенціалу, $Vp_\lambda^{\text{SR}}(r)$ та $Vp_\lambda^{\text{LR}}(r)$, перетинаються перший раз у різних точках $r_c^{\uparrow\uparrow}$ для паралельного $\lambda = \uparrow\uparrow$ та $r_c^{\downarrow\uparrow}$ для антипаралельного $\lambda = \downarrow\uparrow$ розсіювання.

Таким чином, використання густини кореляційної енергії $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ у потенціалах з залежністю від функції спінової поляризації $\zeta(r)$ дає наближення з прямим врахуванням спінової структури атома-мішені і яке відрізняється від локального спін-неполяризованого. Ці потенціали для $\zeta(r) \neq 0$ дещо менш притягуючі, ніж потенціали (274), (276) у яких $\zeta(r) = 0$. Відзначимо ще раз, що саме апроксимаційна формула для густини енергії $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$, наведена у підрозділі 2.6, систематично застосовується нами при розрахунках характеристик розсіювання електрона на багатьох атомах.

Для дослідження розсіювання у широкій області проміжкових і великих енергій може бути використано усереднений поляризаційний потенціал $Vp_\lambda^{\text{SR,Av}} = [Vp_\lambda^{\text{SR,\uparrow\uparrow}} + Vp_\lambda^{\text{SR,\downarrow\uparrow}}]/2$. Цей потенціал $Vp_\lambda^{\text{SR,Av}}$ має одну точку перетину r_c з асимптотикою та дещо враховує спінову структуру мішені. Він відрізняється від потенціалу $Vp_\lambda^{\text{SR}}(r) = \varepsilon_c(r_s, \zeta) - (r_s/3)d\varepsilon_c/dr_s$ на складову $-\zeta \partial \varepsilon_c/\partial \zeta$ і проходить посередині між спіновими потенціалами. У роботі [722] для атомів Ag, Sb, Mn і Eu наведено поляризаційні потенціали у двох локальних наближеннях – спін-неполяризованому і спін-

поляризованому та асимптотична поведінка поляризаційного потенціалу.

5.3.5. Потенціал поглинання

Потенціал поглинання $V_A(r, E)$ є відмінним від нуля тільки для енергій вище порога непружних процесів. Поглинання описують у наближенні квазівільного розсіювання електрона з врахуванням принципу Паулі (див. [766–768]). Потенціал має вигляд

$$V_A(r, E) = -\frac{1}{2} \nu_{\text{loc}}(r, E) \rho(r) \bar{\sigma}_b(r, E), \quad (281)$$

де локальна швидкість електрона, що розсіюється

$$\nu_{\text{loc}}(r, E) = [2(E - V_S - V_e - V_P)]^{1/2}, \quad (282)$$

а $\bar{\sigma}_b(r, E)$ – усереднений повний переріз бінарних електрон-електронних зіткнень. У [767, 768] наведено такий вираз для цього перерізу: $\bar{\sigma}_b(r, E) = [4\pi/(5E) k_F^3(r)] f(r, E)$. При цьому припускають, що непружна взаємодія – результат дозволених принципом Паулі бінарних зіткнень налітаючого електрона з електронами мішені. Функціональний множник $f(r, E)$ визначається порогом непружних процесів, який дорівнює енергії 1-го збудженого стану і локальним імпульсом Фермі атомних електронів $k_F(r)$ [722, 723, 756].

У наближенні ЛСГ цей потенціал модифікується з використанням у (281) характеристик для паралельного $\lambda = p$, $sp = \uparrow$ і антипаралельного $\lambda = a$, $sp = \downarrow$ розсіювання (див. також [741, 742]):

$$V_A^\lambda(r, E) = -\frac{1}{2} \nu_{\text{loc}}^\lambda(r, E) \rho_{\text{sp}}(r) \bar{\sigma}_b(r, E). \quad (283)$$

Спінові локальні швидкості електрона, що розсіюється, визначаються спіновими обмінним і поляризаційним потенціалами взаємодії

$$\nu_{\text{loc}}^\lambda(r, E) = [2(E - V_S - V_e^\lambda - V_P^\lambda)]^{1/2}. \quad (284)$$

Широко відомим є напіемпіричний потенціал поглинання [749, 769] (див. також [767, 768]):

$$V_A(r, E) = -W(E) r^2 \rho_H(r) / [T_{\text{loc}}(r, E)]^2, \quad (285)$$

де $T_{\text{loc}}(r, E) = E - V_S(r) - V_e(r, E) - V_P(r)$ – локальна кінетична енергія налітаючого електрона,

що взаємодіє з мішенню, $\rho_H(r)$ електронна густина валентної підоболонки. Також у цьому потенціалі використовується повна електронна густина атома-мішені. Параметр $W(E)$ знаходять з підгонки розрахованих перерізів поглинання до відомих непружних емпіричних даних – збудження плюс іонізація – або до розрахованих неемпірично теоретичних результатів. Можна також використати значення перерізів поглинання, що надійно розраховані у якій-небудь простій теоретичній схемі.

У спіно-поляризованому наближенні потенціал поглинання (285) модифікується [741, 742], з врахуванням спінових характеристик

$$V_A^\lambda(r, E) = -W_\lambda(E) r^2 \rho_H(r) / [T_{\text{loc}}^\lambda(r, E)]^2. \quad (286)$$

Тут $T_{\text{loc}}^\lambda(r, E)$ – локальна кінетична енергія налітаючого електрона, що взаємодіє зі спіновим атомом-мішенню. Параметри $W_\lambda(E)$ залежать від сумарного спіну та їх знаходять з зазначеної вище підгонки. Замінивши у (286) густину $\rho_H(r)$ на спінові густини $\rho_{\text{sp}}(r)$, можна врахувати ефекти поглинання спіновими підоболонками.

Для проведення розрахунків у широкому інтервалі середніх та великих енергій зіткнень можна використати усереднені потенціали поглинання [767, 768] і [749, 769]. Їх отримують по загальних формулах для двох потенціалів, у яких використовують середні локальні – швидкість $v_{\text{loc}}^{\text{av}}(r, E) = [2(E - V_S - V_e^{\text{av}} - V_P^{\text{av}})]^{1/2}$ і кінетичну енергію $T_{\text{loc}}^{\text{av}}(r, E) = E - V_S(r) - V_e^{\text{av}}(r, E) - V_P^{\text{av}}(r)$. Тут $V_e^{\text{av}}(r, E)$ і $V_P^{\text{av}}(r)$ – усереднені потенціали обмінної і поляризаційної взаємодії (див. вище).

5.3.6. Потенціалне розсіювання електронів на атомних системах

В основі розрахунку важливих фундаментальних характеристик потенціального розсіювання електронів чи позитронів атомними системами лежать парціальні фазові зсуви. Зокрема, їх можна знайти розв'язуючи фазові рівняння методом фазових функцій (див. [750, 764, 770]) з ОП. За допомогою фазових зсувів отримують парціальні і повні амплітуди розсіювання, енергетичні залежності інтегральних перерізів розсіювання (повний, пружний, дифузії, в'язкості), кутові і енергетичні залежності ДП пружного і непружного розсіювання, параметри спінової поляризації і спінову обмінну асиметрію.

Розрахунок з потенціалами $V_{\text{opt}}^\pm(r, E)$ і $V_{\text{opt}}^{\text{av},\pm}(r, E)$ дає парціальні фазові зсуви $\delta_\ell^\pm(E)$, а з потенціалами $V_{\text{opt}}^{\lambda,\pm}(r, E) - \delta_\ell^{\lambda,\pm}(E)$. Для знаходження фаз використовують метод фазових функцій [750, 770] (див. також [509, 743, 752, 756, 771–775]). По фазових зсувах $\delta_\ell^\pm(E)$ і $\delta_\ell^{\lambda,\pm}(E)$ знаходять “прямі” амплітуди $f(E, \theta)$, $f^\lambda(E, \theta)$ та амплітуди розсіювання з “переворотом” спіна $g(E, \theta)$, $g^\lambda(E, \theta)$, де θ – кут розсіювання.

Диференціальні перерізи і спінові диференціальні перерізи паралельного $d\sigma^{\uparrow\uparrow}/d\theta$ та антипаралельного $d\sigma^{\downarrow\downarrow}/d\theta$ пружного розсіювання визначаються цими амплітудами за формулами

$$\frac{d\sigma(E, \theta)}{d\theta} = |f(E, \theta)|^2 + |g(E, \theta)|^2, \quad (287)$$

$$\frac{d\sigma^\lambda(E, \theta)}{d\theta} = |f^\lambda(E, \theta)|^2 + |g^\lambda(E, \theta)|^2. \quad (288)$$

Параметри спінової поляризації [741, 776] електронів при пружному розсіюванні визначаються амплітудами розсіювання за формулами

$$S(\theta, E) = i \frac{fg^* - f^*g}{|f|^2 + |g|^2}, \quad (289)$$

$$T(\theta, E) = \frac{|f|^2 - |g|^2}{|f|^2 + |g|^2}, \quad (290)$$

$$U(\theta, E) = i \frac{fg^* + f^*g}{|f|^2 + |g|^2}, \quad (291)$$

при цьому виконується рівність $S^2 + T^2 + U^2 = 1$. Якщо початковий пучок електронів неполяризований, то його поляризація після розсіювання прямо пов'язана з функцією Шермана $S(\theta, E)$ [741, 776].

Кутову залежність функції спінової обмінної асиметрії $A(E, \theta)$ в пружному розсіюванні визначають за виразом

$$A(E, \theta) = (d\sigma^{\downarrow\uparrow}/d\theta - d\sigma^{\uparrow\downarrow}/d\theta) / (d\sigma^{\downarrow\downarrow}/d\theta + d\sigma^{\uparrow\uparrow}/d\theta). \quad (292)$$

Загальний інтерес становить енергетична залежність спінової обмінної асиметрії, яка розрахована з використанням спінових інтегральних перерізів пружного розсіювання:

$$A_{el}(E) = (\sigma_{el}^{\downarrow\uparrow} - \sigma_{el}^{\uparrow\downarrow}) / (\sigma_{el}^{\downarrow\downarrow} + \sigma_{el}^{\uparrow\uparrow}). \quad (293)$$

Усереднений диференціальний переріз пружного розсіювання знаходять як середньо-арифметичний:

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{1}{2} \left(\frac{d\sigma^{\uparrow\uparrow}}{d\theta} + \frac{d\sigma^{\downarrow\uparrow}}{d\theta} \right). \quad (294)$$

Важливі для застосувань у фізиці плазми інтегральні перерізи розсіювання – пружний (σ_{el}), передачі імпульсу (σ_{mom}) та в'язкості (σ_{vis}) – визначають аналогічно по загальній формулі як середні спінових ($\uparrow\uparrow$), ($\downarrow\uparrow$) перерізів:

$$\sigma(E) = [\sigma^{\uparrow\uparrow}(E) + \sigma^{\downarrow\uparrow}(E)]/2. \quad (295)$$

Перерізи пружного розсіювання електронів на багатоелектронних атомних системах – атомах, молекулах, кластерах – знаходять широке наукове застосування від фізики плазми до фізики твердого тіла та його поверхні, у кінетиці рідких металів. Вони також мають велике прикладне застосування у експериментальних методах з використанням електронних пучків, а також для електронного аналізу у матеріалознавстві (див., наприклад, огляди [777, 778] та посилання там). Більше того, особливості кутових і енергетичних залежностей перерізів розсіювання і фазові зсуви можуть бути потрібні для використання у багатьох застосуваннях [778].

Важливим також є отримання пучків поляризованих електронів і атомних частинок, використовуючи вивчення фундаментальних властивостей кутових в енергетичних залежностях параметрів спінової поляризації, спінової обмінної асиметрії, а також особливостей поведінки диференціальних перерізів процесу пружного розсіювання [776, 779].

Дуже важливе прикладне значення мають характеристики атомів, молекул і перерізи процесу пружного розсіювання електронів ними для фізичного і хімічного аналізу перебігу процесів каталізу за участю атомів і молекулярних сполук, в тому числі і наночастинкових (див. дискусію у [780, 781] і посилання там).

У роботах [782–784] розглянуто пружне розсіювання електронів і позитронів на молекулах, використовуючи метод ОП. У [782] з модельним ОП – обмінний потенціал (271) і модельний поляризаційний з параметром [756, 785] – для розсіювання електрона на молекулі CH_4 . У [783, 784]

для розсіювання позитрона на молекулах CH_4 і CO використовували безпараметричний ОП, з поляризаційно-кореляційним потенціалом, що визначали по ТФГ. З ОП, розрахованими за наближеннями ТФГ, було визначено характеристики розсіювання електронів на атомах з заповненими, напівзаповненими та незаповненими оболонками: Ca, Sr, Ba, Yb [671, 756, 774, 785–789]; Ar, Kr [773, 790]; Mn, Sb, Ag, Eu [741–743, 775, 791, 792], In [771, 793], Au [765], Hg [509, 752, 753].

Зокрема, наприклад, відзначимо, що при енергії 10 еВ ДП для атома Sb добре збігається по формі та за величиною з ДП для атома In. Це результат схожої будови електронних конфігурацій цих атомів – $[\text{Pd}]5s^25p$ і $[\text{Pd}]5s^25p^3$. Аналогічно для атомів Yb та Eu – зіставлення ДП показує якісну і, навіть, кількісну узгодженість. Це, мабуть, теж результат однакової структури електронних оболонок цих атомів – $[\text{Xe}]4f^76s^2$ і $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$.

Вплив спінової структури атомів на кутову поведінку асиметрії великий як за рахунок обмінної, так і поляризаційної взаємодії. Напівзаповнені, валентні і субвалентні, підоболонки електронів по-різному визначають кутову поведінку асиметрії. Так, для атомів Ag і Sb, з напівзаповненими валентними $5s^1$ і $5p^3$ підоболонками, поведінка спінової обмінної асиметрії $A(E, \theta)$ визначається, в основному, спіновою залежністю поляризаційного, а не обмінного потенціалу. При цьому, роль поляризаційної компоненти взаємодії, порівняно з обмінною, більше для Ag і менше для Sb. Для атомів Mn і Eu, з напівзаповненими субвалентними $3d^5$ і $4f^7$ підоболонками, асиметрія достатньо добре якісно і кількісно визначається спіновою залежністю обмінної взаємодії. Її вплив у цьому випадку значно більший, ніж спінова залежність поляризаційної взаємодії. Таким чином, роль обмінної взаємодії більша для атомів з субвалентною підоболонкою, а поляризаційної більша для атомів з валентною підоболонкою.

Дослідження кутової поведінки ДП і параметра спінової обмінної асиметрії пружного розсіювання електрона атомом золота при енергіях зіткнення 5 і 10 еВ показало, що тут також важливим є врахування спінової залежності як обмінної, так і поляризаційної взаємодії.

Максимальні і мінімальні значення величини асиметрії розсіювання електронів на атомах Ag, Sb, Mn і Eu при енергії 10 еВ відносно невели-

кі і дорівнюють: 0,3; +0,1, -0,4; +0,4, -0,6; 0,25 [741–743]. В цілому, з ростом енергії зіткнення вона зменшується, але при деяких енергіях може набувати великих значень. Так, для атома Mn при 20 еВ – +0,9, -0,2 [742]. А для атома Sb при енергіях 20, 40, 60, 80 і 100 еВ вона набуває значення [743]: +0,7, -0,5; +0,8, -0,1; +0,35, -0,15; +0,3, -0,2; +0,3, -0,1. Для атома золота при енергіях 5, 10, 15, 20, 40, 60 еВ вона дорівнює [765]: -0,15 і додатні та дуже малі; 0,4; +0,3, -0,1; +0,3, -0,2; +0,2, -0,02; +0,15 і від’ємні та малі.

Сукупний вплив релятивістської поправки до обміну на енергії і кути критичних мінімумів ДП та точок повної (100%) спінової поляризації пружного розсіювання електронів атомами ртуті в цілому невеликий. Але цей вплив дещо збільшується, коли зростає енергія зіткнень. Поправка приводить до зміни положень особливостей – енергії у більшій, а кутів у меншій мірі. Так, для найбільш високоенергетичних точок (~1,5 кеВ) вона приводить до більшого зменшення їх енергій, на 5,5 еВ для мінімумів і на 27,0 еВ для точок повної поляризації. У цілому можна вважати, що врахування цієї поправки уточнює енергії і кути критичних мінімумів ДП і точок повної спінової поляризації. Теоретичне передбачення для атомів положень цих особливостей може бути використано для їх експериментального спостереження і практичного застосування.

6. Думки та висновки

Серйозно кажучи, по темпу огляд виглядає дещо рвучким, шершавим, перевантаженим. Але саме ця його “рваність”, перевантаженість, коли хочете, допомогла показати теорію функціонала густини під різними кутами: тут і захоплення ТФГ та її обчислювальною простотою, що домінує у тій спільноті, якій належать автори огляду, і деякий нормальний скептицизм, який складається, в основному, у гамлетівському питанні “А чи все у цьому Королівстві в порядку?” і також у питанні “А куди поділися ті шокуючі багаточастинкові ефекти – коли хочете, кореляції, – які слугували основним гальмом у вирішенні багаточастинкового рівняння Шредінгера і пов’язаного з наслідком багаточастинкового варіаційного принципу?” Ця рвана перевантаженість була виправдана намаганням і задачами авторів внести

ясність і наочність у питання, що виявилось настільки заплутаним у літературі і до якого ми зараз переходимо.

6.1. Теорія ХКШ–ТФГ: “*Origine infernale*”

“Всі відмінності у світі походять від того, чи ставимо ми Істину на перше або друге місце.”

Є.К.Г. БОЙЛ

“У літературі по теорії функціонала густини (ТФГ), кожен раз, коли виникає питання про математично точне обґрунтування, починає загрозливо маячити робота Еліотта Ліба 1983-року [121]. Вважається, що вона цілком розумно може вписатися у “стандартні рамки”. Хоча (або, можливо, через) ком’юніті, здається, розглядає її як цілком задовільний фундамент, як свідчить література, що вона недостатньо вивчена. Стандартні підручники ... і огляди по ТФГ ... проливають дуже мало чорнил з цього питання, оскільки у них є багато чого, про що ще треба розповісти.”

П. ЛАММЕРТ [794]

Почнемо з такого випадку²²: в одному зі своїх листів М.М. Лузін відговорював А.М. Колмогорова займатися теорією імовірностей. “Додам до цього, що та зміна у наших відношеннях, яку я відчуваю і яка знайшла віддзеркалення ввечері у Кремлі, дозволяє мені, як особі старшій за Вас, сказати Вам, що моє бажання, щоб Ви дещо віддалилися від робіт з теорії імовірностей, – пише Лузін. – І зовсім не тому, що Ваш внесок у неї не є фундаментальним: я чудово розумію, що він оцінюється всіма, як рівноцінний внеску класиків. Але сама теорія імовірностей не варта Вас: її джерела сумнівні (“*origine infernale*” – як прямо стверджував Лебег (Lebesgue)), та її дія на працюючих у ній не позитивна. Вам дано високий дух, і я хочу, щоб Ви його сили берегли для речей, які під силу дуже небагатьом. Вибачте за відвертість”. Тут Лузін використовує французський зворот “*origine infernale*” – пекельних коренів цієї теорії.

²² <http://7iskusstv.com/2011/Nomer8/Tikhomirov1.php>. Батько поета Андрія Білого – Микола Васильович Бугаєв був професором університету, член-кореспондентом Імператорської академії, навчався у Вейерштрасса. Він виховав чудового математика Дмитра Федоровича Єгорова, який був дуже релігійною людиною, був репресований, потім був випущений і незабаром помер. Лузін був учнем Єгорова.

У цій частині ми поговоримо про те, яким був могутнім старт 50 років тому у теорії функціонала густини Хоенберга–Кона–Шема: теорема Хоенберга–Кона, рівняння Кона–Шема, обчислювальні успіхи у розрахунках супермолекул і матеріалів, вінцем яких була Нобелівська премія 1999 року.

І де ми тепер? Дедалі більше стають виразними недоліки цієї теорії, як рутинні, обчислювальні, так і фундаментальні, що входять у концептуальні основи ХКШ–ТФГ (див., наприклад, [795] і наведені там посилання). Найбільш важливі з останніх – наслідок того, на наш погляд, що теорема Хоенберга–Кона – це теорема існування, що аж ніяк не дає ніякого рецепту, як явно побудувати функціонал густини? По суті, і це був ключовий меседж (посил) даного огляду, – показати всі “за і проти” ХКШ–ТФГ, та на цій основі зробити крок вперед – (див. Додаток С) – щоб виповнилися передрікання В. Кона у його Нобелівській лекції [80]: “Зазираючи у майбутнє, я очікую, що теорії на основі хвильових функцій і на основі електронної густини, доповнюючи одна одну, не тільки дозволять отримувати більш точні кількісні результати, але також зроблять внесок у поглиблення наших фізичних і хімічних уявлень про електронну структуру речовини”.

Безперечно – ключова ідея Хоенберга і Кона чудова та інтригуюча: а саме, вона встановлює взаємо-однозначне “ V -відображення” (38) між хвильовою функцією основного стану Ψ_0 і одноелектронною густиною основного стану $\rho_{\Psi_0}(\mathbf{r})$: $\Psi_0 \longleftrightarrow \rho_{\Psi_0}(\mathbf{r})$. Взагалі кажучи, перетворення, зворотне V -відображенню, є багатозначним. Ми вже не один раз, у Розділі 2.2 даного огляду і у Розділі 6.3 на с. 442 книги [87], це обговорювали. Також не ми були першими, хто обговорював суперечність власне теореми Хоенберга–Кона, елегантно простий доказ якої був притчею во язицех впродовж десятиріч після її опублікування. Про це ми казали у Вступі огляду, обговорюючи проблему N -представимості, як 2-РМГ, так і ХКШ–ТФГ, та, звичайна річ, часозалежну ХКШ–ТФГ. Про останню буквально декілька слів: логічна суперечність її доведення обговорювалась лише у роботі [535] (див. також [796–798]).

Повернемось до основної – з двох – теми нашого огляду – теорії функціонала густини Хоенберга–Кона–Шема. Її найбільш важливий не-

долік – наслідок того, на наш погляд, що теорема Хоенберга–Кона – теорема існування, що аж ніяк не дає ніякого рецепту, як явно побудувати функціонал густини.

6.1.1. Проблема N -представимості у ХКШ–ТФГ

“Цікаво думати, що якщо немає проблеми представимості у електронно-густиному функціональному методі, заснованому на теоремі Хоенберга–Кона то навряд чи є деяка проблема представимості у підході редуційованих матриць густини. Особисто я не вважаю, що це так.”

Пер-Олов ЛЬОВДІН [187]

“Люди іноді помилково стверджують, що проблеми N -представимості немає у теорії функціонала густини. Це правда, що немає ніякої проблеми N -представимості для електронної густини. [...] проблема N -представимості у теорії функціонала густини не пов’язана з N -представимістю електронної густини, на відміну від N -представимості наближених функціоналів, що використовують для розрахунку енергії.”

П.В. АЙЕРС, С. ЛІУ [799]

Здається, повчально згадати, як виникла проблема N -представимості 2-РМГ, яку ми обговорювали у Розділі 2.1. У 1959 р. Ч. Коулсон [800] висловив ідею, що, оскільки енергетичний функціонал (21) багатоелектронної системи включає тільки 2-РМГ (24) (та (25)) з огляду на двочастинковість кулонівської взаємодії, тому, природно, достатньо у варіаційних розрахунках використовувати тільки 2-РМГ. Ф. Бопп [801] був першим, хто реалізував ідею Коулсона, припустивши, що у варіаційному принципі (23) достатньо накласти вимогу, що числа заповнення 2-РМГ [так звані паронні числа заповнення [802]] обмежені зверху $1/[N(N-1)]$, що призвело його до енергії E_N^B основного стану N -електронного іона з ізоелектронної серії He, що лежить нижче відповідної точної (експериментальної) енергії основного стану: $E_N^B \leq E_o(N)$. Остання нерівність суперечить варіаційному принципу (23), і нерівності, що випливає з нього

$$E_o \leq E[\Psi], \quad \forall \Psi \in \mathcal{L}_N. \quad (296)$$

Таким чином, варіаційний підхід Боппа не практичний [804]. Причина цього, як показали Київський і Перкус [805] полягає у тому, що 2-РМГ

матриці Боппа не задовольняють так звану умову Паулі (див., наприклад, [87], с. 310), і, таким чином, не існує такої антисиметричної N -електронної хвильової функції, яка б, через редукцію (18), давала дану 2-РМГ Боппа. Просто кажучи, остання не- N -представима.

А тепер давайте поглянемо на табл. 25. Добре відомо [806], що енергія основного стану атома водню $E_o(\text{H}) = -0,5$ а. о., яка є однією і тією ж, незалежно від його утворення, наприклад, на Землі або Місяці. Розрахунок $E_o(\text{H})$ дає $E_o^{\text{theor}}(\text{H}) = -109678,7717 \text{ см}^{-1}$ ($-0,499\ 734\ 692$ або $-0,499\ 727\ 839\ 7$ а.о., тоді як для атома дейтерію вона становить $-0,499\ 863\ 815\ 2$ а.о. [807, 808]).

Порівнюючи табл. 25 і формулу (125), можна тривіально довести:

Твердження 2: *Всі наближені x -потенціали типу GGA-Ge, TH1, Vx88/Vc95, та багато інших є не- N -представимими.*

Доведення: Доведення тривіально слідує від протилежного. Оскільки $E_o^{\text{DFTA}} \leq E_o^{\text{Exact}}$, де DFTA = GGA-Ge, TH1, і Vx88/Vc95, принаймні, для однієї багатоелектронної системи.

Наслідок 1: Для будь-якого DFTA = GGA-Ge, TH1, і Vx88/Vc95, не існує багатоелектронної хвильової функції, для якої “ \mathbf{V} -відображення”, (38), приводило до кон-шемівської одноелектронної густини основного стану.

Таблиця 25. Енергії основного стану низки атомів, розраховані методом ТФГ, порівнюються з точними енергіями (у а.о., хартрі)

Атом	DFTA	E_o^{DFTA}	E_o^{Exact}
H	GGA-Ge [447]:	-0,502	-0,500
	BLYP [434, 435]:	-0,495	
	TH1 [448]:	-0,502	
He	GGA-Ge [447]:	-2,909	-2,904
Li	GGA-Ge [447]:	-7,486	-7,478
	Vx88/Vc95 [433]:	-7,482	
Be	GGA-Ge [447]:	-14,665	-14,667
B	GGA-Ge [447]:	-24,651	-24,654
C	GGA-Ge [447]:	-37,842	-37,845
N	GGA-Ge [447]:	-54,585	-54,589
O	GGA-Ge [447]:	-75,069	-75,067
	BLYP [434, 435]:	-75,085	
	TH1 [448]:	-75,058	
F	GGA-Ge [447]:	-99,737	-99,734
Ne	GGA-Ge [447]:	-128,937	-128,938

6.1.2. Теорема Хоенберга–Кона: ревізія

Розглянемо нерівність (48). Вона, вочевидь, суперечна. Нерівність (48) була виведена з припущення, що (35) є істинним, разом зі спростованими припущеннями (i) і (ii), двома складовими запереченнями теореми Хоенберга–Кона. Нерівність (48) тоді вважається абсурдною у тому сенсі, що будши, вочевидь, помилковим (неправдивим), і, таким чином, твердження теореми Хоенберга–Кона істинне. Строго кажучи, це означає, що одне з спростованих припущень, або (i), або (ii), чи то обидва одночасно, призводять до протиріччя з (45) або вони *a priori* не мають місця у тому сенсі, що одне з них або обидва несумісні з (45) та, таким чином, твердження теореми фальшиво (неправильно, невірне), якщо воно не доведено іншим способом (див. нижче).

Точно, всі ці випадки такі:

$$(I) \Psi_o^{(1)} = \Psi_o^{(2)} = \Psi_o.$$

Це безпосередньо дає $\rho_o^{(1)} = \rho_o^{(2)} = \rho_o$, тобто, (ii) виконується. Це також веде до того, що

$$V_1 \equiv V_2 \equiv E_o - \frac{(T_e + V_{ee})\Psi_o}{\Psi_o}, \quad (297)$$

якщо V_1 і V_2 – мультиплікативні оператори, як припускається у (17). Тоді (48) явно суперечить (45). Проте, протиріччя тут немає, оскільки останні члени в останніх рядках (46) і (47) просто перетворюються на нуль.

$$(II) \Psi_o^{(1)} \neq \Psi_o^{(2)} \text{ і } \rho_o^{(1)} \neq \rho_o^{(2)}.$$

Це точно збігається з шляхом первісних міркувань Хоенберга і Кона [76], які доводять, що різні зовнішні потенціали визначають різні одноелектронні густини основних станів.

$$(III) \Psi_o^{(1)} = \Psi_o^{(2)} \text{ і } \rho_o^{(1)} \neq \rho_o^{(2)}.$$

Ці два співвідношення суперечать одне одному внаслідок (44).

(IV) Самопротиріччя (*ad absurdum* – від протилежного) нерівності (48) може також означати, що спростовані припущення (i) або/і (ii) теореми Хоенберга–Кона суперечать (45), і це точно випадок багатоелектронних кулонівських систем з зовнішнім потенціалом кулонівського типу. Іншими словами, первісне доведення від протилежного теореми Хоенберга–Кона, яке ґрунтувалося на припущенні (45), несумісне з припущенням від протилежного (ii), оскільки теорема Като виконується для таких систем [394].

Теорема Като про касп (ріг, касп; англ. cusp) [394] (див. також [395, 396]) визначає характер сингулярності точної N -електронної хвильової функції в точці електрон-ядерного злиття, де зовнішній потенціал $v(\mathbf{r})$ кулонівського типу (див. формулу (2.2) і умови i) і ii) на с. 154 і Теорему I на с. 156 роботи [397]; у а. о.):

$$v(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (298)$$

сингулярний, і стверджує, що якщо зовнішній потенціал має вказаний вище вигляд (298), то довільна N -електронна власна хвильова функція Ψ гамільтоніана H з $v(\mathbf{r})$ та її одноелектронна густина ρ_Ψ задовольняють такі умови електрон-ядерного злиття [397]:

$$\left\{ \frac{d}{dr_i} \bar{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \right\}_{\mathbf{r}_i = \mathbf{R}} = -Z\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{R}, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (299)$$

$$i = 1, 2, \dots, N,$$

$$\left\{ \frac{d}{dr} \rho_\Psi(\mathbf{r}) \right\}_{\mathbf{r} = \mathbf{R}} = -2Z\rho_\Psi(\mathbf{R}),$$

де $\bar{\Psi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ означає усереднення Ψ на сфері $r_i = \text{const}$ з фіксованими значеннями інших координат. Таким чином, точна одноелектронна густина даної N -електронної системи володіє “каспом” (локальними максимумами) у точках розташування ядер. Аналізуючи топологію даної одноелектронної густини $\rho_o(\mathbf{r})$ основного стану по цілому координатному простору \mathbb{R}^3 , можна визначити положення цього “каспу” і обчислити ліву частину формули (299) (принаймні, одну з них) у цих точках. Підсумовуючи, положення точок електрон-ядерного злиття [завжди від’ємні, що витікає з (299)] та половини радіальних логарифмічних похідних $\rho_o(\mathbf{r})$, які беруть з протилежним знаком у цих точках, повністю визначають зовнішній потенціал $v(\mathbf{r})$, [формула (298)], даної системи. Це становить так звану “наївну” інтерпретацію теореми Хоенберга–Кона, первісно запропоновану Коулменом [398] та іншими [399, 400] (цитовані у [401, 402] недавні застосування теореми Като до теореми Хоенберга–Кона, див. також [403–405]). Таким чином, якщо задана пара N -електронних систем з гамільтоніанами \hat{H}_1 і \hat{H}_2 типу (16) характеризується одними й тими самими одноелектронними густинами в основних станах (\equiv згідно з можливим

припущенням (ii)), їх зовнішні потенціали $\hat{v}_1(\mathbf{r})$ і $\hat{v}_2(\mathbf{r})$ вигляду (17) збігаються. Останнє твердження суперечить (45) і, таким чином, припущення (ii) не може бути використано у доведенні від протилежного теореми Хоенберга–Кона разом з припущенням (45). Іншими словами, вони є так званими несумісними по Като [212, 213]. Тому, ми приходимо до **Твердження 3 (Крячко [212])**: Доведення *Твердження 1* від протилежного суперечливе; проте твердження теореми Хоенберга–Кона істинне.

Природно було очікувати у ТФГ-ком’юніті різну реакцію на **Твердження 2** (див., наприклад, [387], де була висловлена така думка: “Умова каспу Като могла бути використана для спростування (або бути спростованою) твердження як альтернативного оригінальному доведенню Хоенберга і Кона, застосованого до кулонівських систем”) (див. також [406]).

І, навпаки, ядра даної N -електронної системи є ізольованими 3D-точковими аттракторами, що топологічно ведуть себе як критичні точки ранга три і сигнатурою мінус три [407]. Але існують деякі “особливі багатоелектронні системи”, які показують локальні максимуми у їх електронній густині основного стану у неядерних положеннях [408–418]. Ці локальні неядерні максимуми можуть бути істинними або можуть з’являтися як наслідок неповного, неадекватного квантовомеханічного розгляду. Отже, незважаючи на вище наведене твердження, що оригінальне доведення теореми Хоенберга–Кона має недолік у тому сенсі, що його вислів (ii), що призводить до абсурду, несумісний, внаслідок теореми Като, з припущенням (45) (аналогічне доведення для узагальнення теореми Хоенберга–Кона на ансамблі дано у [213]), тим не менш, теорема Като сама підтверджує існування взаємо-однозначної відповідності між класом зовнішніх потенціалів кулонівського типу (17) і одноелектронними густинами у основному стані для майже всіх багатоелектронних систем, за виключенням, здається, тих, що обговорювались вище.

У відповідності з роботою Хоенберга та Кона [76], теорема Хоенберга–Кона припускає існування універсального енергетичного функціонала густини для довільної багатоелектронної кулонівської системи. Це твердження зазвичай інтерпретується як друга теорема Хоенберга–Кона [80]. В теорії

функціонала густини існують строгі конструкції універсальних енергетичних функціоналів густини, які ґрунтуються на власних строгих доведеннях теореми Хоенберга–Кона – це Леві–Ліба енергетичний функціонал густини [121, 419].

Автори виражають глибоку вдячність Редакції Українського Фізичного Журналу за надану можливість використати його сторінки. Без її допомоги огляд не зміг би відбутися.

Наші персональні подяки:

від Є. Крячко:

Я висловлюю щирі подяки Івану Ж. Петковц[†], Маріо Стоїцеву[†], Едуардо Луденї та Тоші Коге за обговорення результатів і корисну дискусію;

від Є. Ремета:

Щиро вдячний В.І. Келемену та О.В. Фарберовичу за обговорення результатів та цінні поради.

Ця робота була виконана в рамках цільової програми Відділення фізики і астрономії НАН України “Мікроскопічні та феноменологічні моделі фундаментальних фізичних процесів у мікро- та макросвіті” (РК № 0112U000056).

ДОДАТОК А

Аналітичні вирази для апроксимації статичного потенціалу, повної, спінових та орбітальної електронних густин атомів

Широке та швидке використання табличних значень атомних характеристик, отриманих в результаті чисельного розрахунку, потребує зручних аналітичних виразів. Для розрахованих у НЛГ (LDA) та НЛСГ (LSDA) наближеннях ТФГ статичних потенціалів, електронних густин та одноелектронних орбіталей атомів і іонів для апроксимації використовуються аналітичні вирази [586, 669] з параметрами. Основні формули апроксимації статичних потенціалів і електронних густин взято з [669]. Аналітичний вираз, запропонований в цій роботі для систематичної апроксимації ХФ характеристик, вважається найкращим.

З атомного розрахунку отримуємо дві електронні спінові $\rho_{\uparrow}(r)$ і $\rho_{\downarrow}(r)$ та повну $\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r)$ густини. Статичний потенціал $V_S(r)$ та електронні густини $\rho(r)$ і $\rho_{sp}(r)$, ($sp = \uparrow, \downarrow$), апроксимуємо з використанням аналітичних виразів з [669]:

$$V_S(r) = -\frac{Z}{r} \left[\sum_{i=1}^n A_i \exp(-B_i r) + r \sum_{j=1}^m C_j \exp(-D_j r) \right], \quad (A1)$$

$$\rho_{sp}(r) = \frac{N_{sp}}{4\pi r} \left[\sum_{i=1}^n A_i B_i^2 \exp(-B_i r) + \sum_{j=1}^m C_j D_j (D_j r - 2) \exp(-D_j r) \right], \quad (A2)$$

де Z – заряд ядра атома. Перша сума у (A1) описує поведінку потенціалу на малих та середніх, а друга на середніх та великих відстанях від ядра. Зауважимо, що з (A1) випливає, що при $r \rightarrow 0$ вираз у квадратних дужках наближається до 1. Тому виконується рівність: $\sum_{i=1}^n A_i = 1$. Ця умова зменшує на 1 кількість параметрів апроксимації та використовується при їх знаходженні.

Параметри апроксимації A, B, C, D знаходять методом найменших квадратів, задаючи різну кількість доданків n в першій та m у другій сумах (A1) та (A2).

Для апроксимації повної електронної густини $\rho(r)$ використовується вираз (A2), в якому $N_{sp} = Z$ та параметри n, m, A, B, C та D мають ті ж значення, що і для потенціалу $V_S(r)$ в (A1).

Кількість доданків n і m у (A2) для густин $\rho_{\uparrow}(r)$ та $\rho_{\downarrow}(r)$ може бути різною. Для густини $\rho_{\uparrow}(r)$ кількість електронів на спіновій підоболонці N_{\uparrow} , а для $\rho_{\downarrow}(r) - N_{\downarrow}$.

Електронна густина одного електрона nl -підоболонки пов'язана з одноелектронною слетерівською nl -орбітальною $\varphi_{nl}(r)$, знайденою в атомному розрахунку

$$\rho_{nl}(r) = \varphi_{nl}^2(r). \quad (A3)$$

Для орбіталі $\varphi_{nl}(r)$ використовується такий аналітичний вираз з [586] (кількість нулів орбіталі дорівнює $n - l - 1$):

$$\varphi_{nl}(r) = \sum_{i=1}^t K_i r^{M_i} \exp(-N_i r). \quad (A4)$$

Параметри K_i, M_i, N_i в (A4) також знаходять методом найменших квадратів, задаючи різну кількість доданків t у сумі.

У цитованих вище роботах з розсіювання електронів наведено величини параметрів у аналітичних виразах, які отримані апроксимацією для атомів P, Ar, Kr, Ag, In, Sb, Xe, Eu, Yb, Au, Hg.

ДОДАТОК В

Допоміжні вирази для обчислення спінового поляризаційного потенціалу

У нерелятивістському наближенні густину кореляційної енергії записують у вигляді [504, 505] (у а.о.):

$$\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \varepsilon_c^P(r_s) + \Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta), \quad (B1)$$

де $\varepsilon_c^P(r_s) = \varepsilon_c(r_s, 0)$ та $\Delta\varepsilon_c(r_s, 0) = 0$. Для спін-залежної частини $\Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ використано такий вираз [430, 505]:

$$\Delta\varepsilon_c(r_s, \zeta) = \alpha_c(r_s) \frac{f(\zeta)}{f''(0)} [1 + \beta_c(r_s) \zeta^4]. \quad (B2)$$

У формулі (B2) використано такі вирази:

$$\begin{aligned} \beta_c(r_s) &= f''(0) \Delta\varepsilon_c(r_s, 1) / \alpha_c(r_s) - 1, \\ \Delta\varepsilon_c(r_s, 1) &= \varepsilon_c^F(r_s) - \varepsilon_c^P(r_s), \\ \varepsilon_c^F(r_s) &= \varepsilon_c(r_s, 1), \end{aligned} \quad (B3)$$

$$\begin{aligned}
 f(\zeta) &= \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}, \\
 f'(\zeta) &= \frac{2[(1+\zeta)^{1/3} - (1-\zeta)^{1/3}]}{3(2^{1/3} - 1)}, \\
 f''(\zeta) &= \frac{2[(1+\zeta)^{-2/3} + (1-\zeta)^{-2/3}]}{9(2^{1/3} - 1)}, \\
 f''(0) &= \frac{4}{9(2^{1/3} - 1)}, \quad f(0) = 0, \quad f(1) = 1.
 \end{aligned} \tag{B4}$$

Кореляційна частина $\alpha_c(r_s)$ функції спінового зміщення у (B2) та густини $\varepsilon_c^P(r_s)$ і $\varepsilon_c^F(r_s)$ у (B1) та (B3) апроксимовані єдиним виразом [506]:

$$\begin{aligned}
 g(x(r_s)) &= A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2B}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+B} - \right. \\
 &\left. - \frac{Bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(B+2x_0)}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+B} \right] \right\}, \tag{B5}
 \end{aligned}$$

де $x = (r_s)^{1/2}$, $X = x^2 + Bx + C$, $Q = [4C - B^2]^{1/2}$. Коефіцієнти A , B , C , x_0 у (B4) дорівнюють – для $\alpha_c(r_s)$: $-0,01688685$; $1,13107$; $13,0045$; $-0,00475840$; для $\varepsilon_c^P(r_s)$: $0,0310907$; $3,72744$; $12,9352$; $-0,10498$; для $\varepsilon_c^F(r_s)$: $0,01554535$; $7,06042$; $18,0578$; $-0,32500$.

Похідні по r_s у поляризаційному потенціалі дорівнюють

$$\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial r_s} = \frac{1}{2\sqrt{r_s}} \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial x}, \tag{B6}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial x} = [1 - f(\zeta)\zeta^4] \frac{d\varepsilon_c^P}{dx} + f(\zeta)\zeta^4 \frac{d\varepsilon_c^F}{dx} + \frac{f(\zeta)}{f''(0)} (1 - \zeta^4) \frac{\partial \alpha_c}{\partial x}. \tag{B7}$$

Похідні $d\varepsilon_c^P/dx$, $d\varepsilon_c^F/dx$ і $\partial \alpha_c / \partial x$ у (B5) апроксимовані єдиним виразом [506]:

$$\begin{aligned}
 \frac{dg}{dx} &= A \left\{ \frac{2}{x} - \frac{(2x+B)(C+x_0^2)}{X(x)X(x_0)} - \right. \\
 &\left. - \frac{2Bx_0}{(x-x_0)X(x_0)} - \frac{B}{X(x)} \frac{(C-x_0^2)}{X(x_0)} \right\}. \tag{B8}
 \end{aligned}$$

Похідна $\partial \varepsilon_c / \partial \zeta$ у поляризаційному потенціалі визначається за формулою

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial \zeta} &= \left[\varepsilon_c^F(x) - \varepsilon_c^P(x) - \frac{\alpha_c(x)}{f''(0)} \right] \times \\
 &\times \left[4f(\zeta) + f'(\zeta)\zeta \right] \zeta^3 + \alpha_c(x) \frac{f'(\zeta)}{f''(0)}. \tag{B9}
 \end{aligned}$$

ДОДАТОК С

Локально-масштабні перетворення і теорія функціонала густини

Основна ідея

Представимо собі таку ситуацію: припустимо, ми запропонували такий математичний підхід, який дозволить нам так розбити гільбертовий простір \mathcal{L}_N на підмножини $\{\mathcal{O}_N^{[\alpha]} \subset \subset \mathcal{L}_N\}_{[\alpha]}$, що надалі назвемо орбітами [810], на яких відновлюється взаємо-однозначна відповідність між $\rho_\Psi \in \mathcal{P}_N$ і $\Psi \in \mathcal{O}_N^{[\alpha]}$. Це означає, що основна передумова формалізму Хоенберга–Кона, а саме, можливість встановлення взаємо-однозначної відповідності між енергіями як функціоналами від хвильових функцій і енергіями як функціоналами від одночастинкової густини – виконана. Але, це зовсім не

так очевидно з того факту, що у просторі Гільберта відповідність між хвильовими функціями і густинами є багатозначною.

Так, необхідний нам математичний підхід ґрунтується на класі перетворень, які, з легкої руки Стоїцова і Петкова [811] (див. також [92]), було названо локально-масштабними перетвореннями. Довільне локально-масштабне перетворення визначено як на \mathcal{P}_N , так і, узгоджено, на \mathcal{L}_N . Локально-масштабні перетворення породжують групу, по відношенню до якої \mathcal{L}_N розбивається на орбіти. Математичною мовою, локально-масштабні перетворення діють як основні інгредієнти густино-залежних координат. Останні отримують за допомогою узагальненого координатного скейлінгу, що містить початкову і кінцеву густини. Якщо перша відома, то перетворення залежить від кінцевої, яка природно інтерпретується як невідома змінна (див. наступний підрозділ С.2). Спосіб, за допомогою якого ці густино-залежні координати пов'язані з задачею розрахунку енергії багатоелектронної системи, такий. Задамо початкову багатоелектронну хвильову функцію. Застосуємо до неї локально-масштабне перетворення до кожної з координат електронів, і отримаємо перетворену (видозмінену) хвильову функцію, яка залежить від густини двояким (подвійним) чином: через координати і через якобіан перетворення. Розраховуючи очікування багатоелектронного гамільтоніана у стані, що описується перетвореною хвильовою функцією, ми отримуємо, *ідучи за побудовою*, функціонал, залежний від густини. Якщо у цьому функціоналі ми розглядаємо кінцеву густину як варіаційну змінну, ми можемо мінімізувати енергію, розраховуючи цей функціонал по всіх можливих функціях, що представляють кінцеву густину. Все сказане вище і становить локально-масштабну теорію функціонала густини, ЛМ–ТФГ.

Ідеї, на яких ґрунтується ЛМ–ТФГ, аж ніяк цілком не нові. Фактично, густино-залежні координатні перетворення раніше розглядалися у роботах Макке у 1955 р. [812], Марча і Юнга у 1958 р. [813], Холя у 1960 р. [814] (серед інших, можна згадати роботи [815–817]). Конструкція узагальненого енергетичного функціонала густини, що містить такі перетворення була незалежно запропонована у 1983 р. Найденом і Парром [818], Луденюю [819], Цумбахом і Машке [820] та у подальшому була розширена пізніше Гошем і Парром [821], Козловським і Марчем [822], та іншими (докладний огляд цього напрямку наведено у [823]). Первісне формулювання ЛМ–ТФГ було представлено у роботах Петкова, Стоїцова і Крячко [824–827] (див. також [828]²³, а також [87, 193, 829–834]). Деякі більш ранні застосування ЛМ–ТФГ можна знайти у роботах [835–847]. Зовсім недавні застосування і розвиток методу обговорюються у роботах

²³ Фактично, ця робота розглядає поверхні $U(n)$ -орбіт на всіх багатоелектронних 1-матрицях, узагальнюючи таким чином роботи Розенстіла (Rosensteel) і Роуа (Rowe) [Phys. Rev. A **23**, 2794 (1981)] і Гаррімана (Harriman) [Phys. Rev. A **17**, 1249, 1257 (1978)].

[119, 823, 848–858, 860–863]. Інші, більш математичні підходи було розроблено у [864–866] та, альтернативні формулювання локально-масштабних перетворень, у роботах Павлова зі співавторами [867, 868]. Для повноти, також згадаємо роботу Фріда і Леві [869], у якій піднято проблему, як перетворити точну густину основного стану $\rho_0(\mathbf{r})$, для зовнішнього потенціалу $v(\mathbf{r})$, у густину основного стану $\rho(\mathbf{r})$ іншої системи із зовнішнім потенціалом $v(\mathbf{r}) + \Lambda(\mathbf{r})$, де $\Lambda(\mathbf{r})$ – так званий “керуючий” потенціал. Ця робота веде до інтегрального рівняння, що зв’яже $\rho_0(\mathbf{r})$ і $\rho(\mathbf{r})$ за допомогою густинної кореляційної функції, яка, взагалі кажучи, може бути інтерпретована як густинне перетворення типу, яке обговорювалося вище.

С1. Математичний фон: локально-масштабні перетворення

Давайте визначимо на евклідовому просторі \mathbb{R}^3 таке відображення: $\mathbb{R}^3 \xrightarrow{f} \mathbb{R}^3$ таке, що $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ відображається у

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}) := f(r)\mathbf{e}_r = f(r; \mathbf{e}_r)\mathbf{e}_r, \tag{C1}$$

де $\mathbf{e}_r \equiv \mathbf{r}/r \equiv \mathbf{e}_r(\Omega)$ – одиничний вектор, визначений у \mathbb{R}^3 та заданий сферичними кутами $\Omega = (\theta, \phi)$, і $r = |\mathbf{r}|$. Для даного $\mathbf{e}_r(\Omega)$, перетворення (С1), що деформує \mathbb{R}^3 на себе, взагалі кажучи неоднорідне, називається локально-масштабним перетворенням або, скорочено, ЛМП [87, 824–826, 829, 870], і є спеціальним класом точкових перетворень [829, 871–874]. Отже, ми маємо

Твердження 4: ЛМП задовольняють всі аксіоми групи [810] і таким чином, породжують групу \mathcal{F} локально-масштабні перетворення.

Скалярна функція $f(\mathbf{r})$ у рівнянні (С1) довільна, хоча часто вона належить C^1 або вище. У першому випадку, $f - C^1$ -дифеоморфізм [810] на \mathbb{R}^3 .

Рівняння (С1) нетривіально узагальнює скейлінг Фока, який його використав у 1930 р. при доведенні теореми вірала [875]: $\mathbf{f}_\lambda(\mathbf{r}) := \lambda\mathbf{r}$, де $\lambda \neq 0$ – константа, яка означає, що всі вектори $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ перетворюються однорідним способом. Пам’ятаючи, що довільний вектор \mathbf{r} однозначно визначається декартовими координатами $\mathbf{r} = (x, y, z)$, отримуємо таке представлення, еквівалентне (С1):

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &\equiv \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \xrightarrow{f} \mathbf{f}(\mathbf{r}) \equiv \begin{pmatrix} \frac{x}{r}f(x, y, z) \\ \frac{y}{r}f(x, y, z) \\ \frac{z}{r}f(x, y, z) \end{pmatrix} \equiv \\ &\equiv \begin{pmatrix} f_x(\mathbf{r}) \\ f_y(\mathbf{r}) \\ f_z(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} x\lambda(\mathbf{r}) \\ y\lambda(\mathbf{r}) \\ z\lambda(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \end{aligned} \tag{C2}$$

де $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \lambda(\mathbf{r})\mathbf{r}$.

Фундаментальна ідея локально-масштабних перетворень у світлі теорії функціонала густини полягає у тому, що перетворюючи вектор $\mathbf{r} \in \mathcal{R}^3$ у інший (деформований) вектор $\mathbf{f}(\mathbf{r}) \in \mathcal{R}^3$, ми, однак, зберігаємо той самий напрямок, що був у первісного. Внаслідок цього, перетворений вектор може бути представлено як $\mathbf{f}(\mathbf{r}) \equiv \lambda(\mathbf{r})\mathbf{r}$. З огляду подібності

цих перетворень з більш загальними і “масштабними”, перші були названі локально-масштабними перетвореннями.

Якобiан переходу (С2) дається формулою

$$\begin{aligned} J\{\mathbf{f}(\mathbf{r}); \mathbf{r}\} &\equiv J\{\mathbf{f}; \mathbf{r}\} = \\ &= \begin{vmatrix} \frac{1}{r}f - \frac{x^2}{r^3}f + \frac{x}{r}\frac{\partial f}{\partial x} & -\frac{xy}{r^3}f + \frac{x}{r}\frac{\partial f}{\partial y} & -\frac{xz}{r^3}f + \frac{x}{r}\frac{\partial f}{\partial z} \\ -\frac{xy}{r^3}f + \frac{y}{r}\frac{\partial f}{\partial x} & \frac{1}{r}f - \frac{y^2}{r^3}f + \frac{y}{r}\frac{\partial f}{\partial y} & -\frac{yz}{r^3}f + \frac{y}{r}\frac{\partial f}{\partial z} \\ -\frac{xz}{r^3}f + \frac{z}{r}\frac{\partial f}{\partial x} & -\frac{yz}{r^3}f + \frac{z}{r}\frac{\partial f}{\partial y} & \frac{1}{r}f - \frac{z^2}{r^3}f + \frac{z}{r}\frac{\partial f}{\partial z} \end{vmatrix} = \\ &= \frac{f^2}{r^3} \left(x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} \right) = \frac{1}{3r^3} \mathbf{r} \nabla f^3. \end{aligned} \tag{C3}$$

Для однорідного скейлінгу $\mathbf{f}_\lambda := \lambda\mathbf{r}$, відповідний якобiан дорівнює

$$J\{\mathbf{f}_\lambda; \mathbf{r}\} = \begin{vmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^3. \tag{C4}$$

Доволі тривіально узагальнити тривимірне локально-масштабне перетворення (С2) на інші розмірності, наприклад, на \mathbb{R}^D , просто треба розглянути вектор \mathbf{r} як D -вимірний. У тому випадку, коли $D = 1$, $f(r)$ є функцією однієї змінної r , відповідний якобiан $J\{f(r); r\} = df(r)/dr$. Розглянемо деякі приклади локально-масштабних перетворень \mathbf{f}_{LST} :

[1]: $f^{[1]} = \left[\left(\frac{1}{r}\right)^m + \left(\frac{\delta}{\sqrt{r}}\right)^m \right]^{-1/m}$, де δ – константа [876].

[2]: $f^{[2]} = \begin{cases} r(1 + ar^2)^{1/3}, & \text{якщо } r \leq R, \\ \sqrt{\frac{d-2}{r^2} + \frac{d-1}{r}} + d_0 + d_1r + d_L \ln r - & \\ \text{у протилежному випадку.} \end{cases}$

Таке представлення впливає з асимптотик при малих і великих r [877]:

[3] ([878]): $f^{[3]} = \begin{cases} r, & \text{якщо } r \leq a, \\ a\sqrt{\frac{8r}{a} - \frac{8a}{r} + \frac{a^2}{r^2} - 12 \ln\left(\frac{r}{a}\right)} - & \\ \text{у протилежному випадку.} \end{cases}$

[4] ([879]): Нехай $\Omega :=] - L/2, L/2[\subseteq \mathbb{R}^3$ це куб об’єму $|\Omega| = L^3$. А $\mathbf{f}^{[4]}$ визначено як періодична деформація на кубі Ω , якщо це C^1 -дифеоморфізм на \mathbb{R}^3 , що залишає Ω інваріантом: $\mathbf{f}^{[4]}(\Omega) = \Omega$ і якщо $\mathbf{f}^{[4]}(\mathbf{r} + L\mathbf{m}) = \mathbf{f}^{[4]}(\mathbf{r}) + L\mathbf{m}$ для довільного $\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3$.

[5]: $f_{p,q,r}^{[5]}$ задається оберненою функцією $r(f_{p,q,r}^{[5]}) = [f_{p,q,r}^{[5]}]^p (1 + \alpha [f_{p,q,r}^{[5]}]^q)^r$, де α, p, q, i, r є варіаційними параметрами. Якщо $p = q = r = 1$, $r(f_{p,q,r}^{[5]})$ є перетворенням Холла [880]. Інші $r(f_{p,q,r}^{[5]})$ з $q = r = 1, p = r = 1$, і $p = q = 1$ були введені у [881, 882]. Тоді локально-масштабне перетворення Холла $\in J_{1,1,1}^{[5]} = [(1 + 4\alpha r)^{1/2} - 1]/(2\alpha)$.

Нехай $\phi(\mathbf{r})$ – довільна функція, задана у області $\Sigma \subset \mathbb{R}^3$. Локально-масштабне перетворення (С2) перетворює $\phi(\mathbf{r})$, взагалі кажучи, у іншу функцію

$$\psi(\mathbf{r}) := \phi(\mathbf{f}(\mathbf{r})) \tag{C5}$$

з якобiаном (С3), залежним від нормування $\phi(\mathbf{r})$ на Σ , якщо таку визначено. Якщо $\phi(\mathbf{r}) = \exp(-r)$ є простою експонен-

ціальною орбітальною, під дією локально-масштабного перетворення Холла, вона перетворюється у [881]:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{(1 + 4\alpha r)^{1/2} - 1}{2\alpha r(1 + 4\alpha r)^{1/4}} \exp(-[(1 + 4\alpha r)^{1/2} - 1]/(2\alpha)), \quad (C6)$$

яка була використана у [883] для апроксимації $1s$ орбіталі.

C2. Локально-масштабні перетворення і одноелектронні густини

Розглянемо N -електронний атом або іон, ядро якого розташовано на початку декартової системи координат. Нехай $\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N$ буде одноелектронною густиною даного атома і $\rho(\mathbf{r}) = \{\rho(r, \mathbf{e}_r) \mid r \in \mathbb{R}_+^1, \Omega \equiv (\theta, \phi), 0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi\}$ є просто пучком одновимірних, однопараметричних кривих, при фіксованому напрямку $\mathbf{e}_r \equiv \mathbf{r}/r \equiv \mathbf{e}_r(\Omega)$ у \mathfrak{R} , \mathbf{e}_r – одиничний вектор, заданий парою сферичних кутів $\Omega = (\theta, \phi)$. Для заданого $\mathbf{e}_r(\Omega)$, розглянемо криві $\tilde{\rho}_1(r)$ і $\tilde{\rho}_2(r)$, що відповідають двом заданим густинам $\rho_1(\mathbf{r})$ і $\rho_2(\mathbf{r})$ такі, що $\tilde{\rho}_1(r) = \rho_1(r, \mathbf{e}_r)$ і $\tilde{\rho}_2(r) = \rho_2(r, \mathbf{e}_r)$. Ці криві є неперервно диференційованими функціями від $r = |\mathbf{r}|$ [згадаємо Diii]. Отже, вони гомотопічно еквівалентні або, іншими словами, існує така деформація, яка перетворює (відображає) $\tilde{\rho}_1(r)$ у $\tilde{\rho}_2(r)$ і яку можна формально представити як

$$\tilde{\rho}_2(r) \sim \tilde{\rho}_1(f(r, \mathbf{e}_r)), \quad (C7)$$

де f позначає цю деформацію, а знак хвилястої лінії вказує, що необхідно врахувати нормування густин з обох боків співвідношення. Це робиться за допомогою якобіана деформації f , який набуває такого вигляду: $J\{\mathbf{f}(\mathbf{r}); \mathbf{r}\} = \mathbf{r} \nabla f^3 / 3r^3$ з $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = f(r)\mathbf{e}_r = f(r, \mathbf{e}_r)\mathbf{e}_r$. Узагальнення останнього рівняння на всі напрямки у \mathbb{R}^3 дає нам формально [87],

$$\rho_2(\mathbf{r}) := J\{\mathbf{f}(\mathbf{r}); \mathbf{r}\}\rho_1(\mathbf{f}(\mathbf{r})) \equiv \frac{1}{3r^3} \mathbf{r} \cdot \nabla f^3 \rho_1(\mathbf{f}(\mathbf{r})). \quad (C8)$$

Рівняння (C8) виглядає як нелінійне диференціальне рівняння першого порядку відносно деформації $f(\mathbf{r})$ для даних густин ρ_1 і ρ_2 . Згідно з [885] та внаслідок (Diii), його розв'язок існує і є єдиним, що дозволяє нам визначити таку деформацію для довільної пари “хороших” густин (див. нижче виноска 24,25). Для отримання електрон-ядерних каспів Като, положення ядер є інваріантами f . Якщо f – однорідний скейлінг \mathbf{f}_λ , визначений у Підрозділі C1, останнє рівняння перетворюється до вигляду

$$\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \lambda^3 \rho_1(\lambda \mathbf{r}). \quad (C9)$$

При заданому \mathbf{e}_r , комбінуючи рівняння (C8) і (C9), отримуємо

$$\frac{df(r, \mathbf{e}_r)}{dr} = \frac{r^2 \rho_2(r, \mathbf{e}_r)}{f^2 \rho_1(f(r, \mathbf{e}_r), \mathbf{e}_r)} \quad (C10)$$

або у сферичних координатах, вздовж вибраного одиничного вектора \mathbf{e}_r , заданого $\Omega = (\theta_o, \phi_o)$,

$$\frac{df(r, \theta_o, \phi_o)}{dr} = \frac{r^2 \rho_2(r, \theta_o, \phi_o)}{f^2 \rho_1(f(r, \theta_o, \phi_o), \theta_o, \phi_o)}. \quad (C11)$$

Рівняння (C10) або (C11) – це нелінійні диференціальні рівняння першого порядку для деформації $f(\mathbf{r})$ при заданих густинах ρ_1 і ρ_2 . Отже, воно має розв'язок і цей розв'язок єдиний (див., наприклад, [87] і наведені там посилання). Більше того, це означає, що для довільної пари “хороших” густин (див. знову виноска 24,25 нижче), можна визначити деформацію, яка перетворює одну з них у іншу. Отже, \mathcal{F} діє на \mathcal{P}_N транзитивно, тобто, у алгебраїчній термінології, \mathcal{P}_N є єдиною орбітою по відношенню до \mathcal{F} . Для даної і фіксованої густини $\rho_1(\mathbf{r})$, визначеній нижче як генераторна густина $\rho_g(\mathbf{r})$, рівняння (C8) тоді означає **Твердження 6**: Існує взаємо-однозначна відповідність між \mathcal{F} і \mathcal{P}_N , яка виражена у явному вигляді як $f \in \mathcal{F} \Leftrightarrow \rho_f^{[g]}(\mathbf{r}) := J\{\mathbf{f}; \mathbf{r}\}\rho_g(\mathbf{f}(\mathbf{r}))$.

У інтегральній формі рівняння (C11) записують як

$$f(r, \theta_o, \phi_o) = \left[3 \int_{r_o}^r dr \frac{r^2 \rho_2(r, \theta_o, \phi_o)}{\rho_1(f(r, \theta_o, \phi_o), \theta_o, \phi_o)} \right]^{1/3}. \quad (C12)$$

Відзначимо, що правий бік (C12) містить кубічний корінь, що відображає той факт, що група \mathcal{F} локально-масштабних перетворень діє на \mathbb{R}^3 . У [861] показано, що розмірність $D \mathbb{R}^D$ входить у відповідний якобіан як ступінь D та, тим самим, у відповідну інтегральну форму як $1/D$. Це з одного боку. З іншого, є ще один цікавий аспект формули (C8). По суті, це рівняння добре відомо у математиці як “Проблема Якобі” [865, 886–889], яка формулюється таким чином. Визначимо деформовану одноелектронну густину: $J(\mathbf{f}(\mathbf{r}); \mathbf{r})\rho_o(\mathbf{f}(\mathbf{r})) := (\mathbf{f} * \rho_o)(\mathbf{r})$ і перепишемо останню як $\rho = \mathbf{f} * \rho_o$. Проблема Якобі: для даної функції u , знайти функцію \mathbf{f} таку, що $J(\mathbf{f}(\mathbf{r}); \mathbf{r}) = u$.

Щоб уникнути сухості розповідання, наведемо один приклад локально-масштабного скейлінгу [890]. Нехай ρ_E і ρ_K – дві наближені густини основного стану атома гелію у конфігураційному просторі $3D$,

$$\begin{aligned} \rho_E(\mathbf{r}) &= (1 + S^2)^{-1} \pi^{-1} \{\alpha^3 \exp(-2\alpha r) + \beta^3 \exp(-2\beta r) + \\ &+ 2S(\alpha\beta)^{3/2} \exp[-(\alpha + \beta)r]\}, \\ \rho_K(\mathbf{r}) &= 2\zeta^3 \pi^{-1} \exp(-2\zeta r). \end{aligned} \quad (C13)$$

Їх імпульсні аналоги виглядають таким чином (див., наприклад, [87]),

$$\begin{aligned} \gamma_E(\mathbf{p}) &= (1 + S^2)^{-1} 2^3 \pi^{-2} [\alpha^5 (p^2 + \alpha^2)^{-4} + \beta^2 (p^2 + \beta^2)^{-4} + \\ &+ 2S(\alpha\beta)^{5/2} (p^2 + \alpha^2)^{-2} (p^2 + \beta^2)^{-2}], \\ \gamma_K(\mathbf{p}) &= 2^4 \zeta^5 \pi^{-2} (p^2 + \zeta^2)^{-4}. \end{aligned} \quad (C14)$$

Параметри α, β , і ζ можуть набувати таких значень:

$$\alpha = 2,183171, \quad \beta = 1,188531, \quad \zeta = 27/16 = 1,6875. \quad (C15)$$

Бачимо, що наведені вище густини є сферично-симетричними. Отже, радіальний локальний скейлінг $f = f(r)$ у координатному просторі і $g = g(p)$ у імпульсному просторі визначають шукані деформації:

$$\gamma_E(\mathbf{p}) := J\{\mathbf{g}(\mathbf{p}); \mathbf{p}\}\gamma_K(\mathbf{g}(\mathbf{p})), \quad (C16)$$

$$\rho_E(\mathbf{r}) := J\{\mathbf{f}(\mathbf{r}); \mathbf{r}\}\rho_K(\mathbf{f}(\mathbf{r})). \quad (C17)$$

Локальні скейлінги задовольняють інтегральні рівняння,

$$\int_0^r dx x^2 \rho_E(x) = \int_0^{f(r)} dy y^2 \rho_K(y), \quad (C18)$$

$$\int_0^p dx x^2 \gamma_E(p) = \int_0^{g(p)} dy y^2 \gamma_K(y),$$

еквівалентні (44) та їх імпульсному аналогу, відповідно. Можна аналітично оцінити (C18) для густин, які наведено у (C13) і (C14). Результируючі нелінійні алгебраїчні рівняння розв'язують тоді числено і локальні скейлінги $f(r)$ і $g(p)$ зображено на рис. 4 [156]. Підставляючи рівняння (C14) у (C18) і інтегруючи аналітично, отримуємо такі асимптотики:

$$(i) \text{ малі } p : g(p) = [\gamma_E(0)/\gamma_K(0)]^{1/3} p + O(p^3) = 1,148093p + O(p^3),$$

$$J\{g(p); p\} = 1,513321 + O(p^2)$$

або для (ii) великі $p : g(p) = 0,925733p + O(p^{-1}),$

$$J\{g(p); p\} = 0,793337 + O(p^{-2}).$$

де величини α, β і ζ беруть з рівняння (C15).

С3. Багатоелектронні функції і орбіти

Для побудови “Відображення змінних” (38), узагальнемо концепцію локально-масштабних перетворень на \mathcal{L}_N . Це робиться достатньо простим і природним шляхом: виберемо довільну генераторну хвильову функцію $\Phi_g(\{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}_{i=1}^N)$, де σ_i – спін i -го електрона і $\rho_g(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N$ – зв'язана одноелектронна густина, і визначимо нову хвильову функцію

$$\Phi_f(\{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}) = \Phi_\rho(\{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}) \equiv \left[\prod_{i=1}^N J(\mathbf{f}(\mathbf{r}_i); \mathbf{r}_i) \right]^{1/2} \Phi_g(\{\mathbf{f}(\mathbf{r}_i), \sigma_i\}) \quad (C19)$$

з густиною $\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho_g(\mathbf{f}(\mathbf{r}))$, що фігурує у **Твердженні 6**. Тоді Φ_f – локально-масштабний образ генераторної хвильової функції. Говорячи формально, $\Phi_f \equiv F\Phi_g$, де $F \in \mathcal{F}^{\times N} := [\times]^N \mathcal{F}$ і $F = (f, f, \dots, f) := f^{\times N}$ і (C19) – визначення дії групи $\mathcal{F}^{\times N}$ на \mathcal{L}_N . Довільність вибору Φ_g гарантує нам несуперечливість визначення (C19) на всьому \mathcal{L}_N . Внаслідок ізоморфізму груп \mathcal{F} і $\mathcal{F}^{\times N}$, очевидно, що локально-масштабне перетворення, яке відображає дану пару N -електронних хвильових функцій одна в одну, цілком напевно поєднується з локально-масштабним перетворенням, яке перетворює відповідні одноелектронні густини одна в одну. Проте, хоча довільну пару густин можна локально перетворити одна в одну, довільна пара N -електронних хвильових функцій такою властивістю не володіє. Отже, \mathcal{L}_N нетривіально розбивається, по відношенню до групи $\mathcal{F}^{\times N}$, на орбіти

$$\mathcal{L}_N = \bigcup_i \mathcal{O}^{[i]}. \quad (C20)$$

В цьому сенсі, група \mathcal{F} заплутує \mathcal{P}_N і \mathcal{L}_N . За побудовою, довільна орбіта $\mathcal{O}^{[i]}$ замкнена по відношенню до $\mathcal{F}^{\times N}$, тобто, для довільної пари Φ_1 і Φ_2 з $\mathcal{O}^{[i]}$, існує таке локально-масштабне перетворення $F_{1 \Rightarrow 2}$, що $\Phi_2 = F_{1 \Rightarrow 2} \Phi_1$. Інакше, якщо Φ_1 – генераторна хвильова функція з $\mathcal{O}^{[i]}$, то для всіх $F \in \mathcal{F}^{\times N}$, $F_{1 \Rightarrow 2} \Phi_1 \in \mathcal{O}^{[i]}$. Ми таким чином довели

Твердження 7: Існує взаємо-однозначне відображення змінних на кожній орбіті у \mathcal{L}_N .

Наслідок 7.1: Орбіта $\mathcal{O}^{[i]}$ є інваріантом по відношенню до генераторної хвильової функції.

Наслідок 7.2: На кожній орбіті $\mathcal{O}^{[i]} \subset \mathcal{L}_N$, існує одна і тільки одна N -електронна хвильова функція, одноелектронна густина якої є $\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N$.

Наслідок 7.3: Для довільної заданої орбіти $\mathcal{O}^{[k]} \subset \mathcal{L}_N$, що породжується $\Phi_g^{[k]}$, чия одноелектронна густина є $\rho_g^{[k]}$, $\mathcal{F}\rho_g^{[k]}$ вичерпує всю множину \mathcal{P}_N .

Зауваження 3: **Наслідок 7.3** означає, що довільна густина $\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N$ є N -представимою.

Іншими словами, група \mathcal{F} локально-масштабних перетворень та її дії на \mathcal{P}_N і \mathcal{L}_N , визначені вище, гарантують N -представимість \mathcal{P}_N .

Єдність локально-масштабного перетворення як розв'язку рівняння (C8) гарантує єдність перетвореної хвильової функції $\Phi_\rho^{[i]}$. Таким чином, для довільної $\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N$ існує єдина хвильова функція $\Phi_\rho^{[i]}$, що породжується локально-масштабним перетворенням з довільної генераторної хвильової функції $\Phi_g^{[k]}$. Орбіта у \mathcal{L}_N – це, насправді, множина всіх хвильових функцій, що породжені таким чином, які дають одноелектронні густини $\rho(\mathbf{r})$ в \mathcal{P}_N :

$$\mathcal{O}^{[i]} \equiv \{\Phi_\rho^{[i]} | \Phi_\rho^{[i]} \rightarrow \rho(\mathbf{r}); \Phi_\rho^{[i]} \in \mathcal{L}_N; \rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N\}. \quad (C21)$$

Отже, орбітні структури у \mathcal{L}_N зумовлюють зворотнє “відображення змінних” V , яке було передумовою у (37) та (38) і що природним шляхом узагальнює теорему Хоенберга–Кона на всій множині \mathcal{P}_N .

Відзначимо, що \mathcal{L}_N містить N -електронні детермінанти Слетера, які структурно інваріантні по відношенню до $\mathcal{F}^{\times N}$. Визначимо \mathcal{S}_N як власну множину \mathcal{L}_N , що складається з детермінантів Слетера. Оскільки $\mathcal{F}^{\times N} \mathcal{S}_N \subseteq \mathcal{S}_N$, то $\mathcal{S}_N = \bigcup_i \mathcal{O}_S^{[i]}$ по всіх слетерівських орбітах. Це приводить нас до:

Наслідок 7.4: Довільна одноелектронна густина $\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N$ є N -представимою навіть у \mathcal{S}_N .

Повернемося до формули (C20). Формально кажучи, $\Psi_f \equiv \mathcal{F}\Psi_g$. Довільність у виборі Ψ_g гарантує законність визначення (C20) на \mathcal{L}_N . Очевидно, що локальний скейлінг, який “з'єднує” дану пару N -електронних хвильових функцій, недвозначно підбирає локальний скейлінг, що перетворює відповідні одноелектронні густини. Однак, хоча довільна пара густин є локально масштабованою²⁴, ця властивість більше не поширюється на довільну пару N -електронних хвильових функцій. Для того, щоб це показати, ми розглянемо такі 2-електронні хвильові функції, які, з

²⁴ Це твердження потребує більш строгого розгляду: див. наступну виноску²⁵.

одного боку, достатньо точно апроксимують точну і хартрі-фоківську основну стану атома гелію, і, з іншого, призводять до одноелектронних густин (C13), відповідно, *хвильова функція Еккарта* [893]:

$$\Psi_E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (2 + 2S^2)^{-1/2} (\alpha\beta)^{3/2} \pi^{-1} [\exp(-\alpha r_1 - \beta r_2) + \exp(-\beta r_1 - \alpha r_2)], \quad (C22)$$

хвильова функція Келлнера [894]:

$$\Psi_K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \zeta^3 \pi^{-1} \exp[-\zeta(r_1 + r_2)]. \quad (C23)$$

Їх імпульсні представлення такі:

$$\begin{aligned} \Phi_E(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) &= (2 + 2S^2)^{-1/2} 2^3 (\alpha\beta)^{5/2} \pi^{-2}, \\ x[(p_1^2 + \alpha^2)^{-2} (p_2^2 + \beta^2)^{-2} + (p_1^2 + \beta^2)^{-2} (p_2^2 + \alpha^2)^{-2}], \quad (C24) \\ \Phi_K(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) &= 2^3 \zeta^5 \pi^{-2} (p_1^2 + \zeta^2)^{-2} (p_2^2 + \zeta^2)^{-2}. \end{aligned}$$

Координатні та імпульсні одноелектронні густини Еккарта наведено у табл. 26. Треба, здається, відзначити таке. Перше: довільний локальний скейлінг діє або на просторові, або на імпульсні змінні. З цієї причини, синглетна спінова функція відсутня у формулах (C23) і (C24). Друге: хвильова функція Келлнера без великих зусиль представляється у вигляді детермінанта Слетера, разом з синглетною спіновою функцією. Однак, функція Еккарта таке представлення не дозволяє. Дивлячись на (C21), бачимо, що якщо “генераторна” хвильова функція є детермінант Слетера, Ψ_f є такою для довільного локального скейлінгу. Це означає, що не існує такого локального скейлінгу, який відображає Ψ_K у Ψ_E . Отже, весь N -електронний гільбертів простір \mathcal{L}_N розбивається по відношенню до локальних скейлінгів – див. (C22), – що утворюють групу, на суміжні класи, “орбіти”, визначені у (C23). Кожна орбіта \mathcal{O}_ε у (C22) замкнена по відношенню до групи локально-масштабних перетворень, тобто, для довільної пари Ψ_1 і Ψ_2 з орбіти \mathcal{O}_ε існує такий локальний скейлінг $f_{1 \rightarrow 2}$, що $\Psi_2 = \mathcal{F}_{1 \rightarrow 2} \Psi_1$. Іншими словами, якщо, наприклад, вибрати Ψ_1 як “генераторну” хвильову функцію, та подіяти на неї всіма локальними скейлінгами, ми покриємо всю орбіту \mathcal{O}_ε . Таким чином, серед всіх орбіт у \mathcal{L}_N з $N \geq 2$ існують такі, які складаються з детермінантів Слетера, і такі, які мають більш багату структуру. Наприклад, у \mathcal{L}_2 існує орбіта Еккарта \mathcal{O}_E , що породжується Ψ_E , і орбіта Келлнера \mathcal{O}_K , що породжується Ψ_K . Подібне розбиття на орбіти існує і для імпульсного представлення. Обидва представлення будуть в подальшому використані паралельно.

Третє: воно стосується енергетичних оцінок за допомогою Ψ_K і Ψ_E . Враховуючи оптимальні значення (C15) параметрів α, β , і ζ , $E_E = -(27/16)^2 = -2,847656$ і $E_K = -2,875661$ (у відн. од.). Отже, E_E лежить вище хартрі-фоківської граничної енергії $E_{HF} = -2,861680$ для атома гелію [895], тоді як E_K нижче її. Нагадаємо, що точне значення дорівнює $-2,904$ відн. од. у табл. 25.

Виберемо дві орбіти \mathcal{O}_E і \mathcal{O}_K в \mathcal{L}_2 . Використовуючи локальний скейлінг $f(r)$ [або $g(p)$], що задовольняє (C21), можна локально перетворити Ψ_K (або Φ_K) в таку, яка буде точно мати одноелектронну густину Еккарта (або γ_K) та,

отже, містити деяку кореляцію, скажемо, на рівні одноелектронних густин, але все ще належати орбіті Келлнера і по цій причині залишатися в рамках наближення Хартрі-Фока. Еквівалентно, ми можемо запропонувати такі чотири функції:

$$\begin{aligned} \Psi_K &\mapsto \Psi_K(\rho_E) \Rightarrow \Phi_K(\rho_E), \\ \Phi_K &\mapsto \Phi_K(\gamma_E) \Leftarrow \Psi_K(\gamma_E). \end{aligned} \quad (C25)$$

Символ \mapsto позначає локальний скейлінг, \Rightarrow (\Leftarrow для його оберненого), перетворення Фур’є FT (FT^{-1} , відповідно) [899]: імпульсні і просторові хвильові функції $\Phi(\mathbf{p}_k)$ і $\Psi(\mathbf{r}_k)$ є, за визначенням, парою Фур’є перетворень, $\Phi(\{\mathbf{p}_k\}) := FT^{-1}(\Psi(\{\mathbf{r}_k\})) \equiv (2\pi)^{3N/2} \int \{d\mathbf{r}_k\} \times \exp(-i \sum_{k=1}^N \mathbf{p}_k \mathbf{r}_k) \Psi(\{\mathbf{r}_k\})$.

У даному викладі, FT просто зводиться до перетворення Ганкеля з ядром $j_o(pr)$, сферичною функцією Бесселя першого порядку. Що стосується розрахунків, треба відзначити, що перетворення Ганкеля може бути ефективно реалізоване за допомогою численного алгоритму Талмана [897]. Отже, ми маємо такі чотири хвильові функції:

- $\Psi_K(\rho_E)$: *координатна келлерівського типу хвильова функція з густиною координатна, Еккарта;*
- $\Phi_K(\rho_E)$: *імпульсна келлерівського типу хвильова функція з густиною координатна, Еккарта;*
- $\Phi_K(\gamma_E)$: *імпульсна келлерівського типу хвильова функція з густиною імпульсна, Еккарта;*

Таблиця 26. Одноелектронні густини $\rho_E(\mathbf{r})$ і $\gamma_E(\mathbf{p})$ [890]

p , r	$\gamma_E(\mathbf{p})$		$\rho_E(\mathbf{r})$	
	Значення	Помилка, %	Значення	Помилка, %
0,000	0,25760	0,91	1,75431	0,18
0,050	0,25614	0,91	1,45513	0,44
0,100	0,25177	0,91	1,20203	0,45
0,202	0,23503	0,90	0,82082	0,46
0,301	0,21090	0,88	0,56796	0,47
0,407	0,18078	0,84	0,38615	0,45
0,497	0,15427	0,80	0,27889	0,43
0,607	0,12374	0,72	0,18843	0,39
0,819	0,07642	0,52	0,08994	0,25
1,000	0,04908	0,28	0,04869	0,08
1,221	0,02828	-0,03	0,02354	-0,19
1,492	0,01457	-0,39	0,01002	-0,57
1,649	0,01001	-0,56	0,00620	-0,81
2,014	0,00433	-0,80	0,00212	-1,34
2,226	0,00273	-0,86	0,00117	-1,60
2,460	0,00166	-0,88	0,00061	-1,82
3,004	0,00057	-0,80	0,00015	-2,06
3,669	0,00017	-0,67	0,00003	-1,90
4,055	0,00009	-0,60	0,00001	-1,66

– $\Psi_K(\gamma_E)$: координатна келлерівського типу хвильова функція з густиною імпульсна, Еккарта.

Використовуючи вирази для $\Psi_K(\gamma_E)$ і $\Phi_K(\rho_E)$, ми в змозі численно отримати їх одноелектронні густини, $\rho_{KE}(\mathbf{r})$ і $\gamma_{KE}(\mathbf{p})$, відповідно, та порівняти їх в табл. 26 з їх прототипами, $\rho_E(\mathbf{r})$ і $\gamma_E(\mathbf{p})$. Це демонструє ключовий зв'язок між одноелектронними густинами у координатному та імпульсному просторах (див., наприклад, [87]). Для заданих $\rho_{KE}(\mathbf{r})$ і $\gamma_{KE}(\mathbf{p})$, можна розрахувати їх моменти, $\langle p^n \rangle_{KE}$ і $\langle r^n \rangle_{KE}$, фізична інтерпретація яких добре відома. Що стосується обчислювального аспекту, для численного інтегрування було використано екстраполяційну техніку Ромберга [900]. Результати для моментів наведено у табл. 27. Нижче, для інформації, наведено деякі дані про запроваджені хвильові функції:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_K(\gamma_E) | \Phi_E \rangle &= \langle \Psi_K(\gamma_E) | \Psi_E \rangle = 0,99768, \\ \langle \Phi_K(\rho_E) | \Phi_E \rangle &= \langle \Psi_K(\rho_E) | \Psi_E \rangle = 0,99767, \end{aligned} \quad (C26)$$

$$\begin{aligned} E[\gamma_{KE}] &= E[\Psi_K(\gamma_E)] = E[\Phi_K(\gamma_E)] = -2,86000, \\ E[\rho_{KE}] &= E[\Psi_K(\rho_E)] = E[\Phi_K(\rho_E)] = -2,86003, \end{aligned} \quad (C27)$$

а також,

$$\begin{aligned} E[\gamma_{KE}] &= -2,86031 \text{ для } \alpha = 2,14767, \beta = 1,21978, \\ E[\rho_{KE}] &= -2,86039 \text{ для } \alpha = 2,14987, \beta = 1,22448. \end{aligned} \quad (C28)$$

І останній приклад цього параграфу. Розглянемо в ролі генераторної так зване одно-zeta наближення для хвильової функції Ψ_o атомів першого і другого стовпчиків Періодичної таблиці в основному стані [895] і побудуємо її сферично усереднену густину

$$\bar{\rho}_o(r) \equiv \int d\Omega \rho_o(\mathbf{r}), \quad (C29)$$

ρ_o – одноелектронна густина, що відповідає Ψ_o . Нехай $\bar{\rho}(r)$ – сферично усереднена густина, побудована за формулою (C29) з наближеної хартрі–фоківської хвильової функції Клементі–Роетті Ψ [895]. Визначимо тоді локальний скейлінг $s = s(r)$, що відображає $\bar{\rho}_o(r)$ у $\bar{\rho}(r)$,

$$\bar{\rho}(r) = J(s(r))\bar{\rho}_o(s(r)). \quad (C30)$$

Таблиця 27. Одноелектронні моменти $\langle p^n \rangle_{KE}$ і $\langle r^n \rangle_{KE}$ [890]

n	$\langle p^n \rangle_{KE}$		$\langle r^n \rangle_{KE}$	
	Значення	Помилка, %	Значення	Помилка, %
-2	2,21414	0,69	5,98956	0,41
-1	1,09856	0,36	1,69040	0,27
0	1,00000	0,00	1,00000	0,00
1	1,39357	-0,32	0,93446	-0,37
2	2,86094	-0,51	1,22833	-0,77
3	8,92808	-0,55	2,12522	-1,13
4	50,4035	-0,66	4,62179	-1,38

Функції $s(r)$ і $J(s(r))$ для атома неону наведені на рис. 1 і 2 роботи [898].

Застосування локального скейлінгу $s(r)$ до Ψ_o призводить до $\Psi_{\bar{\rho}}$, яку можна інтерпретувати як можлива “батьківська” хвильова функція з майже хартрі–фоківською густиною. А тепер розглянемо перетворення Фур’є $\Phi_{\bar{\rho}}$ функції $\Psi_{\bar{\rho}}$ і розрахуємо її одноелектронну імпульсну густину $\gamma_{\bar{\rho}}(\mathbf{p})$, сферичне усереднення якої дає $\bar{\gamma}_{\bar{\rho}}(\mathbf{p})$. Таким самим чином, ми знайдемо майже хартрі–фоківську $\bar{\gamma}(\mathbf{p})$ безпосередньо з $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$. Дві густини $\bar{\gamma}(\mathbf{p})$ і $\bar{\gamma}_{\bar{\rho}}(\mathbf{p})$ наведено та порівняно у табл. 28. Можна побачити, що в області малих імпульсів $p \leq 0,8$, $\bar{\gamma}_{\bar{\rho}}$ суттєво відрізняється від $\bar{\gamma}$. Зокрема, $\bar{\gamma}$ має пік при $p = 0,55$, тоді як $\bar{\gamma}_{\bar{\rho}}$ веде себе в цій області монотонно. Імпульсні моменти $\langle p^n \rangle_{\bar{\rho}}$ також розраховано і підсумовуються в табл. 28 для атомів першого рядка в основному стані. Похибки (у %) дано у дужках. Бачимо, що похибки для моментів $\langle p^n \rangle$ з додатними n менше 0,7%, за виключенням $\langle p^4 \rangle$ атома Ве. Таким чином, одноелектронне відображення, що використовується, достатньо задовільне. Оцінки від’ємних моментів ($n < 0$) менш приемні внаслідок того, що їх похибки варіюються від -0,01% до +16,57%. Ясно, що більші розбіжності є наслідком “бідної” поведінки $\bar{\gamma}_{r\bar{h}o}$ в області малих імпульсів. Оскільки похибки дійсно малі (максимум 0,23%) для атомів Li і Ве, можна зробити висновок, що причина такої розбіжності може бути пов’язана зі зростаючим числом p -електронів, чії орбіталі, p -орбіталі, перетворюються у нашому підході узгоджено з s -орбіталами. Тоді, можливе узагальнення з покращення одноелектронного відображення між координатними і імпульсними густинами вбачається у використанні різних локальних скейлінгів для електронів з різними орбітальними симетріями. Просто кажучи, локальний скейлінг набуває індекс l , що описує азимутальне квантове число. Насправді, така процедура дає більш кращі оцінки імпульсних моментів, що відображено у табл. 28 для атомів першого і другого рядків.

С4. Локально-масштабні перетворення і енергетичний функціонал густини

Сценарій, що залишився для побудови основ локально-масштабної теорії функціонала густини, тепер достатньо тривіальний.

Визначимо залежну від густини координату r^T як результат дії локально-масштабного перетворення на координату r : $r^T = \sqrt{(x^T)^2 + (y^T)^2 + (z^T)^2}$, де декартові локально-масштабні компоненти мають такий вигляд: $x^T = \lambda(\mathbf{r})x$, $y^T = \lambda(\mathbf{r})y$, і $z^T = \lambda(\mathbf{r})z$. Локально-масштабне перетворення $\lambda(\mathbf{r})$ визначається розв’язком такого диференціального рівняння першого порядку:

$$\lambda(\mathbf{r}) = \left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_{\Psi}(\mathbf{r}^T)} \right)^{1/3} L1(\mathbf{r})^{-1/3}, \quad (C31)$$

де $L1(\mathbf{r}) = (1 + \mathbf{r} \nabla_{\mathbf{r}} \ln \lambda(\mathbf{r}))$. Задаючи довільну N -частинкову хвильову функцію $\Psi_g(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, за допомогою застосування локально-масштабного перетворення ми

Таблиця 28. Імпульсні моменти $\langle p^n \rangle_{\bar{\rho}}$ ($-2 \leq n \leq 2$), породжені сферично усередненою координатною густиною поблизу хартрі–фоківської границі. Результати єдиного перетворення для всіх орбіталей представлено для атомів першого та другого рядів у основному стані, $\langle p^0 \rangle = 1$ для всіх атомів. Значення у дужках вказують похибки відносно точних моментів [898]

Атом	$\langle p^{-2} \rangle_{\bar{\rho}}$	$\langle p^{-1} \rangle_{\bar{\rho}}$	$\langle p \rangle_{\bar{\rho}}$	$\langle p^2 \rangle_{\bar{\rho}}$
Li	8,8728 (+0,23)	1,7303 (+0,10)	1,6357(+0,03)	4,9564(+0,03)
Be	6,3259 (+0,05)	1,5794 (-0,01)	1,8596(+0,05)	7,2893(+0,04)
B	3,2541 (+0,05)	1,1959 (0,00)	2,1309(+0,05)	9,8153(+0,04)
C	1,9607 (+0,05)	0,95909(-0,00)	2,4114(+0,05)	12,567 (+0,03)
N	1,3009 (+0,05)	0,79964(0,00)	2,6959(+0,04)	15,549 (+0,04)
O	0,93815(+0,05)	0,69411(0,00)	2,9663(+0,04)	18,709 (+0,03)
F	0,70544(+0,05)	0,61148(0,00)	3,2419(+0,04)	22,099 (+0,04)
Ne	0,54820(+0,04)	0,54558(0,00)	3,5209(+0,03)	25,718 (+0,04)
Na	2,9401 (+0,04)	0,79054(-0,18)	3,7051(+0,06)	29,441 (+0,04)
Mg	3,0822 (+0,08)	0,85730(-0,06)	3,8791(+0,04)	33,282 (+0,04)
Al	2,1541 (+0,56)	0,79538(+0,41)	4,0569(+0,03)	37,239 (+0,08)
Si	1,6004 (+0,25)	0,73040(+0,09)	4,2374(+0,07)	41,296 (+0,08)
P	1,2501 (+0,13)	0,67554(-0,02)	4,4172 (+0,11)	45,474 (+0,10)
S	1,0284 (+0,06)	0,63483(-0,07)	4,5906 (+0,15)	49,749 (+0,12)
Cl	0,85977(+0,01)	0,59867(-0,09)	4,7637 (+0,17)	54,131 (+0,14)
Ar	0,72805(-0,02)	0,56206(-0,11)	4,9365 (+0,18)	58,625 (+0,16)

отримуємо нову, залежну від густини хвильову функцію:

$$\Psi([\rho]; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \sqrt{\frac{\rho(\mathbf{r}_i)}{\rho_g(\mathbf{r}_i^T)}} \Psi_g(\mathbf{r}_1^T, \dots, \mathbf{r}_N^T). \quad (\text{C32})$$

Використовуючи останню $\Psi([\rho])$, введемо енергетичний функціонал густини

$$E[\Psi([\rho])] = \langle \Psi([\rho]) | \hat{H}_v | \Psi([\rho]) \rangle \equiv E[\rho, \Psi_g]. \quad (\text{C33})$$

Тоді варіаційний принцип у ЛМ–ТФГ запишемо у вигляді:

$$E_0 = \inf_{\substack{\text{по всіх орбітах} \\ \mathcal{O}_{\mathcal{L}}^{[i]} \subset \mathcal{L}_N}} \left\{ \inf_{\substack{\Psi^{[i]}([\rho]), \Psi_g^{[i]} \in \mathcal{O}_{\mathcal{L}}^{[i]} \\ \Psi^{[i]}([\rho]) \leftrightarrow \rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{N}_{\text{Bader}}^N}} \{ E[\Psi^{[i]}([\rho])] \equiv \right. \\ \left. \equiv E[\rho, \Psi_g^{[i]}] \right\}, \quad (\text{C34})$$

де $\mathcal{O}_{\mathcal{L}}^{[i]}$ позначає *орбіту*, тобто множину, що містить всі N -частинкові хвильові функції $\Psi^{[i]}([\rho])$, які породжуються дією локально-масштабних перетворень на генераторну хвильову функцію $\Psi_g^{[i]}$. Об'єднання всіх орбіт дає повний N -частинковий гільбертів простір, а саме, $\mathcal{L}_N = \cup_i \mathcal{O}_{\mathcal{L}}^{[i]}$. В рамках орбіти, існує взаємо-однозначна відповідність між $\rho(\mathbf{r})$ і $\Psi^{[i]}([\rho])$, (тобто, $\Psi^{[i]}([\rho]) \leftrightarrow \rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{N}_{\text{Bader}}^N$). Множина густин $\mathcal{N}_{\text{Bader}}^N$ (множина густин за Бейдером) містить всі густини, які гомотопічно еквівалентні одна одній, тобто перетворюються одна в одну за допомогою локально-масштабного перетворення. Ясно, що ці густини належать одному й тому ж класу еквівалентності, чия топологія зберігається по

відношенню до цих перетворень²⁵. Оскільки

$$E[\rho, \Psi_g^{[i]}] = T[\rho, \Psi_g^{[i]}] + V_{ee}[\rho, \Psi_g^{[i]}] + \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}), \quad (\text{C35})$$

ми визначаємо

$$\tilde{F}[\rho] = \inf_{\substack{\text{по всіх орбітах} \\ \mathcal{O}_{\mathcal{L}}^{[i]} \subset \mathcal{L}_N \\ \Psi^{[i]}([\rho]), \Psi_g^{[i]} \in \mathcal{O}_{\mathcal{L}}^{[i]} \\ \rho = \rho_{\text{fixed}} \in \mathcal{N}_{\text{Bader}}}} \left\{ T[\rho, \Psi_g^{[i]}] + V_{ee}[\rho, \Psi_g^{[i]}] \right\} \quad (\text{C36})$$

і, як результат, запишемо варіаційний принцип у вигляді

$$E_0 = \inf_{\rho \in \mathcal{N}_{\text{Bader}}} \left\{ \tilde{F}[\rho] + \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \right\}. \quad (\text{C37})$$

Бачимо, що в рівнянні (C37) присутній член, схожий на функціонал Леві. Проте, є дві відмінності. Перша – це те, що в нашому випадку $T[\rho, \Psi_g^{[i]}]$ і $V_{ee}[\rho, \Psi_g^{[i]}]$ можуть бути явно побудовані за умови, що задано хвильові функції $\{\Psi_g^{[i]}\}$, що генерують орбіту. Друга – умова на густину $\rho \in \mathcal{N}_{\text{Bader}} \subset \mathcal{J}_N$ є достатньо обмежувальною порівняно з $\rho \in \mathcal{J}_N$.

²⁵ Питання про те, що $\mathcal{N}_{\text{Bader}}^N \subset \mathcal{P}_N$ або $\mathcal{N}_{\text{Bader}}^N = \mathcal{P}_N$ достатньо тонке. Взагалі кажучи, ми припускаємо, що $\mathcal{N}_{\text{Bader}}^N$ – власна підмножина \mathcal{P}_N для того, щоб розрізнити пару одноелектронних густин з різними структурами каспів Като, де локально-масштабне перетворення невизначене, за побудовою.

Безумовно, **Твердження 7** дає нам таке строге визначення енергетичного функціонала густини:

$$\mathcal{E}_i[\rho(\mathbf{r})] \equiv \mathcal{E}_i[\rho(\mathbf{r}); \Phi_g^{[i]}] := E[\Phi]_{\Phi \in \mathcal{O}^{[i]} \subset \mathcal{L}_N} \quad (\text{C38})$$

і, отже, виразити “**Функціональне відображення**” (37) у явному вигляді. Очевидно, це відображення є взаємоднозначним і, таким чином, існують настільки багато функціоналів густини, наскільки багато орбіт у \mathcal{L}_N . Для того, щоб у явному вигляді вивести $\mathcal{E}_i[\rho(\mathbf{r})]$, який визначено на орбіті $\mathcal{O}^{[i]} \subset \mathcal{L}_N$, спочатку запишемо вираз для функціонала енергії $E[\Phi_g^{[i]}]$ для хвильової функції $\Phi_g^{[i]}$, орбіту генеруючу, в термінах її 1- і 2-матриць, $D_g^{1[i]}(x_1, x'_1)$ і $D_g^{2[i]}(x_1, x_2; x_1, x_2)$, відповідно, та її одноелектронної густини $\rho_g(x)$:

$$E[\Phi_g^{[i]}] = \frac{1}{2} \int d^4x_1 \nabla_{x_1} \nabla_{x'_1} D_g^{1[i]}(x_1; x'_1)|_{x'_1=x_1} + \int d^4x \rho(x) \hat{v}(\mathbf{r}) + \int d^4x_1 \int d^4x_2 \frac{D_g^{2[i]}(x_1, x_2; x_1, x_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (\text{C39})$$

де $\int d^4x \equiv \sum_s \int d^3\mathbf{r}$. Застосуємо локально-масштабне перетворення, яке згадується у **Твердженні 7** до хвильової функції $\Phi_g^{[i]}$, точніше, до її 1- і 2-матриць, і до її густини. Це нам дає:

$$D_\rho^{1[i]}(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}'_1, s'_1) = [J(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1); \mathbf{r}_1) J(\mathbf{f}(\mathbf{r}'_1); \mathbf{r}'_1)]^{1/2}, \quad (\text{C40})$$

$$D_g^{1[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1; \mathbf{f}(\mathbf{r}'_1), s'_1),$$

$$D_\rho^{2[i]}(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2; \mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2) = J(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1); \mathbf{r}_1) J(\mathbf{f}(\mathbf{r}_2); \mathbf{r}_2), \quad (\text{C41})$$

$$D_g^{2[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1, \mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2; \mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1, \mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2),$$

і

$$\rho(\mathbf{r}, s) = J(\mathbf{f}(\mathbf{r}); \mathbf{r}) \rho_g(\mathbf{f}(\mathbf{r}), s). \quad (\text{C42})$$

Розіб'ємо 1- і 2-матриці з правої частини рівнянь (C41) і (C42) на локальну і нелокальну компоненти:

$$D_g^{1[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1; \mathbf{f}(\mathbf{r}'_1), s'_1) = [\rho_g(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1) \rho_g(\mathbf{f}(\mathbf{r}'_1), s'_1)]^{1/2} \times \tilde{D}_g^{1[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1; \mathbf{f}(\mathbf{r}'_1), s'_1), \quad (\text{C43})$$

$$D_g^{2[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1, \mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2; \mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1, \mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2) = \frac{1}{2} \rho_g(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1) \rho_g(\mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2) \left(1 + \mathcal{F}_{xc,g}^{[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1, \mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2)\right), \quad (\text{C44})$$

де $\tilde{D}_g^{1[i]}$ – нелокальна частина 1-матриці і $\mathcal{F}_{xc,g}^{[i]}$ – нелокальний обмінно-кореляційний фактор. Отже, 1- і 2-матриці з (C40) набувають вигляду

$$D_\rho^{1[i]}(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}'_1, s'_1) = [\rho(\mathbf{r}_1, s_1) \rho(\mathbf{r}'_1, s'_1)]^{1/2} \times \tilde{D}_g^{1[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1; \mathbf{f}(\mathbf{r}'_1), s'_1), \quad (\text{C45})$$

і

$$D_\rho^{2[i]}(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2; \mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1, s_1) \rho(\mathbf{r}_2, s_2) \left(1 + \mathcal{F}_{xc,g}^{[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1, \mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2)\right). \quad (\text{C46})$$

122

Остаточню отримуємо [87]:

$$E[\Phi_\rho^{[i]}] \equiv \mathcal{E}[\rho(x); \Phi_g^{[i]}] + \frac{1}{8} \int d^4x \frac{[\nabla_{\mathbf{r}} \rho(x)]^2}{\rho(x)} + \frac{1}{2} \int d^4x \rho(x) \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} \tilde{D}_g^{1[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}), s; \mathbf{f}(\mathbf{r}'), s')|_{x'=x} + \int d^4x \rho(x) v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^4x_1 d^4x_2 \frac{\rho(x_1) \rho(x_2) \left(1 + \mathcal{F}_{xc,g}^{[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1, \mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2)\right)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (\text{C47})$$

Можна зробити низку таких спостережень з (C47):

(i) Функціонал густини кінетичної енергії складається з двох частин. Перша – вайцзерівський член – локальна та не залежить від орбіти. Друга – нелокальна та залежить від орбіти. Внаслідок степеня 1/3 остання перетворюється, у наближенні локальної густини (НЛГ), у модифікований член Томаса–Фермі.

(ii) Обмінно-кореляційний функціонал густини у явному вигляді такий:

$$E_{xc}[\Phi_\rho^{[i]}] \equiv \mathcal{E}_{xc}[\rho(x); \Phi_g^{[i]}] := \frac{1}{2} \int d^4x_1 d^4x_2 \frac{\rho(x_1) \rho(x_2) \mathcal{F}_{xc,g}^{[i]}(\mathbf{f}(\mathbf{r}_1), s_1, \mathbf{f}(\mathbf{r}_2), s_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (\text{C48})$$

(iii) Фактично, кожен функціонал густини $\mathcal{E}[\rho(x); \Phi_g^{[i]}]$ залежить від двох основних змінних: одноелектронної густини $\rho(x)$ і орбіти, яка втілюється у генераторну хвильову функцію $\Phi_g^{[i]}$. Формула (C48) виражає енергію як функціонал одноелектронної густини $\rho(x)$ в рамках орбіти $\mathcal{O}^{[i]}$. Дійсно, що (C47) задовольняє умові N -представимості.

(iv) Одна з орбіт в розкладі (C21) \mathcal{L}_N є насправді орбітою, яка містить точну хвильову функцію основного стану. Назвемо її хоенберг–конівською орбітою $\mathcal{O}^{[HK]} \subset \mathcal{L}_N$. Якщо генераторну хвильову функцію вибрано з орбіти $\mathcal{O}^{[HK]}$, рівняння (C36) тоді визначає у явному вигляді енергетичний функціонал густини Хоенберга–Кона.

(v) Згадаємо **Наслідок 7.4** про особливе місце, яке займає підмножина \mathcal{S}_N з \mathcal{L}_N , а саме, що довільна одноелектронна густина N -представима у \mathcal{S}_N . В цьому зв'язку розглянемо один детермінант Слетера, сформований з множини $\{\phi_{\rho,k}^{[i]}(\mathbf{r})\}$ локально-масштабованих одночастинкових орбіталей, що визначені у рівнянні (C8):

$$\Phi_\rho^{[i]}(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \equiv \frac{\det}{\sqrt{N!}} [\phi_{\rho,1}^{[i]}(\mathbf{r}_1) \sigma_{m_{s_1}}(s_1) \dots \phi_{\rho,N}^{[i]}(\mathbf{r}_N) \sigma_{m_{s_N}}(s_N)], \quad (\text{C49})$$

де спінові функції позначаються $\sigma_{m_{s_k}}(s_k)$. Верхній індекс $[i]$ нумерує різні “орбіти” $\mathcal{O}_S^{[i]}$, пов'язані з цими множинами [87, 830].

У контексті ЛМ–ТФГ, варіаційний принцип Хартрі–Фока представляють у вигляді [901]:

$$E_o^{\text{HF}} = \inf_{\substack{\text{по всіх орбітах} \\ \mathcal{O}_S^{[i]} \subset \mathcal{S}_N}} \left\{ \inf_{\substack{\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{N}_\Phi \\ \Phi_\rho^{[i]} \in \mathcal{O}_S^{[i]}}} \{E[\Phi_\rho^{[i]}]\} \right\}, \quad (\text{C50})$$

Таблиця 29. Енергія і \mathcal{A}_9 -оптимальні значення для атома гелію та його ізоелектронної серії у рамках хартрі–фоківської і екартівської орбіт [853]

H ⁻			He		Li ⁺	
ρ	$E_{\text{HF}}[\rho]$	$E_{\text{E}}[\rho]$	$E_{\text{HF}}[\rho]$	$E_{\text{E}}[\rho]$	$E_{\text{HF}}[\rho]$	$E_{\text{E}}[\rho]$
b_1	0,8106	1,0425	2,8024	2,7120	4,7577	4,6691
b_2	1,3857	2,0879	3,5822	3,5358	5,4893	5,3512
b_3	2,4380	0,4951	5,2275	4,9848	7,8069	7,5699
c	8,2572	10,331	1,4190	1,5012	0,9456	1,1892
c'	13,704	0,0913	1,5099	2,1147	0,9931	1,4029
α		1,0371		2,1926		3,3015
β		0,2836		1,1900		2,0789
E	-0,4879262	-0,5134555	-2,8616799	-2,8768084	-7,2364148	-7,2501004
	-0,4879297 ^a	-0,5133029 ^b	-2,8616800 ^a	-2,8756613 ^b	-7,2364152 ^a	-7,2487479 ^b

^a Гранична хартрі–фоківська енергія. ^b Первісна енергія Еккарта.

де $E[\Phi_\rho^{[i]}]$ – матричний елемент багаточастинкового гамільтоніана у стані $\Phi_\rho^{[i]}$.

С5. Приклади: Варіаційні прелюдії

Після того, як у попередньому параграфі ми отримали у явному вигляді енергетичний функціонал густини, якраз час показати, як він “працює” для атомів. Тут негайно виникає проблема, як описати варійовану множину одноелектронних густин – пробну множину, іншими словами [902, 903]:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n c_i r^{a_i} \exp(-b_i r^{d_i}) \quad (\text{C51})$$

(див. також формулу (A2)). Ясно, що це множина – назвемо її \mathcal{A} , – не покриває всі пробні густини для атомів та їх іонів. Проте, як ми побачимо нижче, вона показує доволі хороші результати. Для подальшого розіб'ємо \mathcal{A} на такі підмножини:

n = 1:

$$\mathcal{A}_1 : a_1 = 0, \quad d_1 = 1; \quad \mathcal{A}_2 : d_1 = 1;$$

$$\mathcal{A}_3 : a_1 = 0; \mathcal{A}_4 : \text{жоден з вказаних вище випадків};$$

n = 2:

$$\mathcal{A}_5 : a_1 = a_2 = 0, \quad d_1 = d_2 = 1, \quad c = c_2/c_1;$$

$$\mathcal{A}_6 : a_1 = a_2, \quad d_1 = d_2 = 1, \quad c = c_2/c_1;$$

$$\mathcal{A}_7 : a_1 = a_2 = 0, \quad d_1 = d_2, \quad c = c_2/c_1;$$

$$\mathcal{A}_8 : a_1 = 0, \quad d_1 = d_2 = 1, \quad c = c_2/c_1$$

n = 3:

$$\mathcal{A}_9 : a_1 = a_2 = a_3 = 0, \quad d_1 = d_2 = d_3 = 1,$$

$$c = c_2/c_1, \quad c' = c_3/c_1;$$

$$\mathcal{A}_{10} : a_1 = 0, \quad d_1 = d_2 = d_3 = 1,$$

$$c = c_2/c_1, \quad c' = c_3/c_1;$$

n = 4:

$$\mathcal{A}_{11} : a_1 = 0, \quad d_1 = d_2 = d_3 = d_4 = 1,$$

$$c = c_2/c_1, \quad c' = c_3/c_1, \quad c'' = c_4/c_1.$$

Таблиця 30. Енергії атомів Li і Be у рамках спін-обмеженої ЛМ–ТФГ [903]

	Li	Be
Генератор хвильової функції Енергії	$(\zeta_1, \zeta_2) = (2,69063, 0,63961) = -7,418482$	$(\zeta_1, \zeta_2) = (3,68473, 0,95603) = -14,566740$
Підмножина \mathcal{A}_8 (ζ_1, ζ_2) Енергія	$(2,99569, 0,73877) = -7,423251$	$(3,60369, 0,95831) = -14,563622$
Підмножина \mathcal{A}_{10} (ζ_1, ζ_2) Енергія	$(2,73836, 0,66549) = -7,431530$	$(3,63293, 0,95395) = -14,568511$
Підмножина \mathcal{A}_{11} (ζ_1, ζ_2) Енергія	$(2,56539, 0,62120) = -7,431670$	$(3,65424, 0,95693) = -14,569644$
Приблизно-HF енергія	$-7,4237269$	$-14,573023$

Як впливає з (C52), всі пробні густини, що належать \mathcal{A} , хіба що за виключенням тих з $\mathcal{A}_{3,4,7}$, є лінійними комбінаціями узагальнених слетерівських функцій. Це дозволяє аналітично взяти інтеграли у (C18), що визначають шуканий локальний скейлінг, якщо скористатися формулою [904]:

$$\int_0^x dt t^b \exp(-ct) = c^{-(b+1)} \gamma(b+1, cx) \quad (\text{C52})$$

для $x > 0$ і $b > -1$. Тут $\gamma(a, x)$ – неповна гамма-функція. Для заданої множини параметрів, енергетичний функціонал густини $E_{\text{HF}}[\rho; \text{parameters}]$ розраховується чисельно, з використанням інтегрального методу Ромберга [900], і тоді параметри оптимізуються для того, щоб мінімізувати енер-

гію, по методу Рауелла, спряжених напрямків. Результати таких розрахунків для ізоелектронної серії He наведено у табл. 29. Можна бачити, що п'ятипараметричні густини з підмножини \mathcal{A}_9 добре порівняні з такими у майже хартрі-фоківській границі.

На наступній ноті нашої обчислювальної прелюдії, ми представляємо результати для основного стану атомів Li і Be, отримані по методу обмеженого по спіну ЛМ-ТФГ [903] і для Li в рамках спін-поляризованої ЛМ-ТФГ [831, 841]. В першому випадку, в ролі генератора пробної орбіти було вибрано хвильову функцію з двома експонентами ζ_1 і ζ_2 . Оптимізовані значення енергії дано у табл. 30 (точні значення енергій для цих атомів $-7,478$ та $-14,667$ відн. од. наведено у табл. 25).

Завершити цей Додаток С ми хочемо на такій ноті. У літературі є чимало застосувань ЛМ-ТФГ до атомів, двохатомних молекул і кластерів, до збуджених станів, підходу Кона-Шема у рамках ЛМ-ТФГ (див. [156] і наведені там посилання). Однак, метод ЛМ-ТФГ все ще знаходиться у зачатковому стані, як у обчислювальному, так і у концептуальному плані. Ми сподіваємось, що у майбутньому всі ті результати частин 2.6–5.3 про атоми будуть розраховані у рамках локально-масштабної теорії функціонала густини.

1. М. Борн, *Атомная физика* (Мир, Москва, 1965).
2. М.Г. Веселов, Л.Н. Лабзовский, *Теория атома. Строение электронных оболочек* (Наука, Москва, 1986).
3. А. Пайс, *Гении науки* (ИКИ, Москва, 2002).
4. *Paulys Realencyclopädie der Classischen Alterumswissenschaft – Pauly-Wissowa* (Weidmann, Berlin, 1954), Vol. 2, pp. 70–79.
5. G.S. Kirk and J.E. Raven, *The Presocratic Philosophers, a Critical History with a Selection of Texts* (Cambridge Univ., Cambridge, 1960), Chapter XVII.
6. *Paulys Realencyclopädie der Classischen Alterumswissenschaft – Pauly-Wissowa* (Weidmann, Berlin, 1954), Vol. 2, p. 224.
7. D.H.D. Roller, *Am. J. Phys.* **49**, 206 (1981).
8. G.S. Kirk and J.E. Raven, *The Presocratic Philosophers, a Critical History with a Selection of Texts* (Cambridge Univ., Cambridge, 1960), Chapter XVII.
9. R.E. Schofield, *Am. J. Phys.* **49**, 211 (1981); В. Гейзенберг, *Физика и философия. Часть и целое* (Наука, Москва, 1989).
10. М. Джеммер, *Эволюция понятий квантовой механики* (Наука, Москва, 1985), §2.2.
11. J. Perrin, *Rev. Sci.* **15**, 449 (1901).
12. G. Patterson, *Endeavour* **31**, 50 (2007).
13. G.J. Stoney, *Phil. Mag. Ser. 5*, **38**, 418 (1894).
14. J.J. Thomson, *Phil. Mag. Ser. 6&7*, **39**, 237 (1904).
15. Ch. Baily, *ArXiv: 1208.5262* [e-print].
16. В.М. Локтев, *Світогляд* № 6, 26 (2011).
17. П.І. Голод, *Наукові Записки НаУКМА, фізико-математичні науки*, **113**, 3 (2011); П.І. Голод, Ю.Г. Терентьева, УФЖ. Огляди **8**, 42–49 (2013); И. Сэмпл, *В поисках частицы Бога, или Охота на бозон Хиггса* (Колибри, Москва, 2012).
18. J. Bertrand, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **77**, 849 (1873).
19. H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2nd edition, §3.5 and Appendix A (Addison-Wesley, New York, 1980).
20. P. Ehrenfest, *Ann. Phys. (Leipzig)* **61**, 5 (1920).
21. А.І. Базь, Я.Б. Зельдович, А.М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике* (Наука, Москва, 1971).
22. Z.-B. Wu and J.-Y. Zeng, *ArXiv: 9812077* [e-print] (1998); *J. Math. Phys.* **39**, 5253 (1998).
23. S. Earnshaw, *Phil. Soc.* **7**, 97 (1839); M. Berry, A.K. Geim, *Eur. J. Phys.* **18**, 307 (1997).
24. И.Н. Мешков, Б.В. Чириков, *Электромагнитное поле* (Наука, Новосибирск, 1987).
25. И.Е. Тамм, *Основы теории электричества* (Физматлит, Москва, 2003).
26. Ю.А. Храмов, Ирншоу Семюел, В: *Физики: Библиографический справочник*, под ред. А.И. Ахиезера, Изд. 2-е, испр. и дополн. (Наука, Москва, 1983).
27. E. Rutherford, *Phil. Mag. Ser. 6*, 669 (1911); Э. Резерфорд, *Избранные Научные Труды. Строение атома и искусственное превращение элементов* (Наука, Москва, 1972).
28. H. Geiger and E. Marsden, *Proc. Roy. Soc. London A* **82**, 495 (1909).
29. A. Lemasson, A. Shrivastava, A. Navin, M. Rejmund, N. Keeley, V. Zelevinsky, S. Bhattacharyya, A. Chatterjee, G. de France, B. Jacquot, V. Nanal, R.G. Pillay, R. Raabe, and C. Schmitt, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 232701 (2009).
30. D. Ackermann and H. Simon, *Physics* **2**, 101 (2009).
31. *This Month in Physics History* (APS News 2 May, 2006).
32. G. Schmid and B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3081 (2003); *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, edit. by H. Schmidbaur (Wiley, Chichester, 1999).
33. M. Valden, X. Lai, and D.W. Goodman, *Science* **281**, 1647 (1998).
34. B. Hammer and J.K. Nørskov, *Nature* **376**, 238 (1995).
35. E.S. Kryachko, *Gold and Nucleic Acids*. In: *Encyclopedia of Metalloproteins*, Eds. V.N. Uversky and R.H. Kretsinger, E.A. Pertmyakov (Springer, 2012).
36. (a) И. Леенсон, *Химия и жизнь*, № 7-8, 63 (2003); (b) И. Леенсон, *Химия и жизнь*, № 6, 37 (2004).
37. H. Geiger, *Proc. Roy. Soc. London A* **83**, 492 (1910).
38. A. van den Broek, *Nature* **87**, 78 (1911).
39. H. Kragh, Rutherford, Radioactivity, and the Atomic Nucleus, *ArXiv: 1202.0954* [e-print], (2012).
40. E.R. Scerri, *The Periodic Table, Its Story and Its Significance* (Oxford Univ. Press, New York, 2007), 368 pp.
41. H. Nagaoka, *Nature* **69**, 392 (1904).
42. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Механика* (Наука, Москва, 1965).
43. Б.А. Лукіянець, Г.В. Понеділок, Ю.К. Рудавський, *Світ фізики* № 4, 3 (2009).

44. В.В. Маляров, *Основы теории атомного ядра* (Москва, 1959).
45. О.С. Давидов, *Квантовая механика* (Академперіодика, Київ, 2012).
46. Ф.Дж. Бэрк, *Потенциальное рассеяние в атомной физике* (Атомиздат, Москва, 1980).
47. В.В. Батыгин, И.Н. Топтыгин, *Сборник задач по электродинамике* (Наука, Москва, 1979).
48. З. Флюгге, *Задачи по квантовой механике* т. 1 (Мир, Москва, 1974).
49. Д.Д. Иваненко, Г.Е. Пустовалов, УФН **616**, 27 (1957).
50. Г.В. Понеділок, М.І. Клапчук, Ж. Фіз. Досл. **166**, 3702 (2012).
51. А. Нерманн, *The Genesis of Quantum Theory (1899-1913)* (MIT Press, Cambridge, MA, 1971).
52. Д. Тер Хаар, *Основы гамильтоновой механики* (Наука, Москва, 1974).
53. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика* §§18, 35.
54. Е.С. Kryachko, Int. J. Quantum Chem. **111**, 1792 (2011).
55. N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 857 (1913).
56. S. Bubin, F. Leonarsji, M. Stanke, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **130**, 124120 (2009).
57. E.C. Stoner, Phil. Mag. Ser. 6, **48**, 719 (1924).
58. J.L. Heilbron, Hist. Studies in the Phys. Sci. **13**, 261 (1983).
59. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. **27**, 249 (1955).
60. M. Nauenberg, Phys. Today **66**, 10 (2013).
61. Г.Я. Любарский, *Математика в эксперименте. Физика, Знание – Новое в жизни, науке, технике* (Знание, Москва, 1983).
62. J.J. Balmer, Verhandlungen der Naturf. Gesellsch. in Basel **7**, 548 (1885).
63. А. Зоммерфельд, *Значение рентгеновских лучей для современного познания природы* в: А. Зоммерфельд, *Пути познания в физике* (Наука, Москва, 1973).
64. А. Angström, *Recherches sur le spectre solaire* (Atlas, Uppsala, 1868).
65. J.J. Balmer, Verhandlungen der Naturf. Gesellsch. in Basel **7**, 750 (1885).
66. J.R. Rydberg, Phil. Mag. **29**, 331 (1890).
67. N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1 (1913).
68. Н. Бор, *О строении атомов и молекул*. В кн.: Н. Бор, *Избранные труды*, (Наука, Москва, 1970).
69. E. Whittaker, *A history of the theories of aether and electricity. II. The modern theories* (American Institute of Physics, New York, 1987).
70. R.S. Mulliken, *Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding* (Nobel Lecture, December 12, 1966).
71. В. Паули, *Нильсу Бору, по случаю его шестидесятилетия* в сб.: *Физические очерки* (Наука, Москва, 1975).
72. В. Паули, *Принцип запрета и квантовая механика* (Нобелевская лекция, прочитанная в Стокгольме 13 декабря 1946 г.), в сб.: *Физические очерки* (Наука, Москва, 1975).
73. А. Зоммерфельд, *Пятьдесят лет квантовой теории* в сб.: *Пути познания в физике* (Наука, Москва, 1973).
74. W. Kohn and C.D. Sherrill, J. Chem. Phys. **140**, 18A201 (2014).
75. A.D. Becke, J. Chem. Phys. **140**, 18A301 (2014).
76. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B 864 (1964).²⁶
77. E. Runge and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
78. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
79. P.C. Hohenberg, W. Kohn, and L.J. Sham, Adv. Quantum Chem. **21**, 7 (1990).
80. W. Kohn, *Electronic structure of matter – wave functions and density functional* (Nobel Lecture, January 28, 1999); http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.pdf [Російський переклад: УФН **172**, 336 (2002)].
81. W. Kohn and P. Vashishta, in: S. Lundqvist, N.H. March (Eds.) *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (Plenum, New York, 1983).
82. W. Kohn, Int. J. Quantum Chem. **56**, 247 (1995).
83. N.D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1964).
84. J. Keller and J.L. Gázquez (Eds.), *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1983).
85. R.G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989).
86. S.B. Trickey (Ed.), *Adv. Quantum Chem.*, Vol. 21, Academic Press, New York, 1990.
87. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990).
88. E. Clementi, Book reviews: *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*. By Eugene S. Kryachko (Institute of Theoretical Physics, Kiev, USSR) and Eduardo V. Ludeña (Venezuelan Institute for Theoretical Physics, Caracas, Venezuela), J. Am. Chem. Soc. **113**, 733 (1991).
89. J.-L. Calais, Book review: *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, E.S. Kryachko and E.V. Ludeña (Kluwer, Dordrecht, 1990). 864 pp.; Int. J. Quantum Chem. **41**, 525 (1992).
90. J. Cioslowski, Book reviews: *Energy Density Functional Theory of Many-Electron Systems*, by E.S. Kryachko (Institute of Theoretical Physics, Kiev, USSR) and E.V. Ludeña (Venezuelan Institute for Theoretical Physics, Caracas, Venezuela), J. Am. Chem. Soc. **113**, 4369 (1991).
91. R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990).
92. I.Zh. Petkov and M.V. Stoitsov, *Nuclear Density Functional Theory* (Clarendon Press, Oxford, 1991).

²⁶ Згідно даних Американського Фізичного Товариства цю роботу було цитовано 15 323 рази.

93. N.H. March, *Electron Density Theory of Atoms and Molecules* (Academic Press, New York, 1992).
94. D.P. Chong (Ed.) *Recent Advances in Density Functional Methods* (World Scientific, Singapore, 1995).
95. E.K.U. Gross and R.M. Dreizler (Eds.), *Density Functional Theory* NATO ASI Series, Vol. B337, (Plenum, New York, 1995).
96. J.M. Seminario and P. Politzer (Eds.), *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry* (Elsevier, Amsterdam, 1995).
97. B.B. Laird, R.B. Ross, and T. Ziegler (Eds.), *Chemical Applications of Density-Functional Theory*, ACS Symposium Series, Vol. 629 (ACS, Washington, 1996).
98. H. Eschrig, *The Fundamentals of Density Functional Theory* (Teubner, Stuttgart, 1996).
99. R.F. Nalewajski, *Density functional theory I-IV*, in: R.F. Nalewajski (Ed.), *Topics in Current Chemistry*, (Springer, Berlin, 1996).
100. J.M. Seminario (Ed.), *Recent Developments and Applications of Density Functional Theory* (Elsevier, Amsterdam, 1996).
101. J.F. Dobson, G. Vignale, and M.P. Das, *Electronic Density Functional Theory. Recent Progress and New Directions* (Plenum Press, New York, 1998).
102. P. Geerlings, F. de Proft, and W. Langenaeker (Eds.), *Density Functional Theory. A Bridge between Chemistry and Physics* (VUB Univ. Press, Brussels, 1999).
103. J. Cioslowski (Ed.), *Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000).
104. W. Koch and M.C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).
105. V.E. van Doren, C. van Alsenoy, and P. Geerlings (Eds.), *Density Functional Theory and Its Applications to Materials* (American Institute of Physics, 2001).
106. K.D. Sen (Ed.), *Reviews in Modern Quantum Chemistry: A Celebration of the Contribution of Robert G. Parr* (World Scientific, Singapore, 2002).
107. C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques (Eds.), *A Primer in Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 2003).
108. J.P. Perdew and S. Kurth, in: C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques (Eds.), *A Primer in Density Functional Theory*, Lecture Notes in Physics, vol. 620, (Springer, Berlin, 2003).
109. N. Kaltsoyanis and J.E. McGrady (Eds.), *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry I, Structure and Bonding*, Vol. 112, (Springer, Berlin, 2004), 194 pp.
110. N. Kaltsoyanis and J.E. McGrady (Eds.), *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II, Structure and Bonding* Vol. 113, (Springer, Berlin, 2004), 244 pp.
111. V. Sahni, *Quantal Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 2004).
112. M.A.L. Marques, C.A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, and E.K.U. Gross (Eds.), *Time-Dependent Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics*, Vol. 706, (Springer, Berlin, 2006), 589 pp.
113. P.K. Chattaraj (Ed.), *Chemical Reactivity Theory. A Density Functional View* (CRC Press, 2009).
114. D.S. Sholl and J.A. Steckel, *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Wiley, New York, 2009).
115. E. Engel and R.M. Dreizler (Eds.), *Density Functional Theory. An Advanced Course* (Springer, Berlin, 2011).
116. D. Stalke (Ed.), *Electron Density and Chemical Bonding II. Theoretical Charge Density Studies. Structure and Bonding* Vol. 147. (Springer, Berlin, 2012).
117. M.A.L. Marques et al. (Eds.), *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory* Lecture Notes in Physics, vol. 837. (Springer, Berlin, 2012).
118. C.A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications Oxford Graduate Texts* (Oxford Univ. Press, New York, 2012).
119. E.S. Kryachko, *Density functional theory and molecular interactions: dispersion interactions*, in: M.V. Putz, D.M. Mingos (Eds.), *Applications of Density Functional Theory to Biological and Bioinorganic Chemistry, Structure and Bonding*, Vol. 150, (Springer, Heidelberg, 2013).
120. T.A. Wesolowski and Y.A. Wang, *Recent Advances in Orbital-Free Density Functional Theory* (World Scientific, Singapore, 2013).
121. E.H. Lieb, *Int. J. Quantum Chem.* **24**, 243 (1983).
122. V.A. Khodel, V.R. Shaginyan, and V.V. Khodel, *Phys. Rep.* **249**, 1 (1994).
123. R. McWeeny, *Phil. Mag. B* **69**, 727 (1994).
124. R.G. Parr, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **34**, 631 (1983).
125. R.G. Parr, *Phil. Mag. B* **69**, 737 (1994).
126. L. Fritsche, *Phil. Mag. B* **69**, 859 (1994).
127. A.K. Theophilou, *Phil. Mag. B* **69**, 771 (1994).
128. R.G. Woolley, *Phil. Mag. B* **69**, 745 (1994).
129. G.G. Hoffman, L.R. Pratt, *Mol. Phys.* **82**, 245 (1994).
130. M. Levy and A. Görling, *Phil. Mag. B* **69**, 763 (1994).
131. A. Nagy, *Phil. Mag. B* **69**, 779 (1994).
132. A. Nagy, *Phys. Rep.* **298**, 1 (1998).
133. R. Singh and B.M. Deb, *Phys. Rep.* **311**, 47 (1999).
134. Y. He, J. Gräfenstein, E. Kraka, and D. Cremer, *Mol. Phys.* **98**, 1639 (2000).
135. D.M. Brink, *Nucl. Phys. News* **12**, 27 (2002).
136. I. Lindgren and S. Salomonson, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 294 (2002).
137. V. Polo, E. Kraka, and D. Cremer, *Mol. Phys.* **100**, 1771 (2002).
138. A.M. Alonso and A. Cuevas, *J. Nonparametric Stat.* **15**, 467 (2003).
139. P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **103**, 1793 (2003).

140. R. van Leeuwen, Adv. Quantum Chem. **43**, 25 (2003).
141. I. Lindgren and S. Salomonson, Adv. Quantum Chem. **43**, 95 (2003).
142. M.A.L. Marques and E.K.U. Gross, Annu. Rev. Phys. Chem. **55**, 427 (2004).
143. N.C. Handy, Mol. Phys. **102**, 2399 (2004).
144. A.D. Boese, W. Klopper, and J.M.L. Martin, Mol. Phys. **103**, 863 (2005).
145. B.G. Levine, C. Ko, J. Quenneville, and T.J. Martinez, Mol. Phys. **104**, 1039 (2006).
146. W. Kutzelnigg, in: G. Maroulis and T. Simos (Eds.), *Trends and Perspectives in Modern Computational Science* (Brill Academic Publishers, Leiden, 2006).
147. S. Kossmann, B. Kirchner, and F. Neese, Mol. Phys. **105**, 2049 (2007).
148. J. Tao, J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.E. Scuseria, G.I. Csonka, and V.N. Staroverov, Phil. Mag. **87**, 1071 (2007).
149. C.A. Jiménez-Hoyos, B.G. Janesko, G.E. Scuseria, V.N. Staroverov, and J.P. Perdew, Mol. Phys. **107**, 1077 (2009).
150. J.W.D. Connolly, Mol. Phys. **108**, 2863 (2010).
151. D. Lee and K. Burke, Mol. Phys. **108**, 2687 (2010).
152. K. Burke, J. Chem. Phys. **136**, 150901 [1–9] (2012).
153. K. Capelle and V.L. Campo, jr., Phys. Rep. **528**, 91 (2013).
154. Y. Cornaton, O. Franck, A.M. Teale, and E. Fromager, Mol. Phys. **111**, 1275 (2013).
155. S. Kvaal, U. Ekström, A.M. Teale, and T. Helgaker, arXiv: 1312.3734 [e-preprint] (2013); J. Chem. Phys. **140** 18A518 (2014).
156. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, Phys. Rep. **544**, 123 (2014).
157. P. Wopperer, P.M. Dinh, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, Phys. Rep. in press (2014).
158. M. Schlüter and L.J. Sham, Phys. Today **35**, 36 (1982).
159. A.K. Theophilou, Int. J. Quantum Chem. **113**, 619 (2013).
160. D.R. Bowler and T. Miyazaki, arXiv: 0911.3584 [e-preprint], (2009).
161. C. O'Rourke and D.R. Bowler, arXiv: 1404.5776, [e-print].
162. A. Bethe and E.E. Salpeter, in: *Encyclopedia of physics*, Vol. 35, (Springer, Berlin, 1957).
163. V.A. Fock, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. (in Russian) **18**, 161 (1954); Engl. trans.: K. Norsk Vidensk. Selsk. Forh. **31** 138 (1958).
164. E.W. Schmid, H. Ziegelmann, *The quantum mechanical three-body problem* (Pergamon, Oxford, 1974).
165. A.R.P. Rau, in: G. Srinivasan (Ed.) *From White Dwarfs to Black Holes The Legacy of S. Chandrasekhar* (The Univ. of Chicago Press, London, 1996).
166. L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 542 (1927).
167. E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei **6**, 602 (1927).
168. N.H. March, Adv. Phys. **6**, 1 (1957).
169. E.H. Lieb, Rev. Mod. Phys. **53**, 603 (1981); Errata, Ibid. **54**, 311(E) (1982).
170. A. Zangwill, Arch. Hist. Exact. Sci. 331 (2013).
171. P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
172. C.F. von Weizsäcker, Z. Phys. **96**, 431 (1935).
173. D.A. Kirzhnits, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **32**, 115 (1957); Sov. Phys. JETP **5**, 64 (1975).
174. C.H. Hodges, Can. J. Phys. **51**, 1428 (1973).
175. B. Grammaticos, A. Voros, Ann. Phys. **129**, 153 (1979).
176. D.R. Murphy, Phys. Rev. A **24**, 1682 (1981).
177. W. Yang, Phys. Rev. A **34**, 4575 (1986).
178. J. Kohanoff and N.I. Gidopoulos, in: S. Wilson (Ed.) *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry, Molecular Electronic Structure* (Wiley, Chichester, 2003).
179. G.E. Scuseria and V.N. Staroverov, in: *Theory and Application of Computational Chemistry The First Forty Years*, C.E. Dykstra, G. Frenkling, K.S. Kim, G.E. Scuseria (Eds.), (Elsevier, Amsterdam, 2005).
180. E.V. Ludeña, J.M. Ugalde, X. Lopez, J. Fernández-Rico, and G. Ramírez, J. Chem. Phys. **120**, 540 (2004).
181. P.W. Ayers and M. Levy, J. Chem. Sci. **117**, 507 (2005).
182. A. Görling, J. Chem. Phys. **123**, 062203 [1-16] (2005).
183. P.W. Ayers, S. Golden, and M. Levy, J. Chem. Phys. **124**, 054101 (2006).
184. W. Kutzelnigg, J. Mol. Struct. (Theochem) **768**, 163 (2006).
185. A.J. Coleman, Rev. Mod. Phys. **35**, 668 (1963).
186. A.J. Coleman, in: R. Erdahl, V.H. Smith (Eds.), *Density Matrices and Density Functionals*, (D. Reidel, Dordrecht, 1987).
187. P.-O. Löwdin, in: R. Erdahl, V.H. Smith (Eds.), *Density Matrices and Density Functionals*, (D. Reidel, Dordrecht, 1987).
188. R. McWeeny, Phil. Mag. B **69**, 727 (1994).
189. E.V. Ludeña and J. Keller, Adv. Quantum Chem. **21**, 46 (1990).
190. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, Phys. Rev. A **43**, 2179 (1991).
191. E.V. Ludeña, V.V. Karasiev, A. Artemyev, and D. Gómez, in: J. Cioslowski (Ed.) *Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices* (Kluwer, New York, 2000).
192. O. Bokanowski, J. Math. Chem. **26**, 271 (1999).
193. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, in: *Condensed Matter Theories*, A.N. Proto and J.L. Aliaga (Eds.). (Plenum, New York, 1992), Vol. 7.
194. C.R. Jacob and M. Reiher, Int. J. Quantum Chem. **112**, 3661 (2012).
195. M. Podewitz, T. Weymuth, and M. Reiher, in: *Modeling of Molecular Properties* P. Comba (Ed.) (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).

196. A. Ghosh, *J. Biol. Inorg. Chem.* **11**, 671 (2006).
197. C.J. Cramer and D.G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 10757 (2009).
198. A. Ghosh and P.R. Taylor, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **7**, 113 (2003).
199. J.N. Harvey, *Struct. Bond.* **112**, 151 (2004).
200. C. Herrmann, L. Yu, and M. Reiher, *J. Comput. Chem.* **27**, 1223 (2006).
201. M. Swart, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 2057 (2008).
202. S. Ye and F. Neese, *Inorg. Chem.* **49**, 772 (2010).
203. R. Bartlett, I. Schweiger, and V. Lotrich, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **771**, 1 (2006).
204. P.-O. Löwdin, in: J. Maruani (Ed.) *Molecules in Physics, Chemistry, and Biology*, (Kluwer: Dordrecht, 1988), Vol. II.
205. P.-O. Löwdin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **230**, 1 (1991).
206. R.G. Woolley, B.T. Sutcliffe, and P.-O. Löwdin, in: E.J. Brändas, E.S. Kryachko (Eds.), *Fundamental World of Quantum Chemistry. A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin*, (Kluwer, Dordrecht, 2003), Vol. I.
207. E. Clementi, S.J. Chakravorty, G. Corongiu, J.R. Flores and V. Sonnad, in: *Modern Techniques in Computational Chemistry*, edited by E. Clementi (ESCOM, Leiden, 1991).
208. J.E. Mayer, *Phys. Rev.* **100**, 1579 (1955).
209. R.H. Tredgold, *Phys. Rev.* **105**, 1421 (1957).
210. C. Garrod and J.K. Percus, *J. Math. Phys.* **5**, 1756 (1964).
211. D. Van Neck and P.W. Ayers, *Phys. Rev. A* **75**, 032502 (2007).
212. E.S. Kryachko, *Int. J. Quantum Chem.* **103**, 818 (2005).
213. E.S. Kryachko, *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 1795 (2006).
214. L. Massa, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 291 (2002).
215. A.I. Panin, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 858 (2007).
216. W. Szczepaniak, M. Dulak, and T.A. Wesolowski, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 762 (2007).
217. K. D. Sen, E. Besalú, and R. Carbó-Dorca, *J. Math. Chem.* **25**, 253 (1999).
218. P.E. Lammert, arXiv:1402.1381 (2014).
219. M. Reed and B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics II* (Academic Press, New York, 1975).
220. H. Englisch and R. Englisch, *Physica A* **121**, 253 (1983).
221. R. Pino, O. Bokanowski, E.V. Ludeña, and R. López Boada, *Theor. Chem. Acc.* **118**, 557 (2007).
222. J.E. Harriman, *Phys. Rev. A* **27**, 632 (1983).
223. L.D. Site, arXiv:1311.5019 (2013).
224. M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
225. D.A. Mazziotti, *J. Chem. Phys.* **112**, 10125 (2000).
226. В.Б. Бобров, С.А. Триггер, *ЖЭТФ* **143**, 729 (2013).
227. W. Kutzelnigg, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **768**, 163 (2006).
228. S.F. Sousa, P.A. Fernandes, and M.J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10439 (2007).
229. A. Görling, *J. Chem. Phys.* **123**, 062203 (2005).
230. I. Grabowski, S. Hirata, S. Ivanov, and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **116**, 4415 (2002).
231. S. Ivanov, S. Hirata, I. Grabowski, and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **118**, 461 (2003).
232. A. Beste and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **120**, 8395 (2004).
233. R.J. Bartlett, I. Grabowski, S. Hirata, and S. Ivanov, *J. Chem. Phys.* **122**, 034104 (2005).
234. R.J. Bartlett, V.F. Lotrich, and I.V. Schweigert, *J. Chem. Phys.* **123**, 062205 (2005).
235. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *Acc. Chem. Res.* **41**, 157 (2008).
236. P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
237. S.J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980); <http://en.wikipedia.org/wiki/Local-density-approximation>).
238. R. Colle and O. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **79**, 1404 (1983), and references therein).
239. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986); Erratum: *Ibid.* **34**, 7406(E) (1986).
240. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
241. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
242. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
243. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 1053 (1988).
244. J.P. Perdew, in: P. Ziesche and H. Eschrig (Eds.) *Electronic Structure of Solids*, (Akademie, Berlin, 1991).
245. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
246. J. Baker, M. Muir, and J. Andzelm, *J. Chem. Phys.* **102**, 2063 (1995).
247. J. Baker, J. Andzelm, M. Muir, and P.R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 53 (1995).
248. J. Baker, M. Muir, J. Andzelm, and A. Scheiner, *Amer. Chem. Soc. Symp. Series* **24**, 342 (1996).
249. J.P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
250. For meta-GGA and Jacob's ladder, see: J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
251. E. Fabiano, L.A. Constantin, and F. Della Sala, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 673 (2013).
252. J.C. Snyder, M. Rupp, K. Hansen, K.-R. Mueller, and K. Burke, arXiv:1112.5441; *Phys. Rev. Lett.* (submitted).
253. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).
254. D.J. Tozer and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **108**, 2545 (1998).
255. T. Grabo and E.K.U. Gross, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 141 (1995).
256. S. Kümmel and L. Kronik, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 3 (2008).

257. J.D. Talman and W.F. Shadwick, Phys. Rev. A **14**, 36 (1976).
258. E.J. Baerends, Phys. Rev. Lett. **87**, 133004 (2001).
259. A. Görling, Phys. Rev. Lett. **83**, 5459 (1999).
260. A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. A **50**, 196 (1994).
261. A. Görling and M. Levy, Int. J. Quantum Chem. Symp. **29**, 93 (1995).
262. M. Levy, Phys. Rev. A **43**, 4637 (1991).
263. S. Hirata, S. Ivanov, I. Grabowski, R.J. Bartlett, K. Burke, and J.A. Talman, J. Chem. Phys. **115**, 1635 (2001).
264. R.G. Woolley, B.T. Sutcliffe, and P.-O. Löwdin, in: E.J. Brändas, E.S. Kryachko (Eds.), *Fundamental World of Quantum Chemistry. A Tribute to the Memory of Per-Olov Löwdin* (Kluwer, Dordrecht, 2003), Vol. I.
265. B. Sutcliffe, Int. J. Quantum Chem. **90**, 66 (2002).
266. E.S. Kryachko, Int. J. Quantum Chem. **108**, 1930 (2008).
267. R. Ahlrichs, in: M. Defranceschi and J. Delhalle (Eds.), *Numerical Determination of the Electronic Structure of Atoms, Diatomic and Polyatomic Molecules* (Kluwer, Dordrecht, 1989).
268. E.H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **46**, 457 (1981); E.H. Lieb, Phys. Rev. Lett. **47**, 69 (1981).
269. E. Clementi, S.J. Chakravorty, G. Corongiu, J.R. Flores, and V. Sonnad, in: *Modern Techniques in Computational Chemistry*, edited by E. Clementi (ESCOM, Leiden, 1991).
270. J.E. Mayer, Phys. Rev. **100**, 1579 (1955).
271. R.H. Tredgold, Phys. Rev. **105**, 1421 (1957).
272. C. Garrod and J.K. Percus, J. Math. Phys. **5**, 1756 (1964).
273. D. Van Neck and P.W. Ayers, Phys. Rev. A **75**, 032502 (2007).
274. D.A. Mazziotti, Chem. Rev. **112**, 244 (2012); D.A. Mazziotti (Ed.), *Reduced-Density-Matrix Mechanics: With Applications to Many-Electron Atoms and Molecules* (Wiley, Hoboken, NJ, 2007).
275. M. Nakata, M. Fukuda, and K. Fujisawa, Lecture Note Series, **9**, 1 (2012).
276. P.-O. Löwdin, Phys. Rev. **97**, 1474 (1955).
277. R. McWeeny, Rev. Mod. Phys. **32**, 335 (1960).
278. P.A.M. Dirac, Proc. R. Soc. A **123**, 714 (1929).
279. P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **26**, 376 (1930).
280. P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 240 (1931).
281. K. Husimi, Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. **22**, 264 (1940).
282. A.J. Coleman, Int. J. Quantum Chem. **11**, 907 (1977).
283. A.J. Coleman, Int. J. Quantum Chem. **13**, 67 (1978).
284. E.R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry* (Academic Press, London, 1976).
285. J. Cioslowski (Ed.), *Many-Electron Densities and Reduced Density Matrices* (Kluwer, New York, 2000).
286. A.J. Coleman and V.I. Yukalov, *Reduced Density Matrices: Coulson's Challenge* (Springer, New York, 2000).
287. L. Cohen and C. Frishberg, Phys. Rev. A **13**, 927 (1976).
288. H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **14**, 41 (1976).
289. D.R. Alcoba and C. Valdemoro, Phys. Rev. A **64**, 062105 (2001).
290. J.E. Harriman, Phys. Rev. A **19**, 1893 (1979).
291. W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett. **64**, 383 (1979).
292. C. Valdemoro, Phys. Rev. A **45**, 4462 (1992).
293. F. Colmenero, C. Valdemoro, Phys. Rev. A **47**, 979 (1993).
294. H. Nakatsuji and K. Yasuda, Phys. Rev. Lett. **76**, 1039 (1996).
295. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **57**, 4219 (1998).
296. D.A. Mazziotti, Chem. Phys. Lett. **289**, 419 (1998).
297. D.A. Mazziotti, Phys. Lett. **326**, 212 (2000).
298. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **60**, 3618 (1999).
299. W. Kutzelnigg and D. Mukherjee, Chem. Phys. Lett. **317**, 567 (2000).
300. M. Nooijen, M. Wladyslawski, and A. Hazra, J. Chem. Phys. **118**, 4832 (2003).
301. D.R. Alcoba and C. Valdemoro, Int. J. Quantum Chem. **109**, 3178 (2009).
302. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **81**, 062515 (2010).
303. L. Vandenbergue and S. Boyd, SIAM Rev. **38**, 49 (1996).
304. M.J. Todd, Acta Numer. **19**, 515 (2001).
305. E.A. Yildirim and M.J. Todd, Math. Program. Ser. A **90**, 229 (2001).
306. S. Boyd and L. Vandenbergue, *Convex Optimization* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
307. S. Pironio, M. Navascues, and A. Acio, SIAM J. Optim. **20**, 2157 (2010).
308. M. Nakata, H. Nakatsuji, M. Ehara, M. Fukuda, K. Nakata, and K. Fujisawa, J. Chem. Phys. **114**, 8282 (2001).
309. D. A. Mazziotti and R.M. Erdahl, Phys. Rev. A **63**, 042113 (2001).
310. S. Burer and R.D.C. Monteiro, Math. Program. **95**, 329 (2003).
311. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. Lett. **93**, 213001 (2004).
312. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **69**, 012507 (2004).
313. M. Fukuda, B.J. Braams, M. Nakata, M.L. Overton, J.K. Percus, M. Yamashita, and Z. Zhao, Math. Program. Ser. B **109**, 553 (2007).
314. M. Fukuda, M. Nakata, and M. Yamashita, Adv. Chem. Phys. **134**, 103 (2007).
315. M. Nakata, B.J. Braams, K. Fujisawa, M. Fukuda, J.K. Percus, M. Yamashita, and Z. Zhao, J. Chem. Phys. **128**, 164113 (2008).
316. M. Yamashita, K. Fujisawa, M. Fukuda, K. Nakata, and M. Nakata, ACM Trans. Math. Softw. **39**, 1 (2012).
317. T. Baumgratz and M.B. Plenio, New J. Phys. **14**, 023027 (2012).
318. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **65**, 062511 (2002).
319. D.A. Mazziotti, J. Chem. Phys. **116**, 1239 (2002).
320. G. Guidofalvi and D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **69**, 042511 (2004).
321. K. Yasuda, Phys. Rev. A **65**, 052121 (2002).
322. M. Nakata, M. Ehara, and H. Nakatsuji, *Density Matrix Variational Theory: Strength of Weinfeld-Wilson Inequalities* in: E.J. Brändas and E.S. Kryachko (Eds.), *Fundamental World of Quantum Chemistry* (Kluwer Academic Publishers, 2003), Vol. 1.

323. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **72**, 032510 (2005).
324. G. Guidofalvi and D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **74**, 012501 (2006).
325. D.R. Alcoba, C. Valdemoro, L.M. Tel, and E. Pérez-Romero, Phys. Rev. A **77**, 042508 (2008).
326. Z. Zhao, B.J. Braams, M. Fukuda, M.L. Overton, and J.K. Percus, J. Chem. Phys. **120**, 2095 (2004).
327. M. Nakata, B.J. Braams, K. Fujisawa, M. Fukuda, J.K. Percus, M. Yamashita, and Z. Zhao, J. Chem. Phys. **128**, 164113 (2008).
328. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. Lett. **108**, 263002 (2012).
329. D.A. Mazziotti, Phys. Rev. A **85**, 062507 (2012).
330. M. Levy and P. Ziesche, J. Chem. Phys. **115**, 9110 (2001).
331. F. Furche, Phys. Rev. A **70**, 022514 (2004).
332. A. Nagy, Phys. Rev. A **66**, 022505 (2002).
333. A. Nagy and C. Amovilli, J. Chem. Phys. **121**, 6640 (2004).
334. B. Hetényi, L. Brualla, and S. Fantoni, Phys. Rev. Lett. **93**, 170202 (2004).
335. J.K. Percus, J. Chem. Phys. **122**, 234103 (2005).
336. P.W. Ayers and M. Levy, J. Chem. Sci. **117**, 507 (2005).
337. A. Nagy, Int. J. Quantum Chem. **106**, 1043 (2006).
338. P.W. Ayers, S. Golden, and M. Levy, J. Chem. Phys. **124**, 054101 (2006).
339. M. Higuchi and K. Higuchi, Physica B **387**, 117 (2007).
340. M. Higuchi and K. Higuchi, Phys. Rev. A **75**, 042510 (2007).
341. M. Higuchi and K. Higuchi, Phys. Rev. B **78**, 125101 (2008).
342. B. Hetényi and A.W. Hauser, Phys. Rev. B **77**, 155110 (2008).
343. K. Higuchi and M. Higuchi, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 064206 (2009).
344. K. Higuchi and M. Higuchi, Phys. Rev. B **82**, 155135 (2010).
345. M. Higuchi and K. Higuchi, Phys. Rev. A **84**, 044502 (2011).
346. E.R. Davidson, Chem. Phys. Lett. **246**, 209 (1995).
347. S.Kh. Samvelyan, Int. J. Quantum Chem. **65**, 127 (1997).
348. M.-E. Pistol, Chem. Phys. Lett. **400**, 548 (2004).
349. P.W. Ayers and E.R. Davidson, Int. J. Quantum Chem. **106**, 1487 (2006).
350. P. Gori-Giorgi and A. Savin, Phil. Mag. **86**, 2643 (2006).
351. M.-E. Pistol, Chem. Phys. Lett. **417**, 521 (2006).
352. M.-E. Pistol, Chem. Phys. Lett. **422**, 363 (2006).
353. M.-E. Pistol, Chem. Phys. Lett. **431**, 216 (2006).
354. P.W. Ayers, Phys. Rev. A **74**, 042502 (2006).
355. P.W. Ayers and S. Liu, Phys. Rev. A **75**, (2006) 022514 (2006).
356. P.W. Ayers and E.R. Davidson, Adv. Chem. Phys. **134**, 443 (2007).
357. M.-E. Pistol, Chem. Phys. Lett. **449**, 208 (2007).
358. R.A. Donnelly and R.G. Parr, J. Chem. Phys. **69**, 4431 (1978).
359. R.A. Donnelly, J. Chem. Phys. **71**, 2874 (1979).
360. S.M. Valone, J. Chem. Phys. **73**, 1344 (1980).
361. V.B. Bobrov and S.A. Trigger, JETP **143**, 729 (2013).
362. T.T. Nguyen-Dang, E.V. Ludeña, and Y. Tal, J. Mol. Struct. (Theochem) **120**, 247 (1985).
363. E.V. Ludeña and A. Sierraalta, Phys. Rev. A **32**, 19 (1985).
364. E.V. Ludeña, in: R. Erdahl, V.H. Smith, jr. (Eds.) *Density Matrices and Density Functionals* (Reidel, Dordrecht, 1987).
365. M. Piris, in: *Reduced Density-Matrix Mechanics with Applications to Many-Electron Atoms and Molecules*, Adv. Chem. Phys. **134**, D.A. Mazziotti, Ed.; (Wiley, New York, 2007).
366. A.M.K. Müller, Phys. Lett. A **105**, 446 (1984).
367. S. Goedecker and C.J. Umrigar, Phys. Rev. Lett. **81**, 866 (1998).
368. G. Csanyi and T.A. Arias, Phys. Rev. B **61**, 7348 (2000).
369. E.J. Baerends, Phys. Rev. Lett. **87**, (2001) 133004.
370. M.A. Buijse and E.J. Baerends, Mol. Phys. **100**, 401 (2002).
371. O. Gritsenko, K. Pernal, and E.J. Baerends, J. Chem. Phys. **122**, 204102 (2005).
372. S. Sharma, J.K. Dowhurst, N.N. Lathiotakis, and E.K.U. Gross, Phys. Rev. B **78**, 201103 (2008).
373. N.N. Lathiotakis, N. Helbig, and E.K.U. Gross, Phys. Rev. B **75** 195120 (2007).
374. N.N. Lathiotakis and M.A.L. Marques, J. Chem. Phys. **128**, 184103 (2008).
375. N.N. Lathiotakis, N. Helbig, A. Zacarias, and E.K.U. Gross, J. Chem. Phys. **130**, 064109 (2009).
376. N.N. Lathiotakis, N.I. Guidopoulos, and N. Helbig, J. Chem. Phys. **132**, 084105 (2010).
377. R.L. Frank, E.H. Lieb, R. Seiringer, and H. Siedentrop, Phys. Rev. A **76**, 052517 (2007).
378. M. Piris, X. Lopez, F. Ruizpérez, J.M. Matxain, and J.M. Ugalde, J. Chem. Phys. **134**, 164102 (2011).
379. M. Piris, Int. J. Quantum Chem. **113**, 620 (2013).
380. M. Piris, Int. J. Quantum Chem. **106**, 1093 (2006).
381. M. Piris, Recent. Res. Devel. Quantum Chem. **4**, 1 (2004).
382. M. Piris, J.M. Matxain, X. Lopez, and J.M. Ugalde, J. Chem. Phys. **133**, 111101 (2010).
383. J.M. Matxain, M. Piris, J. Uranga, X. Lopez, G. Merino, and J.M. Ugalde, Chem. Phys. Chem. **13**, 2297 (2012).
384. K. Pernal, Comput. Theor. Chem. **1003**, 127 (2013).
385. L. Massa, Int. J. Quantum Chem. **90**, 291 (2002).
386. A.I. Panin, Int. J. Quantum Chem. **107**, 858 (2007).
387. W. Szczepaniak, M. Dulak, and T.A. Wesolowski, Int. J. Quantum Chem. **107**, 762 (2007).
388. K.D. Sen, E. Besalú, and R. Carbó-Dorca, J. Math. Chem. **25**, 253 (1999).
389. P.E. Lammert, arXiv:1402.1381 (2014).

390. M. Reed and B. Simon, *Methods of Modern Mathematical Physics II* (Academic Press, New York, 1975).
391. H. Englisch and R. Englisch, *Physica A* **121**, 253 (1983).
392. R. Pino, O. Bokanowski, E.V. Ludeña, and R. López Boada, *Theor. Chem. Acc.* **118**, 557 (2007).
393. J.E. Harriman, *Phys. Rev. A* **27**, 632 (1983).
394. T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **10**, 151 (1957).
395. W.A. Bingel, *Theor. Chim. Acta* **5**, 341 (1966).
396. A.E. Carlsson and N.W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **25**, 3474 (1982) and references therein.
397. E. Steiner, *J. Chem. Phys.* **39**, 2365 (1963).
398. A.J. Coleman, in: *The Force Concept in Chemistry*, edited by B.M. Deb (Van Nostrand, New York, 1981).
399. A.S. Bamzai and B.M. Deb, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 95 (1981); Erratum. **53**, 593(E) (1981).
400. V.H. Smith, jr., in: *Electron Distribution and the Chemical Bond*, edited by P. Coppens, M.B. Hall (Plenum, New York, 1982).
401. P.-O. Löwdin, *Int. J. Quantum Chem. S* **19**, 19 (1986).
402. P.-O. Löwdin, in: *Book of Abstracts, 213th ACS National Meeting, San-Francisco* (Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1997).
403. Á. Nagy, *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 681 (1998).
404. N. Moiseyev, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 469 (2000).
405. N.H. March, I.A. Howard, A. Holas, P. Senet, and V.E. Van Doren, *Phys. Rev. A* **63**, 012520 [1–5] (2000).
406. E.S. Kryachko, *Reply to Comment on "On the Original Proof by Reductio ad Absurdum of the Hohenberg-Kohn Theorem for Many-Electron Coulomb Systems"* [W. Szczepanik, M. Dulak, T.A. Wesolowski, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 762 (2007)]; arXiv: 061.0261, (2006).
407. R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* (Clarendon, Oxford, 1990).
408. C. Gatti, P. Fantucci, and G. Pacchioni, *Theor. Chim. Acta* **72**, 433 (1987).
409. W.L. Cao, C. Gatti, P.J. MacDougall, and R.F.W. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 380 (1987).
410. J. Cioslowski, *J. Phys. Chem.* **94**, 5496 (1990).
411. D. Cooper, *Nature* **346**, 796 (1990).
412. K.E. Edgecombe, R.O. Esquivel, V.H. Smith, jr., and F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **97**, 2593 (1992).
413. G.I. Bersuker, C. Peng, and J.E. Boggs, *J. Phys. Chem.* **97**, 9323 (1993).
414. R.O. Esquivel, J. Chen, M.J. Stott, R.P. Sagar, and V.H. Smith, Jr., *Phys. Rev. A* **47**, 936 (1993).
415. R.O. Esquivel, R.P. Sagar, V.H. Smith, Jr., J. Chen, and M.J. Stott, *Phys. Rev. A* **47**, 4735 (1993).
416. C.J. Mei, K.E. Edgecombe, V.H. Smith, Jr., and A. Heilingbrunner, *Int. J. Quantum. Chem.* **48**, 287 (1993).
417. V. Luaña, P. Mon-Sánchez, A. Costales, M.A. Blanco, and A.M. Pendás, *J. Chem. Phys.* **119**, 6341 (2003).
418. O.A. Zhikol, A.F. Oshkalo, O.V. Shishkin, and O.V. Prezhdo, *Chem. Phys.* **288**, 159 (2003) and references therein.
419. M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
420. A. Görling and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. A* **51**, 4501 (1995).
421. L.D. Site, arXiv: Preprint 1311-5019 (2013).
422. D.A. Mazziotti, *J. Chem. Phys.* **112**, 10125 (2000).
423. S.F. Sousa, P.A. Fernandes, and M.J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10439 (2007).
424. J. Katriel, S. Roy, and M. Springborg, *J. Chem. Phys.* **124**, 234111 (2006).
425. I. Grabowski, S. Hirata, S. Ivanov, and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **116**, 4415 (2002).
426. S. Ivanov, S. Hirata, I. Grabowski, and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **118**, 461 (2003).
427. A. Beste and R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **120**, 8395 (2004).
428. R.J. Bartlett, I. Grabowski, S. Hirata, and S. Ivanov, *J. Chem. Phys.* **122**, 034104 (2005).
429. R.J. Bartlett, V.F. Lotrich, and I.V. Schweigert, *J. Chem. Phys.* **123**, 062205 (2005).
430. S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980); http://en.wikipedia.org/wiki/Local-density_approximation.
431. R. Colle and O. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **79**, 1404 (1983), and references therein.
432. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986); Erratum. *Ibid.* **34**, 7406(E) (1986).
433. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **104**, 1040 (1996).
434. C. Lee, W. Yang, and R. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
435. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
436. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 1053 (1988).
437. J.P. Perdew, in: P. Ziesche and H. Eschrig (Eds.) *Electronic Structure of Solids* (Akademie, Berlin, 1991).
438. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
439. J. Baker, M. Muir, and J. Andzelm, *J. Chem. Phys.* **102**, 2063 (1995).
440. J. Baker, J. Andzelm, M. Muir, and P.R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 53 (1995).
441. J. Baker, M. Muir, J. Andzelm, and A. Scheiner, in: *Chemical Applications of Density-Functional Theory* (Amer. Chem. Soc. Symp. Series, Washington, 1996), Ch. 24.
442. J.P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
443. For meta-GGA and Jacob's ladder see: J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, and G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
444. For the extended study of PBE hybrids see: E. Fabiano, L.A. Constantin, and F. Della Sala, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 673 (2013).
445. J.C. Snyder, M. Rupp, K. Hansen, K.-R. Mueller, and K. Burke, arXiv:1112.5441; *Phys. Rev. Lett.* (submitted).
446. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).
447. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).

448. D.J. Tozer and N.C. Handy, *J. Chem. Phys.* **108**, 2545 (1998).
449. T. Grabo and E.K.U. Gross, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 141 (1995).
450. S. Kümmel and L. Kronik, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 3 (2008).
451. J.D. Talman and W.F. Shadwick, *Phys. Rev. A* **14**, 36 (1976).
452. E.J. Baerends, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 133004 (2001).
453. A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5459 (1999).
454. A. Görling and M. Levy, *Phys. Rev. A* **50**, 196 (1994).
455. A. Görling and M. Levy, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **29**, 93 (1995).
456. M. Levy, *Phys. Rev. A* **43**, 4637 (1991).
457. S. Hirata, S. Ivanov, I. Grabowski, R.J. Bartlett, K. Burke, and J.A. Talman, *J. Chem. Phys.* **115**, 1635 (2001).
458. H. Englisch and R. Englisch, *Phys. stat. sol. (b)* **123**, 711 (1984).
459. J. Paldus, in: S. Wilson, P.F. Bernath, and R. McWeeny (Eds.) *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry, vol. 2, Elements of Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 2003).
460. И.М. Глазман, Ю.И. Любич, *Конечномерный линейный анализ* (Наука, Москва, 1969), гл. VI.
461. S. Lang, *Differential and Riemannian Manifolds* (Springer, Berlin, 1995).
462. J.P. Perdew and M. Levy, *Phys. Rev. B* **31**, 6264 (1985).
463. H. Englisch, H. Fiesler, and A. Haufe, *Phys. Rev. A* **37**, 4570 (1988).
464. Y.A. Zhang and Y.A. Wang, *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 3199 (2009).
465. R.K. Nesbet, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 262 (2002).
466. R.K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **65**, 010502(R) (2001).
467. R.K. Nesbet and R. Colle, *Phys. Rev. A* **61**, 012503 (1999).
468. R.K. Nesbet, *Adv. Quantum Chem.* **43**, 1 (2003).
469. I. Lindgren and S. Salomonson, *Adv. Quantum Chem.* **43**, 95 (2003).
470. I. Lindgren and S. Salomonson, *Phys. Rev. A* **67**, 056501 (2003); I. Lindgren and S. Salomonson, arXiv:0402029 (2004).
471. R.K. Nesbet, *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 937 (2004).
472. V.V. Karasiev and E.V. Ludeña, in: M. Belkacem and P.M. Dinh (Eds.) *Condensed Matter Theories* (Nova Science, New York, 2005), Vol. 19.
473. J.C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
474. O.V. Gritsenko and E.J. Baerends, *Phys. Rev. A* **64**, 042506 (2001).
475. C.E. Campbell, E. Krotscheck, and T. Pang, *Phys. Rep.* **223**, 1 (1992).
476. R.K. Nesbet, *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 114 (2004).
477. A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, and J.A. Majewski, *Phys. Rev. B* **53**, 3764 (1996).
478. A. Görling and M. Levy, *J. Chem. Phys.* **106**, 2675 (1997).
479. I. Lindgren and S. Salomonson, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 294 (2002).
480. R.K. Nesbet, *Phys. Rev. A* **58**, R12 (1998).
481. T. Gal, *Phys. Rev. A* **62**, 044501 (2000).
482. A. Holas and N.H. March, *Phys. Rev. A* **64**, 016501 (2001).
483. R.K. Nesbet, *Adv. Quantum Chem.* **43**, 1 (2003).
484. I. Lindgren and S. Salomonson, *Phys. Rev. A* **70**, 032509 (2004).
485. *Density functional methods in physics* NATO ASI Series. Series B: Physics. V. 123. Edited by R.M. Dreizler, J. da Providencia (Plenum Press, New York, 1985).
486. A.H. McDonald and S.H. Vosko, *J. Phys. C* **12**, 2977 (1979).
487. M.V. Ramana and A.K. Rajagopal, *J. Phys. C* **14**, 4291 (1981).
488. D.D. Koelling and B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
489. H. Gollische and L. Fritsche, *Phys. Stat. Sol. (b)* **86**, 145 (1978).
490. T. Takeda, *Z. Physik* **B32**, 43 (1978).
491. A.K. Rajagopal, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **11**, L943 (1978).
492. M.V. Ramana and A.K. Rajagopal, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **12**, L845 (1979).
493. M.V. Ramana and A.K. Rajagopal, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **14**, 4291 (1981).
494. A.H. MacDonald, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **16**, 3869 (1983).
495. H.P. Eschrig, G. Seifert, and P. Ziesche, *Solid State Commun.* **56**, 777 (1985).
496. *Теория неоднородного электронного газа*, под ред. С. Лундквиста, Н. Марча (Мир, Москва, 1987).
497. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
498. Д. Пайнс, Ф. Нозьер, *Теория квантовых жидкостей* (Мир, Москва, 1967).
499. J. Harris and R.O. Jones, *J. Phys. F* **4**, 1170 (1974).
500. U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
501. O. Gunnarsson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev.* **B13**, 4274 (1976).
502. L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
503. A.K. Rajagopal and J. Callaway, *Phys. Rev.* **B7**, 1912 (1973).
504. S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
505. D.M. Ceperly and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
506. G.S. Painter, *Phys. Rev. B* **24**, 4264 (1981).
507. О.В. Фарберович, С.В. Власов, Г.П. Нижникова, *Программа самосогласованного релятивистского расчета атомных и ионных структур в приближении локальной спиновой плотности. 1. Численные методы и описание программы* (Деп. ВИНТИ, Воронеж, 1983).

508. И.А. Ахизер, С.В. Пелетминский, ЖЭТФ **38**, 1829 (1960).
509. Е.Ю. Ремета, В.И. Келемен, Допов. Нац. Акад. Наук України, № 11, 84 (2011).
510. J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B. **23**, 5048 (1981).
511. K. Cho, Prog. Theoret. Phys. Suppl. No.106, 225 (1991).
512. E. Lorin, S. Chelkowski, and A. Bandrauk, Comput. Phys. Commun. **177**, 908 (2007).
513. E. Lorin, S. Chelkowski, and A.D. Bandrauk, *8-th World Congress on Computational Mechanics. 5th European Congress Comput. Methods Applied Sciences Engineer* (Venice, Italy, 2008).
514. T. Iwasa and K. Nobusada, Phys. Rev. A **82**, 043411 (2010).
515. E. Runge and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
516. E.K.U. Gross and R.M. Driezler, in: *Density Functional Methods in Physics*, edited by R.M. Driezler, J. da Providencia, NATO ASI Series B (Plenum Press, New York, 1985), Vol. 123.
517. E.K.U. Gross, C.A. Ulrich, and U.J. Gossmann, in: *Density Functional Theory*, edited by E.K.U. Gross, R.M. Driezler (Plenum Press, New York, 1995).
518. E.K.U. Gross, J.F. Dobson, and M. Petersilka, in: *Density Functional Theory*, edited by R.F. Nalewajski, Topics in Current Chemistry (Springer, Berlin, 1996), Vol. 181.
519. S. Botti, A. Schindlmayr, R. Del Sole, and L. Reining, Rep. Prog. Phys. **70**, 357 (2007).
520. M.A.L. Marques and E.K.U. Gross, Ann. Rev. Phys. Chem. **55**, 427 (2004).
521. M.A.L. Marques and E.K.U. Gross, Lecture Notes in Physics **620**, 144 (2003).
522. F. Bloch, Z. Physik **81**, 303 (1933).
523. П. Гамбош, *Статистическая теория атома и ее применения* (Иностранная литература, Москва, 1951).
524. H. Jensen, Z. Physik **106**, 620 (1937).
525. V. Peackert, J. Phys. C **11**, 4945 (1978).
526. A. Zangwill and P. Soven, Phys. Rev. A **21**, 1561 (1980).
527. L.J. Bartolotti, Phys. Rev. A **24**, 1661 (1981).
528. L.J. Bartolotti, Phys. Rev. A **26**, 2243 (1982).
529. L.J. Bartolotti, J. Chem. Phys. **80**, 5687 (1984).
530. L.J. Bartolotti, Phys. Rev. A **36**, 4492 (1987).
531. B.M. Deb and S.K. Ghosh, J. Chem. Phys. **77**, 342 (1982).
532. S.K. Ghosh and B.M. Deb, Chem. Phys. **71**, 295 (1982).
533. S.K. Ghosh and B.M. Deb, Theoret. Chim. Acta **62**, 209 (1983).
534. S.K. Ghosh and B.M. Deb, J. Mol. Struct. **103**, 163 (1983).
535. J. Schirmer and A. Drew, Phys. Rev. A **75**, 022513 (2007).
536. N.T. Maitra, R. Burke, and R. van Leeuwen, ArXiv:0710.0018v2 [cond-mat.other].
537. M.A.L. Marques, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, C.A. Ullrich, and E.K.U. Gross, *Time-dependent density-functional theory* (Springer, Berlin, 2006).
538. R. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett. **80**, 1280 (1998).
539. R. van Leeuwen, Int. J. Mod. Phys. B **15**, 1969 (2001).
540. N.T. Maitra, K. Burke, H. Appel, E.K.U. Gross, and R. van Leeuwen, in: *Reviews in Modern Quantum Chemistry: A celebration of the contributions of R. Parr*, edited by K.D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002).
541. M. Petersilka, U.J. Gossmann, and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **76**, 1212 (1996).
542. C.A. Ullrich, U.J. Gossmann, and E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. **74**, 872 (1995).
543. J.B. Kriger, Y. Li, and G.J. Iafrate, Phys. Lett. A **146**, 256 (1990).
544. J.B. Kriger, Y. Li, and G.J. Iafrate, Phys. Lett. A **148**, 470 (1990).
545. Y. Li, J.B. Kriger, M.R. Norman, and G.J. Iafrate, Phys. Rev. B **44**, 10437 (1991).
546. J.B. Kriger, Y. Li, and G.J. Iafrate, Int. J. Quantum Chem. **41**, 489 (1992).
547. J.B. Kriger, Y. Li, and G.J. Iafrate, Phys. Rev. A **45**, 101 (1992).
548. J.B. Kriger, Y. Li, and G.J. Iafrate, Phys. Rev. A **46**, 5453 (1992).
549. J.B. Kriger, Y. Li, and G.J. Iafrate, Chem. Phys. Lett. **181**, 38 (1992).
550. Y. Li, J.B. Kriger, and G.J. Iafrate, Phys. Rev. A **47**, 165 (1993).
551. J.B. Kriger, Y. Li, and G.J. Iafrate, in: *Density Functional Theory*, edited by E.K.U. Gross, R.M. Driezler (Plenum Press, New York, 1995).
552. Д.Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая механика* (Наука, Москва, 1971).
553. Ф. Платцман, П. Вольф, *Волны и взаимодействия в плазме твердого тела* (Москва, Мир, 1975).
554. М.М. Герман, В.Я. Купершмидт, Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, *Оптические свойства атомов и ионов в нестационарной теории функционала плотности* (Деп. ВИНТИ, Воронеж, 1988).
555. А.Б. Мигдал, *Теория конечных ферми систем и свойства атомных ядер* (Наука, Москва, 1983).
556. М.Я. Амуся и Н.А. Черепков, in: *Case studies in atomic physics 5*, edited by E. W. McDaniel, M. R. McDowell (North-Holland, Amsterdam, 1975).
557. М.Я. Амуся, *Атомный фотоэффект* (Наука, Москва, 1987).
558. L.I. Shiff, Phys. Rev. **132**, 2194 (1963).
559. H.P. Kelly, in: *Advances in Chemical Physics: Correlation Effects in Atoms and Molecules* (Wiley, New York, 1969), vol. 14, p. 129.
560. A. Dalgarno, Advances in Physics. A Quarterly Supplement. **11**, 281 (1962).
561. Е.Ю. Ремета, *18-th Intern. Conf. Phys. Electron. Atom. Collis.: Book of Abstr.* (Aarhus, Denmark, 1993).
562. S. Fias, Z. Boisdenghien, F. De Proft, and P. Geerlings, J. Chem. Phys. **141**, 184107 (2014).
563. Е.Ю. Ремета, *18-th Intern. Conf. Phys. Electron. Atom. Collis.: Book of Abstr.* (Aarhus, Denmark, 1993).
564. G.D. Mahan and K.R. Subbaswamy, *Local density theory of polarizability* (Plenum, New York, 1990).

565. E.K.U. Gross and W. Kohn, Phys. Rev. Lett. **55**, 2850 (1985).
566. X. Chu and S.I. Chu, *22-nd Intern. Conf. Phys. Electron. Atom. Collis.: Book of Abstr.* (Santa Fe, USA, 2001).
567. X.M. Tong and S.I. Chu, Phys. Rev. A **55**, 3406 (1997).
568. C.Y. Ren and C.S. Hsue, Chinese Journ. Phys. **42**, 162 (2004).
569. X.M. Tong and S.I. Chu, Phys. Rev. A **64**, 013417 (2001).
570. J.J. Carrera, S.I. Chu, and X.M. Tong, Phys. Rev. A **71**, 063813 (2005).
571. F.P. Larkins, J. Phys. B **9**, 47 (1976).
572. F.H. Read, J. Phys. B **10**, 449 (1977).
573. E. Remeta and A. Borovik, in: *Наукові праці ІЕФ* (Ужгород, 1996).
574. E.Yu. Remeta, *20-th Intern. Conf. Phys. Electron Atom Collis.: Book of Abstr.* (Vienna, Austria, 1997).
575. A.S. Kornev and B.A. Zon, J. Phys. B **36**, 4027 (2003).
576. S.H. Patil, Atomic Data and Nuclear Data Tables **71**, 41 (1999).
577. А. Завілопуло, Є. Ремета, О. Снігурський, О. Шпенник, *Метастабільні атоми і молекули* (Євросвіт, Львів, 2001).
578. А.Н. Завілопуло, А.А. Митюрева, Е.Ю. Ремета, А.В. Снегурский, О.Б. Шпенник, *Образование метастабильных атомов и молекул в столкновениях с электронами* (Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, Санкт-Петербург, 2006).
579. S.I. Buckmann and C.W. Clark, Rev. Mod. Phys. **66**, 539 (1994).
580. A.V. Snegursky, E.Yu. Remeta, A.N. Zvilopulo, and O.V. Shpenik, J. Phys. B **27**, 1589 (1994).
581. E.Yu. Remeta, A.V. Snegursky, and A.N. Zvilopulo, J. Phys. B **28**, 4659 (1995).
582. Е.Ю. Ремета, А.В. Снегурский, А.Н. Завілопуло, *Опт. и спектр.* **81**, 17 (1996).
583. E.Yu. Remeta, A.V. Snegursky, and A.N. Zvilopulo, *XVI ICPEAC, Abstracts of Papers* (New York, 1989).
584. A.V. Snegursky, E.Yu. Remeta, and A.N. Zvilopulo, *5th ECAMP* (Edinburgh, UK, 1995).
585. E.Yu. Remeta, *XIX ICPEAC, Abstracts of Papers*, Vol. 1 (Whistler, British Columbia, Canada, 1995).
586. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, *Параметры атомов и атомных ионов. Справочник* (Энергоатомиздат, Москва, 1986).
587. H.W. Dassen, R. Gomez, and J.W. McConkey, J. Phys. B **16**, 1481 (1983).
588. S.K. Srivastava and S. Trajmar, J. Phys. B **11**, 3433 (1978).
589. A. Delage, D. Roy, and J.D. Carette, J. Phys. B **10**, 1487 (1977).
590. G.G. Bogachev and E.Yu. Remeta, *28-th European Group Atom Spectr.: Book of Abstr.* (Graz, Austria, 1996).
591. G.G. Bogachev and E.Yu. Remeta, *Optics and Spectrosc.* **86**, 647 (1999).
592. Г.Г. Богачёв, Є.Ю. Ремета, УФЖ **55**, 665 (2010).
593. Г.Г. Богачев, Е.Ю. Ремета, *Опт. Спектр.* **113**, 642 (2012).
594. Г.Г. Богачёв, Є.Ю. Ремета, УФЖ **53**, 126 (2008).
595. A.A. Bogovik, H.L. Rojas, G.C. King, and E.Yu. Remeta, J. Phys. B **32**, 4225 (1999).
596. Г.П. Нижникова, С.В. Власов, Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, *Опт. спектр.* **62**, 1181 (1987).
597. В.И. Лендъел, В.Т. Навроцкий, Е.П. Сабад, *Теория резонансных явлений в электрон-атомных столкновениях* (Киев, Наукова думка, 1983).
598. С.В. Власов, О.В. Фарберович, Б.А. Зон, Е.Ю. Ремета, М.М. Герман, Г.П. Нижникова, В.С. Ростовцев, *Изв. АН СССР* **50**, 1336 (1986).
599. Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, В.С. Ростовцев, С.В. Власов, *Опт. спектр.* **63**, 1380 (1987).
600. Г. Месси, *Отрицательные ионы* (Мир, Москва, 1979).
601. Б.М. Смирнов, *Отрицательные ионы* (Атомиздат, Москва, 1978).
602. С.В. Власов, Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, В.С. Ростовцев, *3-й науч. семинар по автоион. явлениям в атомах* Тез. Докл. (Москва, 10-12 декабря 1986).
603. О.В. Фарберович, В.С. Ростовцев, С.В. Власов, Е.Ю. Ремета, *Опт. спектр.* **62**, 1179 (1987).
604. J.P. Perdew, J.H. Rose, and H.V. Shore, J. Phys. B **14**, L233 (1981).
605. С.М. Казаков, В.И. Лендъел, Э.А. Масалович, Е.П. Сабад, О.В. Христофоров, И.И. Черленяк, УФЖ **30**, 502 (1985).
606. В.И. Лендъел, Е.П. Сабад, И.И. Черленяк, В сб. *Элементарные процессы при атомных столкновениях* (Чебоксары, 1984).
607. О.И. Зацаринный, В.И. Лендъел, Е.П. Сабад, И.И. Черленяк, В сб. *Спектроскопия автоионизационных состояний атомов и ионов* (Москва, 1985).
608. О.В. Фарберович, В.С. Ростовцев, С.В. Власов, Е.Ю. Ремета, *Опт. спектр.* **62**, 1179 (1987).
609. В.А. Любимов, Е.Г. Новиков, В.С. Нозик, Е.Ф. Третьяков, В.С. Козик, Н.Ф. Мясоедов, ЖЭТФ **81**, 1158 (1981).
610. И.Ю. Кривский, А.И. Лендел, С.Ю. Медведев, Препринт КИЯИ-82-3 (Киев, 1982).
611. Ф. Боум, П. Фогель, *Физика массивных нейтрино* (Москва, Мир, 1990).
612. G. Gelmini and E. Roulet, *Rep. Prog. Phys.* **58**, 1207 (1995).
613. С.Ю. Медведев, Е.Ю. Ремета, ЯФ **57**, 642 (1994).
614. Л.А. Бандурина, И.Ю. Кривский, А.И. Лендел, С.Ю. Медведев, ЯФ **39**, 296 (1984).
615. Л.А. Бандурина, А.И. Лендел, С.Ю. Медведев, ЯФ **45**, 642 (1987).
616. Л.А. Бандурина, А.И. Лендел, С.Ю. Медведев, *Изв. АН СССР* **52**, 1001 (1987).
617. П.П. Ганич, В.И. Ломоносов, В.А. Пилипченко, Е.Ю. Ремета, Препринт КИЯИ-89-35 (Киев, 1989).
618. Е.Ю. Ремета, П.П. Ганич, в: *Вопросы точности в ядерной спектроскопии* (Зинатне, Вильнюс, 1992).
619. П.П. Ганич, Е.Ю. Ремета, И.В. Химич, О.В. Фарберович, Препринт КИЯИ 91-37 (Киев, 1991).

620. П.П. Ганич, Е.Ю. Ремета, И.В. Химич, *41-е совещ. по ядер. спектр. и структ. атом. ядра* Сб. тезисов. (Минск, 1991).
621. П.П. Ганич, Е.Ю. Ремета, Известия РАН. Сер. физ. **57**, 190 (1993).
622. Е.Ю. Ремета, П.П. Ганич, Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 137 (1994).
623. П.П. Ганич, Е.Ю. Ремета, *Тез. докл. 41 Межд. совещ. Ядер. спектроскопия и структура атомного ядра* (Минск, 1991; Санкт-Петербург, 1991).
624. Е.Ю. Ремета, П.П. Ганич, *Тез. докл. 42 Межд. совещ. Ядер. спектроскопия и структура атомного ядра* (Алма-Ата, 1992; Санкт-Петербург, 1992).
625. Е.Ю. Ремета, П.П. Ганич, *Тез. докл. 43 Межд. совещ. Ядерная спектроскопия и структура атомного ядра* (Дубна, Санкт-Петербург, 1993).
626. К.В. Макарюнас, Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 2290 (1986).
627. К.В. Макарюнас, Литов. физ. сбор. **18**, 781 (1978).
628. Б.С. Джелепов, Л.Н. Зырянова, Ю.П. Суслов *Бета-процессы* (Наука, Ленинград, 1972).
629. О.Ф. Немец, Ю.В. Гофман *Справочник по ядерной физике* (Наукова думка, Киев, 1975).
630. К.В. Макарюнас, Г.И. Душкесас, Литов. физ. сбор. **24**, 28 (1984).
631. H.C. Hamers, A. Marseille, and Th.J. de Boer, *Physica* **23**, 1056 (1957).
632. J.N. Bahcal, *Phys. Rev.* **129**, 2683 (1963).
633. E. Vatai, *Nucl. Phys. A* **212**, 413 (1973).
634. R.-D. von Dinclage, H.J. Nau, and H.L. Ravn, *Nucl. Phys. A* **445**, 113 (1985).
635. F.X. Hartmann and R.A. Naumann, *Phys. Rev. C* **31**, 1594 (1985).
636. Г.П. Борозенец, И.Н. Вишневикий, В.А. Желтоножский, в: *Вопросы точности в ядерной спектроскопии* (Зинатне, Вильнюс, 1986).
637. В.В. Булгаков, В.И. Гаврилюк, А.П. Лашко и др., Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 2107 (1985).
638. В.В. Булгаков, В.И. Гаврилюк, В.И. Киришук и др., Изв. АН СССР. Сер. физ. **50**, 1944 (1986).
639. В.В. Булгаков, В.И. Киришук, В.Т. Купряшкин и др., Изв. АН СССР. Сер. физ. **53**, 2120 (1989).
640. A. Kovalik, V. Vrabec, J. Novak, O. Dragoun *et al.*, *J. Elec. Spectr. Rel. Phenom.* **50**, 89 (1990).
641. F.P. Larkins, *Atom. Data Nucl. Data Tables* **20**, 311 (1977).
642. К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман, Р. Нордберг, К. Хамрин, Я. Хедман, Г. Йоханссон, Т. Бергмарк, С. Карлссон, И. Линдгрэн, Б. Линдберг, *Электронная спектроскопия* (Москва, Мир, 1971).
643. *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*, под ред. Д. Бриггса, М. Сиха (Москва, Мир, 1987).
644. Е.Ю. Ремета, А.И. Лендел, Изв. РАН. Сер. физ. **58**, 143 (1994).
645. Л.А. Бандурина, О.И. Запаринный, А.И. Лендел, Е.Ю. Ремета, *Тез. докл. 43 Межд. совещ. Ядерная спектроскопия и структура атомного ядра* (Дубна, Санкт-Петербург, 1993).
646. Е.Ю. Ремета, А.И. Лендел, *Тез. докл. 43 Межд. совещ. Ядерная спектроскопия и структура атомного ядра* (Дубна, Санкт-Петербург, 1993).
647. E.Yu. Remeta and A.I. Lengyel, *XVIII ICPEAC, Abstracts of papers* (Aarhus, Denmark, 1993), Vol. 1.
648. A.I. Lengyel and E.Yu. Remeta, *17-th Intern. Conf. on X-ray and Inner-shell processes* (Hamburg, Germany, 1996).
649. E.Yu. Remeta and A.I. Lengyel, *17th Intern. Conf. on X-ray and Inner-shell processes* (Hamburg, Germany, 1996).
650. O.I. Zatsarinny, E.Yu. Remeta, and A.I. Lengyel, *17th Intern. Conf. on X-ray and Inner-shell processes* (Hamburg, Germany, 1996).
651. C. Froese Fisher, *The Hartree-Fock method for atoms. A numerical approach* (Wiley-Interscience, New York, 1977).
652. H. Kawakami, K. Nisimura, T. Ohshima *et al.*, *Phys. Lett. A* **121**, 414 (1987).
653. В.В. Булгаков, В.Т. Купряшкин, А.П. Лашко и др., Изв. АН СССР. Сер. физ. **53**, 35 (1989).
654. В.В. Булгаков, А.Б. Казновецкий, В.И. Киришук и др., Изв. АН СССР. Сер. физ. **54**, 2154 (1990).
655. F.P. Larkins, *J. Phys. C* **10**, 2461 (1977).
656. F.P. Larkins, *J. Phys. C* **10**, 2453 (1977).
657. M. Levy and J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* **32**, 2010 (1985).
658. J.P. Desclaux, *Atom Data and Nucl. Data Tables* **12**, 311 (1973).
659. C. Barter, R.G. Meisenheimer, and D.P. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **64**, 1312 (1960).
660. M.W. Cole and F. Toigo, *Phys. Rev. B* **31**, 727 (1985).
661. D.R. Beck, *Int. J. Quant. Chem. Suppl.* **16**, 345 (1982).
662. И.И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров* (Физматгиз, Москва, 1963).
663. D.C. Langreth and M.J. Mehl, *Phys. Rev. B* **28**, 1809 (1983).
664. Г. Бере, Э. Солпитер, *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами* (Физматгиз, Москва, 1960).
665. В.М. Галицкий, Б.М. Карнаков, В.И. Коган, *Задачи по квантовой механике* (Наука, Москва, 1981).
666. Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, *10-я Всес. конф. по физике электрон-атомных столкновений. Тезисы докладов. Ч. 2.* (Ужгород, 1988).
667. E.Yu. Remeta and O.V. Farberovich, *17th Intern. Conf. Phys. Electron. Atom. Collis.: Book of Abstr.* (New York, 1989).
668. Н. Мотт, Г. Месси, *Теория атомных столкновений* (Мир, Москва, 1969).
669. T.G. Strand and R.A. Bonham, *J. Chem. Phys.* **40**, 1686 (1964).
670. F. Salvat, J.D. Martinez, R. Mayol, and J. Parellada, *Phys. Rev. A* **36**, 467 (1987).

671. С.В. Власов, Б.А. Зон, И.Ю. Кривский, Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, В сб. *Теория возмущ. в атом. расчетах* (Москва, 1985).
672. М.М. Герман, Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, *20 съезд по спектроскопии* (Киев, 1988), Ч. 1.
673. М.М. Герман, Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, *20 съезд по спектроскопии* (Киев, 1988), Ч. 1.
674. М.М. Герман, Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, *10 ВКЭАС. Тез. докл.* (Ужгород, 1988). Ч. 2.
675. М.М. Герман, Е.Ю. Ремета, О.В. Фарберович, *10 ВКЭАС. Тез. докл.* (Ужгород, 1988). Ч. 2.
676. М.М. German, E.Yu. Remeta, and O.V. Farberovich, *16 ICPEAC* (New York, 1989).
677. G.E. Glotov, E.Yu. Remeta, and O.V. Farberovich, *4-th Europ. Conf. Atom. Molec. Physics: Book of Abstr.* (Riga, Latvia, 1992).
678. Г.Е. Глотов, М.М. Герман, О.В. Фарберович, Е.Ю. Ремета, *Опт. спектр.* **68**, в. 3, 493 (1990).
679. М.М. German, E.Yu. Remeta, and O.V. Farberovich, *16 ICPEAC* (New York, 1989).
680. E.Yu. Remeta, *4-th Europ. Conf. Atom. Molec. Physics: Book of Abstr.* (Riga, Latvia, 1992).
681. E.Yu. Remeta and O.V. Farberovich, *18th ICPEAC.: Book of Abstr.* (Aarhus, Denmark, 1993).
682. V. Lengyel, O. Zatsarinny, and E. Remeta, *Electron scattering on complex atoms (ions)*, *Horizons in World Physics*, **234** (Nova Science, Huntington, New York, 2000).
683. М.Я. Амусья, Н.А. Черепков, С.Г. Шапиро, *ЖЭТФ* **63**, в. 3(9), 889 (1972).
684. P. Shorer and K.T. Taylor, *J. Phys. B* **14**, No. 21, 4007 (1981).
685. Л.П. Рапопорт, Б.А. Зон, Н.Л. Манаков, *Теория многофотонных процессов в атомах* (Москва, Атомиздат, 1978).
686. G.V. Marr and J.B. West, *Atom Data and Nucl. Data Tables* **18**, 497 (1976).
687. W.R. Johnson and K.T. Cheng, *Phys. Rev. A* **20**, 978 (1979).
688. J.A.R. Samson, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **2**, 177 (1966).
689. F.A. Pargia, W.R. Johnson, and V. Radojevic, *Phys. Rev. A* **29**, 3173 (1984).
690. K.H. Tang and C.E. Brion, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **13**, 77 (1978).
691. M.Y. Agam, F. Wuilleumier, S. Krummacher, N. Sandner, V. Schmidt, and W. Mehlhorn, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* **15**, 211 (1979).
692. М.Я. Амусья, В.К. Иванов, *УФН* **152**, 185 (1987).
693. J.M. Preces, C.E. Burkhardt, W.P. Garver, and J.J. Leventhal, *Phys. Rev. A* **29**, 985 (1984).
694. G. Bates and P.L. Altick, *J. Phys. B* **6**, 653 (1973).
695. Z. Altum, S.L. Carter, and H.P. Kelly, *Phys. Rev. A* **27**, 1943 (1983).
696. A. Zangwill and P. Soven, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 204 (1980).
697. M.H. Hecht and L. Lindau, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 821 (1981).
698. М.Я. Амусья, В.К. Иванов, С.А. Шейнерман, С.И. Шефтель, *ЖЭТФ* **78**, 910 (1980).
699. A.W. Fliflet, R.L. Chase, and H.P. Kelly, *J. Phys. B* **7**, L443 (1974).
700. J.P. Conrgrade and M.W.D. Mansfield, *Proc. Roy. Soc. London. A* **341**, 267 (1974).
701. P. Rabe, K. Radler, and H.-W. Wolff, *4 Intern. Conf. Vacuum Ultrav. Radiat. Phys. Proc.* (Hamburg, 1974).
702. A. Svensson, M.O. Krause, T.A. Carlson, V. Radojevic, and W.R. Johnson, *Phys. Rev. A* **33**, 1024 (1986).
703. D.H. Tracy, *Proc. Roy. Soc. London. A* **357**, 485 (1977).
704. М.Г. Козлов, *Спектры поглощения паров металлов в вакуумном ультрафиолете* (Наука, Москва, 1981).
705. И.С. Алексахин, А.А. Боровик, В.В. Вакула, М.Л. Вольдман, *ЖТФ* **50**, 218 (1980).
706. R.A. Rosenberg, S.-T. Lee, and D.A. Shirley, *Phys. Rev. A* **21**, 132 (1980).
707. С.М. Казаков, О.В. Христофоров, *ЖЭТФ* **84**, 502 (1983).
708. С.М. Казаков, О.В. Христофоров, в сб. *Элементарные процессы при атомных столкновениях* (Чебоксары, 1984).
709. Г.И. Беков, Е.П. Видолова-Ангелова, Л.П. Иванов, В.С. Летохов, В.И. Мишин, *ЖЭТФ* **80**, 866 (1981).
710. Л.Л. Шимон, П.Н. Волович, М.М. Чирибан, *ЖТФ* **59**, 64 (1989).
711. W.C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagon, *US Natl. Stand. Ref. Data. Ser., Natl. Bur. Stand.* **62**, 185 (1978).
712. T.M. Miller and B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **13**, 1 (1977).
713. P. Schwerdtfeger, <http://ctcp.massey.ac.nz/dipole-polarizabilities>.
714. S.H. Patil, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **71**, 41 (1999).
715. C.Y. Ren and C.S. Hsue, *Chinese J. Phys.* **42**, 162 (2004).
716. B. Edlen, *Phys. Scr.* **17**, 565 (1978).
717. J.R. Tessman, A.H. Kahn, and W. Shockley, *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953).
718. M.P.F. Bristow and I.I. Glass, *Phys. Fluids* **15**, 2066 (1972).
719. S.Y. Yousif Al-Mulla, *Phys. Stat. sol. (b)* **203**, 99 (2003).
720. А.В. Виноградов, В.П. Шевелько, В сб. *Физика атомных столкновений и спектроскопия плазмы* (Тр. ФИАН им. П.Н. Лебедева, 1980).
721. А.Д. Уланцев, В.П. Шевелько, В сб. *Спектры атомов и ионов и элементарные процессы в плазме* (Тр. ФИАН им. П.Н. Лебедева, 1989).
722. Е.Ю. Ремета, В.И. Келемен, *ЖТФ* **80**, 18 (2010).
723. Є.Ю. Ремета, В.І. Келемен, *Наук. вісн. Ужгор. універ. Серія фіз.* **19**, 119 (2006).
724. В.П. Жигунов, Б.Н. Захарьев, *Методы сильной связи каналов в квантовой теории рассеяния* (Атомиздат, Москва, 1974).

725. *Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений*, под ред. Олдера О., Фернбаха С., Ротенберга (Мир, Москва, 1974).
726. М. Гайлитис, УФН **116**, 665 (1975).
727. V.V. Balashov, S.I. Grishanova, I.M. Kruglova, and V.S. Senashenko, Phys. Lett. A **27**, 101 (1968).
728. В.В. Балашов, С.И. Гришанова, И.М. Круглова, В.С. Сенашенко, Опт. спектр. **28**, 859 (1970).
729. V. Lengyel, V. Navrotsky, and E. Sabad, *Resonance phenomena in electron-atom scattering* (Springer, Berlin, 1992).
730. P.G. Burke, A. Hibbert, and D.W.J. Robb, J. Phys. B **4**, 153 (1971).
731. O. Zatsarinny, Comput. Phys. Commun. **174**, 273 (2006).
732. I. Bray, Comments At. Mol. Phys. **32**, 91 (1995).
733. Н. Feshbach, Ann. Phys. **5**, 357 (1958).
734. Н. Feshbach, Ann. Phys. **19**, 287 (1962).
735. В.В. Балашов, *Квантовая теория столкновений* (Изд-во Моск. ун-та, Москва, 1985).
736. Дж. Пич, в: *Атомы в астрофизике*. Под ред. Ф.Г. Берка, В.Б. Эйенера, Д.Г. Хаммера, И.С. Персиваля (Мир, Москва, 1986).
737. Дж. Слэтер, *Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел* (Мир, Москва, 1978).
738. М.Я. Амусья, В.К. Долматов, ЖЭТФ **97**, 1129 (1990).
739. V.K. Dolmatov, M.Ya. Amusia, and L.V. Chernysheva, Phys. Rev. A **88**, 042706 (7pp) (2013).
740. Е.П. Сабад, В.И. Келемен, Е.Ю. Ремета, в: *Наукові праці ІЕФ* (Ужгород, 1996).
741. Е.Ю. Ремета, В.И. Келемен, Допов. Нац. Акад. Наук України, №1, 77 (2010).
742. E.Yu. Remeta and V.I. Kelemen, J. Phys. B **43**, 045202 (2010).
743. V.I. Kelemen and E.Yu. Remeta, J. Phys. B **43**, 235204 (2010).
744. Ф.Дж. Бэрк, *Потенциальное рассеяние в атомной физике* (Москва, Атомиздат, 1980).
745. R. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. (Univ. of California, Berkeley-Los Angeles, London, 1981).
746. S.N. Nahar and J.M. Wadehra, Phys. Rev. A **43**, 1275 (1991).
747. P. Kumar, A.K. Kumar, and A.N. Tripathi, Phys. Rev. A **49**, 899 (1994).
748. S.N. Nahar and J.M. Wadehra, Phys. Rev. A **35**, 2051 (1987).
749. I.E. McCarthy, C.F. Noble, B.A. Phillips, and A.D. Turnbull, Phys. Rev. A **15**, 2173 (1977).
750. Ф. Калоджеро, *Метод фазовых функций в теории потенциального рассеяния* (Мир, Москва, 1972).
751. В.А. Фок, *Начала квантовой механики* (Наука, Москва, 1976).
752. V.I. Kelemen and E.Yu. Remeta, J. Phys. B **45**, 185202 (2012).
753. В.И. Келемен, Е.Ю. Ремета, Допов. Нац. Акад. Наук України, № 1, 65 (2013).
754. С. Реймс, *Теория многоэлектронных систем* (Мир, Москва, 1976).
755. S. Sur and A.S. Ghosh, Ind. J. Phys. B **57**, 67 (1983).
756. V. Kelemen, E. Remeta, and E. Sabad, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **28**, 1527 (1995).
757. B. Awe, F. Kemper, F. Rosicky, and R. Feder, J. Phys. B **16**, 603 (1983).
758. L. Fritsche, C. Kroner, and Th. Reinert, J. Phys. B **25**, 4287 (1992).
759. J.K. O'Connell and N.F. Lane, Phys. Rev. A **27**, 1893 (1983).
760. Neerja, A.N. Tripathi, and A.K. Jain, Phys. Rev. A **61**, 032713 (2000).
761. Neerja and A.N. Tripathi, Eur. Phys. J. D: At. Mol. Opt. Plasma Phys. **13**, 5 (2001).
762. N.T. Padiyal and D.W. Norcross, Phys. Rev. A **29**, 1742 (1984).
763. J. Yuan, Phys. Rev. A **52**, 4647 (1995).
764. Г.Ф. Друкарев, *Столкновения электронов с атомами и молекулами* (Наука, Москва, 1978).
765. В.И. Келемен, М.М. Довганич, Е.Ю. Ремета, УФЖ **55**, 1061 (2010).
766. G. Staszewska, D.W. Schwenke, D. Thirumalai, and D.G. Truhlar, Phys. Rev. A **28**, 2740 (1983).
767. G. Staszewska, D.W. Schwenke, and D.G. Truhlar, Phys. Rev. A **29**, 3078 (1984).
768. G. Staszewska, D.W. Schwenke, and D.G. Truhlar, Int. J. Quantum Chem. Symp. **17**, 163 (1983).
769. J.B. Furness and I.E. McCarthy, J. Phys. B **6**, 2280 (1973).
770. В.В. Бабилов, *Метод фазовых функций в квантовой механике* (Наука, Москва, 1988).
771. M.S. Rabasović, V.I. Kelemen, S.D. Tošić, D. Šević, M.M. Dovahnych, V. Pejčev, D.M. Filipović, E.Yu. Remeta, and B.P. Marinković, Phys. Rev. A **77**, 062713 (2008).
772. V.I. Kelemen, M.M. Dovahnych, and E.Yu. Remeta, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 035204 (2008).
773. В.И. Келемен, ЖТФ **72**, 13 (2002).
774. В.И. Келемен, Е.П. Сабад, М.М. Довганич, УФЖ **34**, 345 (1989).
775. S.D. Tošić, V.I. Kelemen, D. Šević, V. Pejčev, D.M. Filipović, E.Yu. Remeta, and B.P. Marinković, Nucl. Instr. and Meth. B **267**, 283 (2009).
776. J. Kessler, Adv. in Atomic, Molecular, and Optical Phys. **27**, 81 (1991).
777. W.S.M. Werner, Surf. Interface Anal. **31**, 141 (2001).
778. A. Jablonski, F. Salvat, and C.J. Powell, J. Phys. Chem. Ref. Data **33**, 409 (2004).
779. J. Kessler, *Polarized electrons* (Springer, Berlin, 1976).
780. A.Z. Msezane, Z.Felfi, and D. Sokolovski, J. Phys. B **43**, 201001 (2010).
781. Z. Felfi, A.Z. Msezane, and D. Sokolovski, J. Phys. B **44**, 135204 (2011).
782. A. Jain, Phys. Rev. A **34**, 3707 (1986).
783. A. Jain, Phys. Rev. A **35**, 4826 (1987).

784. A. Jain, J. Phys. B **23**, 863 (1990).
785. В.И. Келемен, Е.Ю. Ремета, Е.П. Сабад, В сб. *Фізика електронних і атомних столкновень* (ФТИ ім. А.Ф. Иоффе, С.-Петербург, 1991), № 12, С. 152–161.
786. В.И. Келемен, Е.Ю. Ремета, Е.П. Сабад, ЖТФ **61**, 46 (1991).
787. В.И. Келемен, Е.П. Сабад, Е.Ю. Ремета, УФЖ **36**, 1335 (1991).
788. В. Келемен, В. Стойка, Е. Ремета, Вісник Львів. універ. Сер. фіз. **39**, 60 (2006).
789. V.I. Kelemen, M.M. Dovhanych, and E.Yu. Remeta, J. Phys. B **41**, 125202 (2008).
790. В.И. Келемен, ЖТФ **74**, 1 (2004).
791. B.P. Marinković, V.I. Kelemen, V. Pejčev *et al.*, *20th ESCAMPIG 2010* (Novi Sad, Serbia, WAM, 2010).
792. V.I. Kelemen and E.Yu. Remeta, *5-th CEPAS. Abstracts* (Belgrade, Serbia, 2011).
793. M. Pardovska, S. Milisavljević, V. Pejčev *et al.*, *23-rd Summer School and ISPIG – Karaonic* (Serbia, 2006).
794. P.E. Lammert, arXiv:1402.1381 (2014).
795. Y. Zhao and D.G. Truhlar, Acc. Chem. Res. **41**, 157 (2008).
796. N.T. Maitra, R. van Leeuwen, and K. Burke, Phys. Rev. A **78**, 056501 (2008).
797. A. Holas, M. Cinal, and N.H. March, Phys. Rev. A **78**, 016501 (2008).
798. J. Shirmer and A. Drew, Phys. Rev. A **78**, 056502 (2008).
799. P.W. Ayers and S. Liu, Phys. Rev. A **75**, 022514 (2007).
800. C.A. Coulson, Rev. Mod. Phys. **32**, 170 (1960).
801. F. Bopp, Z. Phys. **156**, 348 (1959).
802. E.S. Kryachko, Rep. Math. Phys. **18**, 67 (1980).
803. A.J. Coleman, E.P. Yukalov, and V.I. Yukalov, Int. J. Quantum Chem. **54**, 211 (1995).
804. F.D. Peat, in: *Physical chemistry. Mathematical methods*, edited by D. Henderson, M. Eyring, W. Jost (Academic Press, New York), Vol. XI A.
805. L.J. Kijewskii and J.K. Percus, Phys. Rev. **179**, 45 (1969).
806. R. McWeeny and B.T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (Academic Press, London, 1969).
807. G.W. Erickson, J. Phys. Chem. Ref. Data **6**, 831 (1977).
808. K. Strasburger, J. Chem. Phys. **131**, 134103 (2009).
809. S.J. Chakravorty, S.R. Gwaltney, E.R. Davidson, F.A. Parpia, and C. Froese Fischer, Phys. Rev. A **47**, 3649 (1993).
810. S. Lang, *Algebra* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1965).
811. I.Zh. Petkov and M.V. Stoitsov, Theor. Math. Phys. **55**, 407 (1983).
812. W. Macke, Phys. Rev. **100**, 992 (1955).
813. N.H. March and W.H. Young, Proc. Phys. Soc. **72**, 182 (1958).
814. G.G. Hall, Proc. Phys. Soc. **75**, 575 (1960).
815. T.L. Gilbert, Phys. Rev. B **12**, 2111 (1975).
816. J.K. Percus, Int. J. Quantum Chem. **13**, 89 (1978).
817. J.E. Harriman, Phys. Rev. A **24**, 680 (1981).
818. M.R. Nyden and R.G. Parr, J. Chem. Phys. **78**, 4044 (1983).
819. E.V. Ludeña, J. Chem. Phys. **79**, 6174 (1983).
820. G. Zumbach and K. Maschke, Phys. Rev. A **28**, 544 (1983); Erratum: Phys. Rev. A **29**, 1585(E) (1984).
821. S.K. Ghosh and R.G. Parr, J. Chem. Phys. **82**, 3307 (1985).
822. P.M. Kozłowski and N.H. March, Int. J. Quantum Chem. **36**, 741 (1989).
823. E.V. Ludeña and R. López-Boada, Top. Curr. Chem. **180**, 169 (1996).
824. I.Zh. Petkov, M.V. Stoitsov, and E.S. Kryachko, Int. J. Quantum Chem. **29**, 149 (1986).
825. E.S. Kryachko, I.Zh. Petkov, and M.V. Stoitsov, Int. J. Quantum Chem. **32**, 467 (1987).
826. E.S. Kryachko, I.Zh. Petkov, and M.V. Stoitsov, Int. J. Quantum Chem. **32**, 473 (1987).
827. E.S. Kryachko, I.Zh. Petkov, and M.V. Stoitsov, Int. J. Quantum Chem. **34**, 305(E) (1988).
828. E.S. Kryachko, in: *Quantum Chemistry and Solid State Physics*, edited by J.P. Dahl and J. Avery (Plenum, New York, 1984).
829. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, Phys. Rev. A **35**, 957 (1987).
830. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, Phys. Rev. A **43**, 2179 (1991).
831. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, Phys. Rev. A **43**, 2194 (1991).
832. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, J. Chem. Phys. **95**, 9054 (1991).
833. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, in: S. Fraga (Ed.) *Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity* (Elsevier, Amsterdam, 1992).
834. E.V. Ludeña and E.S. Kryachko, Rev. Mex. Astronom. Astrofísica **23**, 95 (1992).
835. E.S. Kryachko and T. Koga, J. Chem. Phys. **91**, 1108 (1989).
836. T. Koga, Y. Yamamoto and E.S. Kryachko, J. Chem. Phys. **91**, 4785 (1989).
837. T. Koga, Phys. Rev. A **41**, 1274 (1990).
838. T. Koga, Phys. Rev. A **42**, 3763 (1990).
839. T. Koga, J. Chem. Phys. **93**, 5856 (1990).
840. T. Koga and Y. Yamamoto, Phys. Rev. A **42**, 6336 (1990).
841. T. Koga and E.S. Kryachko, J. Chem. Phys. **94**, 2910 (1991).
842. E.S. Kryachko and T. Koga, Int. J. Quantum Chem. **42**, 591 (1992).
843. E.S. Kryachko, E.V. Ludeña, and T. Koga, in: E. Clementi (Ed.) *Methods and Techniques in Computational Chemistry*, METECC-94, Vol. B: Medium Size Systems, (STEF, Cagliari, 1993).
844. T. Koga, Y. Yamamoto, and E.V. Ludeña, J. Chem. Phys. **94**, 3805 (1991).
845. T. Koga, Y. Yamamoto and E.V. Ludeña, Phys. Rev. A **43**, 5814 (1991).
846. T. Koga, J. Chem. Phys. **95**, 4306 (1991).

847. E.S. Kryachko, E.V. Ludeña, and T. Koga, *J. Math. Chem.* **11**, 325 (1992).
848. E.S. Kryachko, E.V. Ludeña, R. López-Boada, and J. Maldonado, in: *Condensed Matter Theories*, edited by L. Blum and F.B. Malik (Plenum, New York, 1993), Vol. 8.
849. E.V. Ludeña, R. López-Boada, J. Maldonado, T. Koga, and E.S. Kryachko, *Phys. Rev. A* **48**, 1937 (1993).
850. E.V. Ludeña, R. López-Boada and J. Maldonado, in *Condensed Matter Theories* J.W. Clark, A. Sadiq and K.A. Shoaib (eds.), (Nova Science, New York, 1994), Vol. 9.
851. E.V. Ludeña, R. López-Boada, and J. Maldonado, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **330**, 33 (1995).
852. E.V. Ludeña, J. Maldonado, R. López-Boada, T. Koga, and E.S. Kryachko, *J. Chem. Phys.* **102**, 318 (1995).
853. E.V. Ludeña, E.S. Kryachko, T. Koga, R. López-Boada, J. Hinze, J. Maldonado, and E. Valderrama, in: *Theoretical and Computational Chemistry: Density Functional Calculations*, edited by J.M. Seminario and P. Politzer (Elsevier, Amsterdam, 1995), Vol. 2.
854. E.V. Ludeña, R. López-Boada and R. Pino, in *Condensed Matter Theories*, edited by E.V. Ludeña, P. Vashishta, and R.F. Bishop (Nova Science, New York, 1996), Vol. 11.
855. E.V. Ludeña, R. López-Boada, J. Maldonado, E. Valderrama, T. Koga, E.S. Kryachko, and J. Hinze, *Int. J. Quantum Chem.* **56**, 285 (1995).
856. R. Pino, R., E.V. Ludeña, and R. López-Boada, in *Condensed Matter Theories*, edited by J. Navarro and M. de Llano (Nova Science, Commack, New York, 1995), Vol. 10.
857. E.V. Ludeña, R. López-Boada, and R. Pino, *Can. J. Chem.* **74**, 1097 (1996).
858. E. Valderrama, E.V. Ludeña, and J. Hinze, *J. Chem. Phys.* **106**, 9227 (1997).
859. R. López-Boada, E.V. Ludeña, R. Pino, and V. Karasiev, *J. Chem. Phys.* **107**, 6722 (1997).
860. R. López-Boada, R. Pino, and E.V. Ludeña, *Int. J. Quantum Chem.* **63**, 1025 (1997).
861. E.S. Kryachko, in: *Lecture Notes in Chemistry* (Springer, Berlin, 1989), Vol. 50.
862. E.S. Kryachko, in: *New Methods in Quantum Theory*, edited by C.A. Tsipis, V.S. Popov, D.R. Herschbach, J.S. Avery (Kluwer, Dordrecht, 1996), Vol. 8.
863. E.S. Kryachko, in: A.K. Roy (Ed.), *Theoretical and Computational Developments in Modern Density Functional Theory* (Nova Publishers, New York, 2012), Ch. 6.
864. O. Bokanowski and B. Grébert, *Math. Models Methods Appl. Sci.* **6**, 437 (1996).
865. O. Bokanowski and B. Grébert, *J. Math. Phys.* **37**, 1553 (1996).
866. O. Maurice-Bokanowski, *These de Doctorat de l'Université Paul Sabatier No. 2374* (Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France, 1996).
867. R.L. Pavlov, J. Maruani, Ya.I. Delchev, and R. McWeeny, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 241 (1997).
868. R.L. Pavlov, F.E. Zakhariev, Ya.I. Delchev, and J. Maruani, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 257 (1997).
869. K.F. Freed and M. Levy, *J. Chem. Phys.* **77**, 396 (1982).
870. M.V. Stoitsov and I.Zh. Petkov, *Ann. Phys. (N.Y.)* **184**, 121 (1988).
871. B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812 (1928).
872. F.M. Eger and E.P. Gross, *Ann. Phys. (N.Y.)* **24**, 63 (1963).
873. N.M. Witriol, *J. Math. Phys.* **11**, 669 (1970).
874. G. Carmi, *Phys. Rev. D* **7**, 1038 (1973).
875. V.A. Fock, *Z. Phys.* **63**, 855 (1930).
876. A.M. Moro, J.M. Arias, J. Gómez-Camacho, and F. Pérez-Bernal, *Phys. Rev. C* **80**, 054605 (2010).
877. S. Pittel and M.V. Stoitsov, *Phys. At. Nucl.* **64**, 1055 (2001).
878. M.V. Stoitsov, P. Ring, D. Vretenar, and G.A. Lalazissis, *Phys. Rev. C* **58**, 2086 (1998).
879. O. Bokanowski, B. Grebert, and N.J. Mauser, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **501–502**, 47 (2000).
880. G.G. Hall, *Proc. Phys. Soc. (London)* **75**, 575 (1960).
881. M.J. ten Hoor, *Int. J. Quantum Chem.* **33**, 563 (1988).
882. M.J. ten Hoor, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, L89 (1989).
883. G. Höjer, *Int. J. Quantum Chem.* **15**, 389(1979).
884. М.М. Постников, *Введение в теорию Морса* (Наука, Москва, 1971).
885. Л.С. Понтрягин, *Обыкновенные дифференциальные уравнения* (Наука, Москва, 1970).
886. J. Moser, *Trans. Amer. Math. Soc.* **120**, 286 (1965).
887. B. Dacorogna and J. Moser, *Ann. Inst. Henri Poincaré, Anal. non. lin.* **7**, 1 (1990).
888. Y.E. Dong, *Ann. Inst. Henri Poincaré, Anal. non. lin.* **11**, 275 (1994).
889. O. Bokanowski and B. Grebert, *Int. J. Quantum Chem.* **68**, 221 (1998).
890. T. Koga, Y. Yamamoto, and E.S. Kryachko, *J. Chem. Phys.* **91**, 4758 (1989).
891. E.V. Ludeña, V. Karasiev, R. López-Boada, E. Valderrama, and J. Maldonado, *J. Comput. Chem.* **20**, 155 (1999).
892. A. Cuyt and L. Wuytack, *Nonlinear Methods in Numerical Analysis, North-Holland Mathematical Studies* (North-Holland, Amsterdam, 1998), Vol. 136.
893. C. Eckart, *Phys. Rev.* **36**, 878 (1930).
894. G.W. Kellner, *Z. Phys.* **44**, 91 (1927).
895. E. Clementi and C. Roetti, *At. Data and Nucl. Data Tables* **14**, 177 (1974).
896. R.C. Raffanetti, *J. Chem. Phys.* **59**, 5936 (1973).
897. J.D. Talman, *Comput. Phys. Commun.* **30**, 93 (1983).
898. T. Koga and Y. Yamamoto, *Phys. Rev. A* **42**, 6336 (1990).
899. P. Kaijser and V. H. Smith, jr., *Adv. Quantum Chem.* **10**, 37 (1977).
900. M.J. Maron, *Numerical Analysis* (Macmillan, New York, 1982).

901. E.S. Kryachko and E.V. Ludeña, *Int. J. Quantum Chem.* **43**, 769 (1992).
902. T. Koga, *Phys. Rev. A* **41**, 1274 (1990).
903. T. Koga, *Phys. Rev. A* **42**, 3763 (1990).
904. И.С. Градштейн, И.М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений* (Физматгиз, Москва, 1963).

Одержано 28.11.14

E. S. Kryachko, E. Yu. Remeta

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА
ПЛОТНОСТИ В АТОМНОЙ ФИЗИКЕ

Р е з ю м е

Представлен обзор широкого спектра вопросов, лежащих в основе теории функционала плотности, ТФП, являющейся в настоящее время вездесущей практически во всех вычислительных работах по атомам и молекулам, твердым телам и наноматериалам, и фактически составляющей основу современных компьютерных технологий изучения многих тел, и ее применений к квантовой теории атомных систем. Основная цель настоящего обзора двоякая: это, во-первых, показать, на основе исследования свойств атомных систем, все “за и против” стандартной ТФП, берущей начало из теоремы Хоэнберга–Кона и метода самосогласованного поля Кона–Шэма, и, во-вторых, продемонстрировать пути ее улучшения, во многом опираясь на метод локально-

масштабных преобразований, в котором одноэлектронная плотность играет, как и должно быть в ТФП, естественную роль переменной.

E.S. Kryachko¹, E. Yu. Remeta²

DENSITY FUNCTIONAL THEORY IN ATOMIC PHYSICS

¹Bogolyubov Institute for Theoretical Physics,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(14b, Metrolohichna Str., Kyiv 03143, Ukraine)

²Institute of Electron Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(21, Universitetska Str., Uzhgorod 88017, Ukraine)

S u m m a r y

We offer a broad range of issues lying at the heart of density functional theory, DFT, which is currently omnipresent in nearly all computational studies of atoms, molecules, solids, and nano-materials and composes the grounds of modern many-body computational techniques. A key goal of this review is twofold. First, on the basis of the studies of properties of atomic systems, to present all “pros and cons” of the standard DFT that originated from the Hohenberg–Kohn theorem and the self-consistent Kohn–Sham field theory. Second, to show the ways of its improval, basically relaying on the method of local-scaling transformations where the one-electron density plays, as should be within the DFT context, a natural role of variable.