

Ирина Николаевна Гальцева

*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет,
старший преподаватель,
г. Белгород,
galtseva_i@bsu.edu.ru*

Александр Владимирович Гальцев

*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет,
доцент,
г. Белгород,
galtsev@bsu.edu.ru*

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ КОНА-ШЕМА ДЛЯ ЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ CO₂

Irina Nikolaevna Galtseva

*Belgorod National Research University,
Senior lecturer,
Belgorod,
galtseva_i@bsu.edu.ru*

Alexandr Vladimirovich Galtsev

*Belgorod National Research University,
Associate Professor,
Belgorod,
galtsev@bsu.edu.ru*

NUMERICAL SOLUTION OF THE EQUATIONS OF KOHN-SHAM FOR THE LINEAR MOLECULES CO₂

Интенсивные исследования свойств материалов и путей их модификации с целью максимального удовлетворения растущих требований современных промышленных технологий требуют постоянного развития численных методов и комплексов программ для моделирования этих свойств. А это значит, что всестороннее исследование новых численных методов решения уравнений Кона-Шема [1] является актуальным.

Целью настоящих исследований является теоретическое исследование решения уравнений Кона-Шема для легких трехатомных молекул.

Уравнение КШ описывает систему невзаимодействующих друг с другом квазичастиц с энергией ε_i , находящихся во внешнем потенциале $V_{eff}(\vec{r})$. Потенциал $V_{eff}(\vec{r})$ выбирается так, чтобы электронная плотность квазичастиц $n(\vec{r})$ была та же, что и у электронов в молекуле. Поэтому для нее имеет место условие нормировки

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N_{em} \quad (1)$$

и функционал кинетической энергии для этих квазичастиц $T_e[n]$ имеет вид:

$$T_e[n] = \sum_j^{N_{em}} \varepsilon_j - \int V_{eff}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2)$$

Конечно, функционал энергии невзаимодействующих квазичастиц $T_e[n]$ может несколько отличаться от кинетической энергии электронов $T_s[n(\vec{r})]$, но эту разницу следует объединить с неизвестным функционалом $E_{xc}[n(\vec{r})]$.

Эта кинетическая энергия позволяет получить полную энергию атома в виде:

$$E = \sum_{j=1}^{N_{em}} \varepsilon_j + \int (\nu(\vec{r}) - V_{eff}(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n]. \quad (3)$$

При этом для обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[n]$ Лангретом и Педью в работе [2] получено выражение:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})h(\vec{r}, \vec{r}')n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (4)$$

Неизвестная функция $h(\vec{r}, \vec{r}')$ может быть выражена через парную корреляционную функцию [3], вычисление которой может быть осуществлено только для простейших систем.

Очевидно, что сама попытка применения схемы КШ, как инструмента для решения много частичного уравнения, имеет смысл, только если возможны явные приближения для функционала обменно-корреляционной энергии E_{xc} .

Для решения уравнения Кона-Шема для линейных трехатомных молекул предлагается ввести понятие псевдоатомов и благодаря этому проводится обобщение локального функционала электронной плотности обменно-корреляционной энергии на многоатомные молекулы.

Если ввести цилиндрическую систему координат, то для линейной молекулы CO_2 можно от трехмерного уравнения КШ перейти к двумерному.

При этом для псевдоатомов, с ядрами в точках $z = \pm \frac{|\vec{a}|}{2}$, имеем электронные плотности $\eta_{O_1}(r, z)$ и $\eta_{O_2}(r, z)$, определяемые выражениями:

$$\begin{aligned} \eta_{O_1}(r, z) &= \rho(r, z) \cdot \exp\left(-a_{50} \cdot \left(r^2 + \left(z + \frac{|\vec{a}|}{2}\right)^2\right)\right), \\ \eta_{O_2}(r, z) &= \rho(r, z) \cdot \exp\left(-a_{50} \cdot \left(r^2 + \left(z - \frac{|\vec{a}|}{2}\right)^2\right)\right), \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь введено обозначение $\rho(r, z)$ для молекулярной плотности электронов, которая получается из $n(\vec{r})$ усреднением по углу φ .

Очевидно, что функция $\eta_{O_1}(r, z)$ описывает электронную плотность псевдоатома кислорода, центрированного в точке $r = 0, z = -\vec{a}/2$ и получается из молекулярной электронной плотности $\rho(r, z)$ с учетом вероятности того, что электрон в точке (r, z) принадлежит к псевдоатому O. Максимум этой вероятности равен 1 и достигается в точке $(0, -\vec{a}/2)$. Как и раньше введем граничные значения r_m и z_m , за пределами которых можно считать, что электронная плотность псевдоатома кислорода обратилась в ноль.

Аналогично, функция $\eta_C(r, z)$ описывает электронную плотность псевдоатома углерода, центрированного в точке $r=0, z=0$ и получается из молекулярной электронной плотности $\rho(r, z)$ с учетом вероятности того, что электрон в точке (r, z) принадлежит к псевдоатому C. Максимум этой вероятности равен 1 и достигается в точке $(0,0)$. Как и раньше введем граничные значения r_m и z_m , за пределами которых можно считать, что электронная плотность псевдоатома углерода обратилась в ноль.

Введение псевдоатомов позволяет получить для $\varepsilon_{xc}[\rho]$ приближенное выражение:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r, z)] = -\frac{1}{2} \left[\frac{3 \cdot \beta(r, z)}{2} \rho(r, z)^{\frac{1}{3}} + \frac{1}{N_{em}} \int d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + F_{CO_2}(r, z) \cdot \int \frac{F_{CO_2}(\vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 \right], \quad (6)$$

а $\beta(r, z)$ имеет вид:

$$\begin{aligned} \beta(r, z) &= \frac{\beta_O \cdot (N_{eO} - 1)}{N_{eO}} \cdot \exp(-a_{50} \cdot r_1^2) + \\ &+ \frac{\beta_O \cdot (N_{eO} - 1)}{N_{eO}} \exp(-a_{50} \cdot r_2^2) + \frac{\beta_C \cdot (N_{eC} - 1)}{N_{eC}} \cdot \exp(-a_{5C} \cdot r_C^2), \end{aligned}$$

$$r_1 = \sqrt{r^2 + (z - \frac{|\vec{a}|}{2})^2}, r_2 = \sqrt{r^2 + (z + \frac{|\vec{a}|}{2})^2}, r_c = \sqrt{r^2 + z^2}. \quad (7)$$

Функция $F(\vec{r})$ берется в виде:

$$F_{CO_2}(\vec{r}) = k_o \cdot (F(r_1) \cdot \exp(-a_{5o} \cdot r_1^2) + F(r_2) \cdot \exp(-a_{5o} \cdot r_2^2)) + k_c \cdot F(r_c) \cdot \exp(-a_{5c} \cdot r_c^2), \quad (8)$$

Здесь $k_o = (3+N_{eo}^{1/3})(N_{eo} - 1)/N_{eo}$, $k_c = (3+N_{ec}^{1/3})(N_{ec} - 1)/N_{ec}$, а функция $F(r)$ в приближении МЛП берется такой же, как в работе [4]

Вычисляя вариацию функционала полной энергии по электронной плотности $\rho(\vec{r})$ и приравнявая её к нулю, получим выражение для приближенного молекулярного потенциала $V_m(\vec{r})$:

$$V_m(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_{xca}(x_1) + V_{xcb}(x_2) + V_{har}(\vec{r}) \cdot (N_{em} - 1)/N_{em} + V_{sl}(\vec{r}). \quad (9)$$

Здесь $V_e(\vec{r})$ – потенциал притяжения электронов к покоящимся ядрам в молекуле:

$$V_e(r, z) = -\frac{Z_{o1}}{r_1} - \frac{Z_{o2}}{r_2} - \frac{Z_c}{r_c}, \quad (10)$$

выражение для потенциала $V_{har}(\vec{r})$ имеет обычный вид:

$$V_{har}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 = N_{eo} \cdot \frac{(1 - q_{ho}(r_1))}{r_1} + N_{eo} \cdot \frac{(1 - q_{ho}(r_2))}{r_2} + N_{ec} \cdot \frac{(1 - q_{hc}(r_c))}{r_c} + V_{hd}(\vec{r}). \quad (11)$$

Здесь сферический заряд $q_h(r)$ даётся формулой:

$$q_h(r) = \frac{4\pi \cdot \Theta(R_c - r)}{N_e} \int_r^{R_c} x^2 \rho_c(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx. \quad (12)$$

Дополнительный потенциал $V_{hd}(\vec{r})$ определяется формулой:

$$V_{hd}(\vec{r}) = \int \frac{\eta_d(\vec{r}_2)}{|\vec{r} - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2. \quad (13)$$

Потенциал перераспределённого обменно-корреляционного заряда, задаётся формулой:

$$V_{xcF}[\rho(\vec{r}_1)] = -F_{CO_2}(r, z) \cdot \int \frac{F_{CO_2}(\vec{r}_2) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2, \quad (14)$$

а потенциал Слэтера имеет вид:

$$V_{sl}(\vec{r}) = \beta(r, z) \cdot \rho(r, z)^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

Как видно из результатов, полученных в [3], приближение МЛП в настоящее время является одним из самых точных как для атомов так и для молекул. Кроме того это приближение имеет и ряд методологических преимуществ.

Во-первых, части обменно-корреляционного потенциала имеют ясный физический смысл: первая часть описывает потенциал усредненного самодействия, вторая часть описывает аппроксимацию потенциала усредненной по сфере "кулоновской" дырки и третья часть описывает усредненную разность потенциала "дырки Ферми" и потенциала усредненного самодействия.

Во-вторых, наличие множителя $(N_e - 1)/N_e$ для атома водорода, у которого $N_e = 1$, приводит к точной компенсации обменно-корреляционного и кулоновского интеграла как и должно быть в точной теории. При этом полная энергия атома водорода в нерелятивистском случае равняется -0,5 Хартри.

В-третьих, как для атомного, так и для молекулярного потенциалов получается правильная асимптотическая зависимость от расстояния. При этом удалившийся далеко от ядра атома электрон находится в поле потенциала $-1/r$, а удалившийся далеко от центра молекулы электрон – в поле потенциала $(-N_{ea}/r_1 - N_{eb}/r_2) / (N_{ea} + N_{eb})$.

В-четвертых, в рамках этого приближения обменно-корреляционный потенциал является локальным как это и требуется в рамках теоремы Хоэнберга-Кона.

В-пятых, его применение для расчета энергии последнего занятого уровня в атоме позволяет с высокой точностью получить энергию ионизации атома, как это и должно быть для очень точных обменно-корреляционных потенциалов в атоме. Это справедливо для всех атомов и ионов с числом электронов $N_e \geq 3$.

Полученные закономерности требуют дополнительных исследований, результаты которых будут представлены в следующих публикациях.

Список литературы

1. Kohn, W. Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects - Phys. Rev., A140, 1133-1138, 1965.
2. Langreth, D.C., Perdew, J.P. – Phys. Rev., B 15, 2884, 1977.
3. Береговой, А.В., Плесканев, А.А., Шкловский, А.Г. Локальное приближение функционала обменно-корреляционной энергии для релятивистских атомов / А.В. Береговой, А.А. Плесканев, А.Г. Шкловский // Научные ведомости БелГУ. Серия Математика. Физика, Белгород, 2012–№23(142), 29, с. 17- 42.
4. Береговой, А.В., Шкловский, А.Г., Решение уравнения Кона-Шема для молекулы углерода методом опорной функции / А.В. Береговой, А.Г. Шкловский // Международная конференция "Дифференциальные уравнения и их приложения", Белгород (26-31 мая 2013 г.), с. 36-37.