

Применение метода многочастичных функционалов плотности в описании двухкомпонентных систем

77-30569/347947

04, апрель 2012

Глушков В. Л.

УДК. 539.192

МГТУ им. Н.Э. Баумана
vladimirglushkov@yandex.ru

Введение

Для предсказания свойств и поиска материалов с нужными свойствами широко используются расчеты из первых принципов, обладающие высокой предсказательной способностью. Использование квантово-механических расчетов позволяет предсказать и объяснить многие особенности и свойства материалов и тем самым существенно сузить круг поиска новых, еще неизвестных материалов с заданными свойствами. Это, в свою очередь, позволяет во много раз сократить затраты на трудоемкие эксперименты. Особую роль здесь играют теоретические исследования структурных, электронных и адсорбционных свойств наноматериалов. Цель работы состоит в том, чтобы с использованием методов атомистического моделирования на основе методов теории функционала плотности предсказать и интерпретировать электронные свойства многокомпонентных систем. Свойства этих структур определены пространственным распределением электронного газа, которое предполагается исследовать в рамках метода функционалов плотности. При исследовании подобных систем особый интерес представляет изучение обменно-корреляционных вкладов в энергию электрон-электронного взаимодействия. Эта задача в настоящее время приобретает особую значимость в связи с тем, что электронный газ в таких системах обладает высокой степенью неоднородности, а подходы к описанию соответствующих вкладов в энергию системы, хорошо зарекомендовавшие себя в задачах с медленно меняющейся электронной плотностью, утрачивают свою применимость.

Теория функционала плотности - это наиболее успешный и многообещающий метод описания электронной структуры материи. Данный метод широко применяется к таким

системам как атомы, молекулы, твердые тела, а также нуклоны, квантовая и классическая жидкость.

В основе метода многочастичных функционалов плотности лежит обобщенная теорема Хоэнберга-Кона, утверждающая, что полная энергия основного состояния многочастичной нерелятивистской квантовой системы с фиксированным числом частиц N представляет собой однозначный функционал многочастичной функции плотности $\rho_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m)$, $m < N$, минимум которого реализуется на функции $\rho_{m0}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m)$, соответствующей распределению частиц в основном состоянии системы [1, 2].

Постановка задачи

Обычно теория функционала плотности рассматривается как теория, описывающая некоторое число электронов, движущихся во внешнем потенциале $V(\vec{r})$. Однако методы, рассматриваемые в данном подходе, могут быть обобщены на системы, состоящие не только из электронов, но и из других ферми-частиц, например спин-поляризованные системы, многокомпонентные системы, суперпроводники и др.

При исследовании систем, имеющих прикладное значение и состоящих из двух разнородных подсистем, например, молекул или наноразмерных кластеров (в которых роль «подсистемы 1» играют электроны, а роль «подсистемы 2» - атомные ядра или ионные остовы) на практике, как правило, движение частиц одной из подсистем игнорируется (приближение Борна - Оппенгеймера). Иными словами, при изучении подобных систем постановка задачи сводится к исследованию движения частиц одной из подсистем (допустим, «подсистемы 1») в поле, созданном неподвижными частицами «подсистемы 2». При этом исследование проводится исходя из вариационного принципа, сформулированного в теореме Хоэнберга-Кона [1]. При рассмотрении многокомпонентных систем такое приближение может привести к ошибке в определении основных параметров системы, в этом случае используют другие приближения (non-Born-Oppenheimer) [3].

Гамильтониан системы состоящей из двух типов нетождественных ферми-частиц имеет вид:

$$H = H_1 + H_2 + U. \quad (1)$$

Здесь

$$H_1 = \sum_{i=1}^{N_1} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^{N_1} V_1(\xi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_1} W_1(\xi_i, \xi_j) (1 - \delta_{ij})$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^{N_2} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^{N_2} V_2(\zeta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_2} \sum_{j=1}^{N_2} W_2(\zeta_i, \zeta_j) (1 - \delta_{ij}),$$

$$U = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} U(\xi_i, \zeta_j),$$

где $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{1(2)}} \nabla_i^2 \right)$ - оператор кинетической энергии i -ой частицы первого (второго) типа,

$V_1(\xi_i)$ и $V_2(\zeta_i)$ - потенциалы взаимодействия i -ых частиц первого и второго типов с внешним полем, $W_1(\xi_i, \xi_j)$ - взаимодействие i -ой и j -ой частиц первого типа между собой, $W_2(\zeta_i, \zeta_j)$ - взаимодействие i -ой и j -ой частиц второго типа между собой, $U(\xi_i, \zeta_j)$ - взаимодействие i -ой частицы первого типа и j -ой частиц второго типа.

Функция плотности двухчастичной системы определяется выражением:

$$n_{m_1 m_2}(\xi_1, \dots, \xi_{m_1}, \zeta_1, \dots, \zeta_{m_2}) = C_{N_1}^{m_1} C_{N_2}^{m_2} \int d^3 \xi_{m_1+1} \dots d^3 \xi_{N_1} d^3 \zeta_{m_2+1} \dots d^3 \zeta_{N_2} |\psi(R)|^2,$$

где R - вся совокупность координат, $C_N^m = \frac{N!}{m!(N-m)!}$ - биномиальные коэффициенты [4].

Для двухкомпонентных систем с гамильтонианом вида (1) справедлива обобщенная теорема Хоэнберга-Кона:

1) ожидаемое значение любой наблюдаемой величины, описываемой оператором F , является однозначным функционалом $m_1 m_2$ - частичной функции плотности основного состояния:

$$\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle = \langle \psi[n_{m_1 m_2}] | \hat{F} | \psi[n_{m_1 m_2}] \rangle = F[n_{m_1 m_2}];$$

2) $m_1 m_2$ - частичная функция плотности основного состояния двухкомпонентной системы фермионов, описываемой гамильтонианом вида (1), может быть определена путем минимизации функционала $E_0[n_{m_1 m_2}]$ в соответствии с выражением:

$$E_{0gs} = \min_{n_{m_1 m_2} \in N} E_0[n_{m_1 m_2}] = E_0[n_{0m_1 m_2}].$$

В качестве примера, с помощью которого можно оценить разницу в определении основной энергии системы, используя различные приближения, можно взять двухатомные молекулы. Данный выбор связан с тем, что двухатомные молекулы имеют относительно простую структуру: «подсистема 1» - 2 частицы (электроны) и «подсистема 2» - 2 частицы (ядра). Число частиц в данной системе невелико. Также для таких структур имеется большое

число экспериментальных данных. Для выполнения поставленной задачи необходимо рассмотреть данную структуру в рамках теории функционала плотности, используя приближение Борна-Оппенгеймера и приближение локальной плотности.

Техника расчетов

В общем случае изучение любой квантовомеханической задачи сводится к нахождению решения уравнения Шредингера. Для ее решения используют ряд приближений.

Первое из них – приближение Борна-Оппенгеймера. Оператор Гамильтона молекулы с N ядрами и n электронами содержит члены кинетической энергии электронов, потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам, а также члены, обуславливающие межэлектронное отталкивание. Кроме того, по сравнению с гамильтонианом атома появляются слагаемые, описывающие электростатическое отталкивание ядер и их кинетические энергии:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}. \quad (2)$$

Здесь индексы α и β принадлежат атомным ядрам, а индексы i и j относятся к электронам. Введены обозначения $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$, $R_{i\alpha} = |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|$ и $R_{\alpha\beta} = |\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$.

Так как гамильтониан молекулы (2) зависит не только от координат электронов, но и от ядерных координат, полная волновая функция системы должна содержать как электронные (r), так и ядерные (R) координаты. Это значительно усложняет задачу математического поиска волновой функции. Поэтому в конкретных расчетах молекулярных свойств стремятся обычно к раздельному рассмотрению движения ядер и электронов.

Вид гамильтониана (2) существенно усложнен по сравнению с гамильтонианом многоэлектронного атома главным образом из-за наличия слагаемого, описывающего кинетическую энергию ядер. Однако масса ядра значительно превышает массу электрона (масса самого легчайшего ядра протона в 1836 раз больше массы электрона) [5]. Соответственно скорость движения ядер мала по сравнению со скоростью движения электронов. В результате медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие почти мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер. Поэтому в первом приближении можно считать ядра атомов фиксированными и рассматривать только движение электронов. На языке квантовой механики такое приближение эквивалентно допущению, что полная

волновая функция молекулы $\Psi(r, R)$ может быть выражена в виде произведения электронной $\Psi_e(r, R)$ и ядерной $\Psi_n(R)$ функций:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \Psi_n(R) \quad (3)$$

Координаты ядер R входят $\Psi_e(r, R)$ в качестве параметров.

Рассмотрим условия, при которых справедливо допущение (3). Запишем уравнение Шредингера для молекулы с гамильтонианом (2) и волновой функцией (3):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \right) \Psi_e(r, R) \Psi_n(R) = E \Psi_e(r, R) \Psi_n(R) \quad (4)$$

где $V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\beta=1}^N \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{R_{\alpha\beta}}$ - энергия отталкивания ядер

$V_{en} = - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\alpha} e^2}{R_{i\alpha}}$ - энергия притяжения электронов к ядрам

$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$ - энергия отталкивания электронов.

Обозначим

$$H_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (5)$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2.$$

Электронная функция $\Psi_e(r, R)$ определяется как собственная функция оператора H_e , т.е.

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (6)$$

где E_e - электронная энергия, обусловленная движением n электронов в поле N ядер молекулы, плюс энергия взаимодействия между ядрами V_{nn} . Величину E_e называют адиабатическим электронным термом молекулы или адиабатическим потенциалом.

Учитывая, что

$$\nabla_{\alpha}^2 \Psi_e \Psi_n = \Psi_n \nabla_{\alpha}^2 \Psi_e + 2 \nabla_{\alpha} \Psi_e \nabla_{\alpha} \Psi_n + \Psi_e \nabla_{\alpha}^2 \Psi_n,$$

$$\nabla_i^2 \Psi_{\vartheta} \Psi_{\text{я}} = \Psi_{\text{я}} \nabla_i^2 \Psi_{\vartheta},$$

перепишем уравнение (4) в виде

$$\left(-\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} \Psi_{\vartheta} \nabla_{\alpha} \Psi_{\text{я}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \Psi_{\text{я}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_{\vartheta} \right) - \frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\vartheta} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} \Psi_{\text{я}} - \\ - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Psi_{\text{я}} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \Psi_{\vartheta} + (V_{\text{яя}} + V_{\text{я}\vartheta} + V_{\vartheta\vartheta}) \Psi_{\vartheta} \Psi_{\text{я}} = E \Psi_{\vartheta} \Psi_{\text{я}}$$

Пренебрегая выражением в первых круглых скобках

$$-\hbar^2 \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} \Psi_{\vartheta} \nabla_{\alpha} \Psi_{\text{я}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \Psi_{\text{я}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_{\vartheta} = 0 \quad (7)$$

и используя соотношения (5) и (6), получим

$$-\frac{\hbar^2}{2} \Psi_{\vartheta} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha} \Psi_{\text{я}} + \Psi_{\vartheta} E_{\vartheta} \Psi_{\text{я}} - E \Psi_{\vartheta} \Psi_{\text{я}} = 0 \quad (8)$$

Разделив все члены уравнения (8) на Ψ_{ϑ} и принимая во внимание (6), получим уравнение для определения $\Psi_{\text{я}}$

$$(H_{\text{я}} + E_{\vartheta}) \Psi_{\text{я}} = E \Psi_{\text{я}}. \quad (9)$$

Условие (7) означает, что электронная волновая функция Ψ_{ϑ} должна быть настолько медленно меняющейся функцией ядерных координат R , что можно пренебречь ее первой и второй производными по этим координатам. М. Борн и Р. Оппенгеймер впервые показали, что электронные волновые функции обычно подчиняются этому условию с требуемой степенью точности [6].

Приближение (3) является весьма существенным для квантовой химии [7], его называют приближением Борна-Оппенгеймера или простым адиабатическим приближением. В этом приближении полная энергия молекулы представляет собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер:

$$E = E_{\vartheta} + E_{\text{я}}. \quad (10)$$

Рассмотрим насколько оправдано использование приближения Борна-Оппенгеймера в квантово-химических расчетах, и каковы при этом ошибки.

Предположим, что уравнение Шредингера (6) для электронов при фиксированных ядрах решено, то есть известны собственные функции $\Psi_1^3(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ и собственные значения энергии $E_1^3(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, соответствующие данной конфигурации ядер $\mathbf{R}$.

Тогда для того чтобы решить уравнение

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (11)$$

с гамильтонианом H (2), представим $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в виде ряда

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_l \Psi_l^{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \Psi_l^3(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (12)$$

где $\Psi_l^{\mathbf{r}}(\mathbf{R})$ и $\Psi_l^3(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ - ортонормированные волновые функции ядер и электронов соответственно в состоянии l для данной конфигурации ядер $\mathbf{R}$. Это означает, что выполняется условие

$$\int \Psi_l^{3*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{l'}^3(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} = \delta_{ll'},$$

где интегрирование производится по координатам всех электронов.

Подставим функцию (12) в уравнение (11). Учитывая правила дифференцирования, получим уравнение

$$\begin{aligned} \sum_l \left\{ (H_{\mathbf{r}} - E) \Psi_l^{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \Psi_l^3(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Psi_l^3(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_l^{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \right) - \right. \\ \left. -\hbar^2 \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \left(\left[\nabla_{\alpha}^2 \Psi_l^{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \right] \left[\nabla_{\alpha}^2 \Psi_l^3(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \right) + \right. \\ \left. + \Psi_l^{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \Psi_l^3(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Поскольку оператор $H_{\mathbf{r}}$ не включает операции дифференцирования по $\mathbf{R}$, после умножения предыдущего выражения слева на функцию $\Psi_l^{3*}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, интегрирования по электронным координатам $\mathbf{r}$ и учета уравнения (13) получим систему уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_l^{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) - E \right] \Psi_l^{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) = \sum_{l'} \Lambda_{ll'} \Psi_{l'}^{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \quad (14)$$

где оператор $\Lambda_{ll'}$ определен как

$$\Lambda_{\Pi'} = \hbar^2 \sum_{\alpha} \left\{ \frac{1}{M_{\alpha}} \int \Psi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [\nabla_{\alpha} \Psi_1^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] d\mathbf{r} \nabla_{\alpha} \right\} - \\ - \int \Psi_1^{\alpha*}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\beta} \frac{1}{M_{\beta}} \nabla_{\beta}^2 \Psi_1^{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) d\mathbf{r}.$$

Оператор $\Lambda_{\Pi'}$ зависит от ядерных координат и определяет так называемое вибронное взаимодействие ядер и электронов.

Выражение (14) представляет собой бесконечную систему зацепляющихся интегро-дифференциальных и является точным [8], так как связь учитывает связь электронного и ядерного движений. Если в системе зацепляющихся уравнений (14) приравнять все недиагональные элементы матрицы $\Lambda_{\Pi'}$ нулю, то уравнение (14) распадается на систему независимых уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_1^{\alpha}(\mathbf{R}) - \Lambda_{\Pi} \right] \Psi_1^{\alpha}(\mathbf{R}) = E \Psi_1^{\alpha}(\mathbf{R}). \quad (15)$$

Система уравнений (15) отличается от (9) на величину Λ_{Π} , и приближение, основанное на решении системы уравнений (15) называют адиабатическим в отличие от приближения Борна-Оппенгеймера. С точки зрения теории возмущения, приближение Борна-Оппенгеймера является нулевым приближением к точному решению уравнения (14), учет адиабатической поправки $\Lambda_{\Pi'}$ отвечает учету возмущения первого порядка, а учет недиагональных элементов $\Lambda_{\Pi'}$, отвечающих взаимодействию различных электронных состояний, характеризует поправку более высокого порядка. Применение адиабатического приближения связано с малостью возмущающего вклада $\Lambda_{\Pi'}$. Для случая устойчивых многоатомных молекул существует простой критерий применимости адиабатического приближения [9]

$$\frac{\hbar \nu}{E_n^{\alpha} - E_m^{\alpha}} \ll 1, \quad (16)$$

где ν – наибольшая из частот малых колебаний ядер вблизи точки равновесия, E_n^{α} и E_m^{α} – энергии двух соседних электронных состояний. Критерий (16) выполняется для большинства молекул, однако при сближении поверхностей потенциальной энергии различных электронных состояний молекулярной системы, когда разность между ними становится сравнима с колебательным квантом, приближение Борна-Оппенгеймера становится неудовлетворительным. В области сближения, касания или пересечения поверхности

потенциальной энергии происходит смешивание электронных состояний вследствие сильного взаимодействия электронного и ядерного движений. С точки зрения классической механики, в этой области сближения поверхностей потенциальной энергии скорость движения ядер приближается к скорости движения электронов. Квантово-механически это означает, что в областях пересечения или сближения поверхностей потенциальной энергии нельзя пренебрегать оператором кинетической энергии ядер и необходимо решать общее электронно-ядерное уравнение (14), где по крайней мере некоторые из диагональных элементов $\Lambda_{ll'}$ отличны от нуля [6, 7].

Пересечение (касание) потенциальных поверхностей происходит в достаточно узких областях внутренних координат [10]. Анализ таких областей можно провести с помощью так называемых эффектов Яна-Теллера. В наиболее важных с точки зрения структурной химии случаях пересечения или сближения поверхностей основного и первого возбужденного электронных состояний эффекты Яна-Теллера определяют характер искажений, которые испытывает молекулярная система [10].

Следующее важное приближение вытекает из того, что реально «свободными» являются только электроны верхнего уровня. Остальные прочно связаны с ядрами своих атомов, что позволяет исключить их из рассмотрения, заменив ядра ионами, заряд которых равен элементарному заряду, помноженному на w – число валентных электронов в атоме.

Введя волновую функцию системы Ψ в виде определителя матрицы ортонормированных одночастичных волновых функций φ_i и решая задачу об условном экстремуме, можно перейти к системе интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока [11]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{wN} \Delta \varphi_i(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \varphi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}' - \frac{1}{2} e^2 \int \frac{\rho_1(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}') d^3\vec{r}' + V_{\text{ext}}(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}); \quad (17)$$

Здесь $\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^{wN} \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r})$ – не зависящая от спина одночастичная матрица плотности,

$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{wN} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r})$ – ее диагональный элемент, иначе называемый функцией плотности (функцией электронной плотности), $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ – потенциал, создаваемый ионами кристаллической решетки.

Непосредственное решение этих уравнений для сложных систем невозможно без предположений о виде одночастичных волновых функций. Наиболее простым выходом является использование метода линейной комбинации атомных орбиталей, состоящего в

рассмотрении волновых функций системы как суммы волновых функций отдельных атомов, взятых с некоторыми коэффициентами. Другой подход – метод присоединенных волн [11] – предполагает решение уравнения Шрёдингера в малых окрестностях ионов, где потенциал считается сферически симметричным, и межионной области, где потенциал считается постоянным. На полученные решения накладываются условия непрерывности и гладкости на границе областей.

Основному состоянию соответствует набор волновых функций, доставляющих минимум энергии системы.

С другой стороны, согласно теореме Хоэнберга-Кона, энергия системы полностью определяется функцией электронной плотности $\rho(\vec{r})$. Тогда реальная система может быть заменена совокупностью электронов, представляемых набором пробных волновых функций $\psi_i(\vec{r})$, дающих ту же общую плотность, что и исходная система. Такое рассмотрение приводит к уравнениям Кона-Шэма [11]:

$$\begin{aligned} \{T + V_{KS}(\vec{r})\} \psi_i(\vec{r}) &= \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \\ T &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta, \\ V_{KS}(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}), \\ \rho(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^{wN} \psi_i^*(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}). \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь обменно-корреляционный вклад $V_{xc}(\vec{r})$ может быть рассмотрен как возмущение или, если известен вид функционала обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[\rho]$, как

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (20)$$

Эта система уравнений является нелинейной и решается самосогласованно. Расчет существенно упрощается, если перейти к рассмотрению функционалов только электронной плотности $n(\vec{r})$. Тогда решение задачи может быть сведено к исследованию функционала полной энергии системы

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + W_{ei}[n(\vec{r})] + W_{ee}[n(\vec{r})] + W_{ii} + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (21)$$

Здесь

$$W_{ei}[n(\vec{r})] = -e \int n(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad \text{- энергия электрон-ионного взаимодействия,}$$

$W_{ii} = \frac{e}{2} \int \rho_+(r) V(r) dr^3$ - энергия ион-ионного взаимодействия;

$W_{ee}[n(r)] = \frac{e^2}{2} \iint_V \frac{n(r)n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr^3 dr'^3$ - энергия электрон-электронного взаимодействия; $V(r)$

– потенциал, создаваемый положительными зарядами с плотностью $\rho_+(r)$.

Если рассматривать электронный газ как однородный, то можно ограничиться приближением Томаса-Ферми [11]. Функционал кинетической энергии в этом приближении имеет вид

$$T[n(\vec{r})] = c_T \int [n(\vec{r})]^{5/3} dr^3; \quad c_T = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (22)$$

В реальных системах вблизи поверхности электронный газ уже нельзя считать однородным. Поэтому в формулу необходимо вносить поправки на градиент плотности или использовать приближение локальной плотности [12].

Функционал обменной энергии в приближении локальной плотности равен

$$E_{xc}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}[n(\vec{r})] d^3\vec{r}. \quad (23)$$

Он может быть представлен в виде суммы дираковского обменного вклада [4]

$$E_x[n(\vec{r})] = c_x \int [n(\vec{r})]^{4/3} dr^3; \quad c_x = -e^2 \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (24)$$

и корреляционного вклада, который представляют в форме Вигнера [11]

$$E_c = - \int \frac{0,88}{r_s[n(\vec{r})] + 7,8} n(\vec{r}) d^3r. \quad (25)$$

Результаты расчетов

Расчеты проводились методом многочастичных функционалов плотности. Пробная двухчастичная функция плотности в эллипсоидальных координатах имела вид

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C \left(e^{-\frac{\gamma}{2}(\mu_1 + \mu_2)} \left(1 + \gamma(v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2) \right) \right), \quad (26)$$

где μ, v - эллипсоидальные координаты, γ - вариационный параметр.

Общий вид функционала полной энергии можно построить в виде

$$E_0[n_2] = T[n_2] + V[n_2] + W[n_2] . \quad (27)$$

Для функционала $T[n_2]$ применяется метод обобщенного градиентного приближения, хорошо зарекомендовавшее себя в одночастичном методе функционалов плотности [13].

Функционал взаимодействия электронов с ядрами $V[n_2]$:

$$V[n_2] = \frac{1}{N-1} \int (V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2)) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 , \quad (28)$$

$$\text{где } V(\vec{r}_i) = -\left(\frac{1}{r_{Ai}} + \frac{1}{r_{Bi}}\right) = -\frac{4}{R} \left(\frac{\mu_i}{\mu_i^2 - v_i^2}\right) .$$

Функционал, описывающий взаимодействие электронов между собой $W[n_2]$, в отличие от одночастичных подходов, может быть точно представлен в виде функционала:

$$W[n_2] = \int W(\vec{r}_1, \vec{r}_2) n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 . \quad (29)$$

Для представления данного функционала в эллиптических координатах использовалось разложение Неймана [14].

В рамках предложенного подхода можно получить выражение для $E[n_2]$, минимизация которого позволит найти верхнюю оценку для энергии основного состояния системы, а также наилучшее приближение к функции $n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, соответствующей пространственному распределению частиц в основном состоянии системы.

Равновесное значение расстояния между ядрами $R_0=1,50$ (данные представлены в атомной системе единиц). Рассчитав равновесное состояние, то есть, получив значение вариационного параметра, можно усовершенствовать двухчастичную функцию плотности

$$n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \tilde{C} \left(e^{\frac{\gamma}{2}(\mu_1 + \mu_2)} \left(\alpha_1 + \alpha_2 (v_1^2 + v_2^2) - 2\alpha_3 v_1 v_2 \right) \right), \quad (30)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ - вариационные параметры.

Функция (30) также неотрицательна и обладает симметрией относительно перестановок $n_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n_2(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$.

Параметры функции плотности $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ и связанные с ним характеристики системы могут быть определены вариационными методами по аналогии с предыдущим вычислением.

Равновесные значения параметров для пробной двухчастичной функции плотности приведены в таблице.

Таблица равновесных значений параметров.

α_1	α_2	α_3	R_0	E_0	$T[n_2]$	$V[n_2]$	$W[n_2]$
2.237	0.805	0.273	1.552	-1.106	0.979	-2.285	0.201

Распределение электронной плотности вдоль прямой соединяющей ядра атомов представлено на рис. 1.

Для данной структуры имеем следующие результаты: равновесное расстояние между атомами $r = 1.5$, энергия ионизации $E = 0.165$ (результаты расчетов представлены в атомной системе единиц).

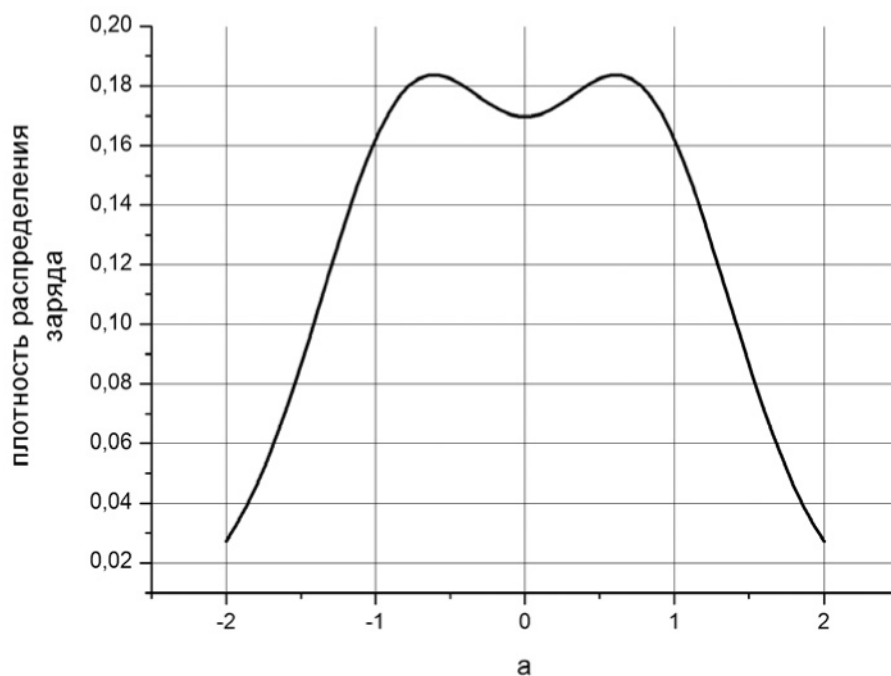


Рис. 1 Распределение электронной плотности вдоль прямой соединяющей ядра атомов

Зависимость полной энергии системы от межъядерного расстояния представлена на рис. 2

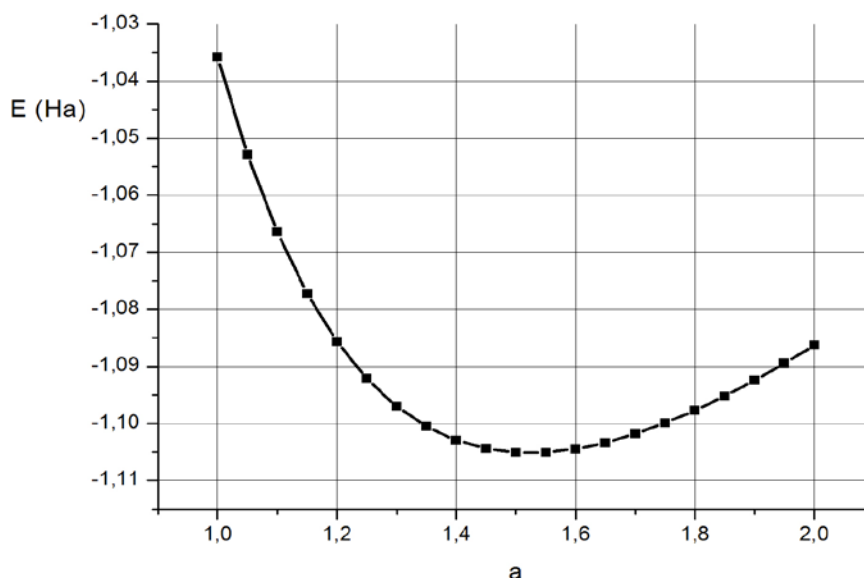


Рис. 2. Зависимость полной энергии от межъядерного расстояния

Учет кинетической энергии ядер представляет собой поправку первого порядка в адиабатическом приближении. Для ее нахождения, воспользуемся методом одночастичных функционалов плотности. Пробную одночастичную функцию плотности будем искать в виде:

$$n_1(\mu, \nu) = C_0(\gamma_1 + \gamma_2 \nu) e^{\frac{R^2 \mu^2}{4\alpha^2}} e^{\frac{R^2 \nu^2}{4\beta^2}}. \quad (31)$$

Если рассматривать электронный газ как однородный, то можно ограничиться приближением Томаса-Ферми [11]. Функционал кинетической энергии в этом приближении имеет вид:

$$T[n(\vec{r})] = c_T \int [n(\vec{r})]^{5/3} d\vec{r}; \quad c_T = \frac{3h^2}{10m_j} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (32)$$

Расчет данного функционала проводился численными методами. Его вклад в основную энергию составил порядка 0,016 %, что позволяет сделать вывод о возможности использования теории возмущений в описании двухатомных молекул.

Проверка полученных результатов, проводилась методом функционала плотности с использованием псевдопотенциалов и разложения волновых функций по плоским волнам, которые реализованы в программе ABINIT [10, 15]. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось в приближении локальной плотности (LDA). В качестве псевдопотенциалов использовались оптимизированные сепарабельные нелокальные псевдопотенциалы [8].

Параметры системы с гамильтонианом вида (1), полученные в результате численного расчета, с небольшой погрешностью (порядка 0,05 % относительно энергии ионизации) совпадают с численно-аналитическими результатами, что позволяет сделать вывод о применимости данного подхода в описании двухкомпонентных систем.

Заключение

Целью данной работы было исследование возможности применения метода функционалов плотности к системам, состоящим из двух подсистем, включающих фермионы двух различных типов.

При описании подобных систем, в частности, молекул и нанокластеров, использование метода функционалов плотности осуществляется в предположении, что свойства системы можно описывать, рассматривая основное состояние неоднородного электронного газа, движущегося в потенциале, создаваемом неподвижными атомными ядрами. В данной работе было показано, что такой подход приводит к погрешности в определении основной энергии системы. Указаны способы количественной оценки этой погрешности. Показано, что ее можно считать тождественно равной нулю только в том случае, если считать частицы одной из подсистем жестко закрепленными, либо когда масса частицы одной подсистемы намного превышает массу частицы из второй подсистемы.

Результаты, полученные в настоящей работе, могут быть применены при описании атомных ядер, в молекулярной физики и при описании наноразмерных кластеров.

Литература

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. Phys.Rev. - 1964. - V.136: B864-B871.
2. Levy M., Freed K. Direct first principles algorithm for the electron density functional. J. Chem. Phys. – 1982. – 77: 396-398.
3. Nalewajski R.F., Capitani J.F. Density functional theory: non Born-Oppenheimer Legendre transformations and Maxwell relations, equilibrium and stability conditions. J. Chem. Phys. – 1982. – 77: 2514-2526.
4. Еркович О.С., Метод многочастичных функционалов плотности в нерелятивистской квантовой механике. – М.: МГТУ им. Баумана, 2001. –100 с.

5. Физическая энциклопедия, т. 5. Стробоскопические приборы - Яркость / Гл. ред. А.М. Прохоров. Ред. кол.: Д.М. Алексеев, А.М. Балдин, А.М. Бонч-Бруевич и др. - М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. - 760 с.: ил.
6. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. - Ростов-на-Дону: Изд-во «Феникс», 1997 г. - 560 с.
7. Спектры и строение двухатомных молекул. / Под ред. В.Н. Кондратьева. - М.: Издательство иностранной литературы, 1949. - 420 с.
8. J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
9. Киржниц Д.А. Полевые методы теории многих частиц. - М.: Госатомиздат, 1963. - 344 с. Давыдов А.С. Квантовая механика.- М.: Наука. - 1973.- 704 с.
10. Richard M. Martin. Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press. 2004. 624 p.
11. Теория неоднородного электронного газа. / Под ред. С. Лундквиста и Н. Марча. - М.: Мир, 1987. - 400 с.
12. Parr R.G., Yang W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press. 1989. 333 p.
13. Dreizer R.M., Gross E.K.U. Density Functional Theory. Berlin: Springer-Verlag. 1990. 303 p.
14. Соколов А.А., Лоскутов Ю.М., Тернов И.М. Квантовая механика. – М.: Просвещение, 1965. – 640 с.
15. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. Comput. Mater. Sci. **25**, 478 (2002).

Application of the many-particle density functional method in the description of two-component systems

77-30569/347947

04, April 2012

Glushkov V.L.

Bauman Moscow State Technical University

vladimirglushkov@yandex.ru

The article covers workability of the density functional theory in systems consisting of two subsystems which include two various types of Fermi particles. At the description of similar systems, in particular, molecules and nanoclusters, the density functional method is carried out in the assumption that system properties can be described while considering the basic condition of non-uniform electronic gas moving in the potential created by motionless nuclear kernels. In this work it was shown that such an approach results in an error in definition of the basic energy of the system. Ways of quantitative estimation of this error were specified.

Publications with keywords: [density functional method](#), [adiabatic approximation](#), [diatomic molecules](#)

Publications with words: [density functional method](#), [adiabatic approximation](#), [diatomic molecules](#)

References

1. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 1964, vol. 136, pp. B864-B871.
2. Levy M., Freed K. Direct first principles algorithm for the electron density functional. *J. Chem. Phys.*, 1982, no. 77, pp. 396-398.
3. Nalewajski R.F., Capitani J.F. Density functional theory: non Born-Oppenheimer Legendre transformations and Maxwell relations, equilibrium and stability conditions. *J. Chem. Phys.*, 1982, no. 77, pp. 2514-2526.
4. Erkovich O.S., *Metod mnogochastichnykh funktsionalov plotnosti v nerelativistskoi kvantovoi mekhanike* [The method of many-particle density functionals in nonrelativistic quantum mechanics]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2001. 100 p.
5. Prokhorov A.M., ed. *Fizicheskaya entsiklopediya. T. 5. Stroboskopicheskie pribory - Iarkost'* [Physical Encyclopedia. Vol 5. Strobe devices – Brightness]. Moscow, Bol'shaia Rossiiskaia entsiklopediya, 1998. 760 p.
6. Minkin V.I., Simkin B.Ia., Miniaev R.M. *Teoriia stroeniia molekul* [Theory of the structure of molecules]. Rostov-na-Donu, Feniks, 1997. - 560 p.

7. Kondrat'ev V.N., ed. *Spektry i stroenie dvukhatomnykh molekul* [Spectra and Structure of diatomic molecules]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1949. 420 p.
8. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 1981, vol. 23, no. 10, pp. 5048-5079. DOI:10.1103/PhysRevB.23.5048.
9. Kirzhnits D.A. *Polevye metody teorii mnogikh chastits* [Field methods in the theory of many-particle]. Moscow, Gosatomizdat, 1963. 344 p.
10. Davydov A.S. *Kvantovaya mekhanika* [Quantum mechanics]. Moscow, Nauka. 1973. 704 p.
11. Richard M. Martin. *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. 624 p.
12. Lundqvist S., March N.H., eds. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*. Plenum Press, 1983. (Russ. Ed.: Lundkvist S., March N., eds. *Teoriya neodnorodnogo elektronogo gaza*. Moscow, Mir, 1987. 400 p.).
13. Parr R.G., Yang W. *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*. New York, Oxford University Press, 1989. 333 p.
14. Dreizer R.M., Gross E.K.U. *Density Functional Theory*. Berlin, Springer-Verlag, 1990. 303 p.
15. Sokolov A.A., Loskutov Iu.M., Ternov I.M. *Kvantovaya mekhanika* [Quantum mechanics]. Moscow, Prosveshchenie, 1965. 640 p.
16. X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D.C. Allan. First-principle computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, 2002, vol. 25, no. 3, 478-492.