

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЛОТНОСТЕЙ СЖАТЫХ ИОНОВ

А.Г. Шкловский

Белгородский Государственный университет, Белгород, ул. Победы 85

В работе обсуждается применение  $X_\alpha$ -метода Слетера к моделированию самосогласованных электронных плотностей сжатых ионов. Создан программный модуль, позволяющий достаточно быстро производить самосогласование ионных плотностей. Создан алгоритм самосогласованного расчета сжатых ионов меди. Электронные плотности моделируются системами сплайнов. Обсуждается достигнутая точность самосогласования, приведены графики электронных плотностей.

The application of  $X_\alpha$  Slater method for the modeling self-consistent electron densities of compression ions is discussed in the given work. The program module permissive to make self-consistency of ion's densities was created. Algorithm of program meant to self-consistent calculated of compressed copper ions are adducted here. The electron densities are designed by spline systems. The attained accuracy of consistent is discussed. The diagrams of electron densities are cited.

В начале 50-х годов 20-го века Слетером [1] был предложен  $X_\alpha$  метод, успешно применявшийся к атомам, молекулам и твердым телам. В 60-х годах он был обоснован в рамках теории функционала электронной плотности [2,3] и занял важное место в ряду других методов, применяемых для расчётов электронной плотности.

С тех пор в рамках этого приближения были проведены многочисленные расчеты электронных свойств атомов, молекул и твердых тел. Цель настоящей работы заключается в том, чтобы описать алгоритм, приспособленный к быстрому получению самосогласованных волновых функций. Дело в том, что нахождение собственных функций и собственных значений из дифференциальных уравнений Шредингера или интегро-дифференциальных уравнений Кона-Шема не может быть осуществлено непосредственно средствами какой-то системы компьютерной математики (например Maple 8). Тем более, что уравнения Кона-Шема приходится решать самосогласованным образом, так как для получения электронной плотности используются волновые функции, найденные в результате решения уравнения с уже заданной электронной плотностью.

Для лучшего понимания сделанных в работе приближений дадим краткую сводку результатов метода функционала электронной плотности.

### МЕТОД ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ.

В результате работ Слетера, имевших целью упростить вычисление обменного члена в приближении Хартри-Фока (ХФ), был разработан так называемый  $X_\alpha$ -метод [1], в котором обменная энергия представлена в виде функции плотности частиц, взятой из расчетов для однородного электронного газа и умноженной на постоянную  $\alpha$  :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ОФ}}^{\text{ХФ}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i\uparrow, j\uparrow} n_i n_j \iint \frac{u_{i\uparrow}^*(\vec{r}_1) u_{j\uparrow}(\vec{r}_2) u_{j\uparrow}(\vec{r}_1) u_{i\uparrow}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \\
 &\quad -\frac{1}{2} \sum_{i\downarrow, j\downarrow} n_i n_j \iint \frac{u_{i\downarrow}^*(\vec{r}_1) u_{j\downarrow}(\vec{r}_2) u_{j\downarrow}(\vec{r}_1) u_{i\downarrow}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &\approx -\alpha \frac{9}{4} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \left[ \rho_{\uparrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) \right] d\vec{r} = E_{\text{ОФ}}^{\text{Х}\alpha}.
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

Здесь  $u_{i\uparrow}(\vec{r})$  – волновая функция электрона со спином  $\uparrow$  в состоянии  $i$ ,

$$\rho_{\uparrow}(\vec{r}) = \sum_{i\uparrow} n_i |u_{i\uparrow}(\vec{r})|^2 \quad - \quad \text{плотность электронов с фиксированным}$$

направлением спина,  $n_i$  – число заполнения состояния  $i$ . Здесь и далее, где это не оговорено особо, интегрирование осуществляется по объему атома.

Формулы записаны в атомных единицах:  $\hbar = e^2 = m_e = 1$ , которые будут в дальнейшем использоваться. Для однородного электронного газа  $\alpha = \frac{2}{3}$ . Варьирование выражения для энергии с упрощенным обменным членом (1.1) приводит к значительно более простой системе, уравнений для волновых функций, чем система уравнений ХФ. Впрочем, это не единственное достоинство  $X_\alpha$ -метода.

Условие минимума полной энергии, как функционала от электронной плотности дает уравнение для определения плотности и тем самым позволяет рассчитать многие важные характеристики системы электронов во внешнем поле. Результаты этих расчетов, несмотря на грубость приближения, дают разумное согласие с экспериментом.

Успехи  $X_\alpha$ -метода Слэтера наводили на мысль, что одночастичная плотность, может иметь фундаментальное значение в теории многочастичных систем. Четкая формулировка этого положения была дана в работе Хоенберга и Кона, относящейся к 1964 г. [3]. Они доказали следующую теорему, носящую ныне их имя и положившую начало бурно развивающемуся направлению в физике систем многих частиц: теории функционала плотности.

### **Теорема Хоенберга и Кона**

1. Энергия невырожденного основного состояния системы  $N$  тождественных бесспиновых заряженных фермионов во внешнем поле является однозначным функционалом плотности частиц.

2. Этот функционал на множестве плотностей, подчиненных нормировочному условию

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad (1.2)$$

принимает минимальное значение при плотности, соответствующей основному состоянию рассматриваемой системы.

Здесь и далее будет использоваться выражение для электронной плотности вида:

$$\rho_{\uparrow}(\vec{r}) = \sum_{i\uparrow} n_i |u_{i\uparrow}(\vec{r})|^2 \quad (1.3)$$

Внешнее поле характеризуется локальным скалярным потенциалом  $V(\vec{r})$ .

С этим доказательством связан один тонкий момент, известный, как проблема « $V$ -представимости». Он заключается в том, что функционал плотности в ходе доказательства рассматривается лишь, на множестве плотностей  $\rho(\vec{r})$ , которые могут быть представлены в виде (1.3) с одночастичной волновой функцией, определяемой внешним потенциалом  $V(\vec{r})$ .

Для вычисления волновых функций  $u_{i\sigma}(\vec{r})$  Кон и Шэм [5] получили уравнение:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\chi,\sigma}(\vec{r}) \right] u_{i\sigma}(\vec{r}) = e_{i\sigma}(\vec{r}) u_{i\sigma}(\vec{r}), \quad (1.4)$$

где третий член – потенциал Хартри [4], а четвертый – обменно-корреляционный потенциал

$$V_{\chi,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{\chi\sigma}[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})}, \quad \sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}. \quad (1.5)$$

Это уравнение аналогично уравнению Шредингера для невзаимодействующих частиц во внешнем потенциале

$$V_{\sigma}^{\text{эф}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{\chi,\sigma}(\vec{r}). \quad (1.6)$$

Энергия основного состояния может быть вычислена по формуле

$$E_G[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})] = \sum_{i\sigma} e_{i\sigma} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}(\vec{r}) V_{\chi,\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{\chi\sigma}[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})], \quad (1.7)$$

где сумма по  $i, \sigma$  включает  $N$  наименьших значений  $e_{i\sigma}$ . Это условие определяет полный спин системы.

Отметим, что никаких предположений относительно вида многочастичной волновой функции системы при выводе уравнений (1.4) не делалось, поэтому нет оснований рассматривать  $u_{i\sigma}(\vec{r})$  как одночастичные волновые функции в смысле Хартри-Фока.

Имеется важное соотношение, раскрывающее физический смысл собственных значений в уравнениях (1.4) и (1.7):

$$\partial E / \partial n_j = e_j. \quad (1.8)$$

#### ПОЛУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ИОНА МЕДИ.

В настоящей работе обсуждается алгоритм моделирования самосогласованных электронных плотностей сжатых ионов на примере иона меди. Электронные плотности моделируются системами сплайнов. Этот программный модуль позволяет достаточно быстро производить самосогласование ионных плотностей, однако в нем нельзя проанализировать поведение решения для достаточно малых шагов  $h$ .

Данный модуль используется, чтобы получить самосогласованную электронную плотность иона меди с радиусом  $R=7$ . Заряд ядра меди равен 29. Ион меди является сферически симметричным, т.е. требуется решить уравнение Шредингера с потенциалом  $V(r)$ , зависящим только от расстояния  $r$  от электрона до ядра.

Чтобы решить уравнение Шредингера в случае сферически симметричного потенциала, зависящего только от  $r$  (центральные силы), целесообразно ввести сферические координаты с помощью формул:

$$\begin{aligned}x &= r \cdot \sin \vartheta \cos \varphi, \\y &= r \cdot \sin \vartheta \sin \varphi, \\z &= r \cdot \cos \vartheta,\end{aligned}\quad (2.1)$$

где  $z$  – полярная ось,  $\vartheta$  – угол между полярной осью и радиус вектором  $r$ , угол  $\varphi$  характеризует поворот вокруг полярной оси. В этих координатах оператор Лапласа имеет вид:

$$\Delta^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} A, \quad (2.2)$$

где  $A$  – оператор, зависящий только от углов:

$$A = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (2.3)$$

В атомной системе единиц расстояние измеряется в боровских радиусах (0.0529 нм), энергия – в Хартри (1Ha=2Ry). При этом уравнение (1.4) допускает разделение переменных:

$$\psi_n(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} \chi_{nl}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi). \quad (2.4)$$

Радиальное уравнение для функции  $\chi_{nl}(r)$  запишется в виде:

$$-\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{d^2 \chi_{nl}(r)}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi_{nl}(r) \right) + V(r) \cdot \chi_{nl}(r) = E_n \cdot \chi_{nl}(r), \quad (2.5)$$

а функция  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$  удовлетворяет дифференциальному уравнению для сферических гармоник

$$AY_{l,m}(\vartheta, \varphi) + l \cdot (l+1) \cdot Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = 0, \quad (2.6)$$

Величина  $l(l+1)$  возникает при разделении переменных  $r$ ,  $\vartheta$ ,  $\varphi$ . Несингулярные решения существуют лишь в том случае, если  $l$  – целое число:  $l = 0, 1, 2, \dots$ . Для каждого целого  $l$  существует  $2l+1$  несингулярных однозначных решений, отвечающих различным значениям  $m$  ( $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ ). При заполнении атомных оболочек следует учитывать также наличие спина. Поэтому полное заполнение электронной плотности в атоме характеризуется квантовыми числами  $n$  – главное квантовое число,  $l$  – собственное значение квадрата полного момента,  $m$  – значение  $z$  – проекции момента количества движения,  $s$  – значение  $z$  – проекции спина.

Будем пользоваться нормировкой сферических гармоник в соответствии с условием:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \vartheta \cdot |Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)|^2 d\vartheta = 1. \quad (2.7)$$

Для создания алгоритма численного решения уравнения (2.5) выразим вторую производную через конечные разности:

$$-\frac{1}{2} \cdot \left( \frac{y^n_{k+1} - 2 \cdot y^n_k + y^n_{k-1}}{h^2} - \frac{l(l+1) \cdot y^n_k}{r^2} \right) + V_k \cdot y^n_k = E_n \cdot y^n_k, \quad (2.8)$$

где  $y^n_k = \chi_{nl}(h \cdot k)$  – узельная функция,  $V_k = V(h \cdot k)$  – узельный потенциал, а  $h$  – расстояние между узлами, которое будем называть шагом решения. Разностное уравнение (2.8) может быть записано в виде системы линейных уравнений для узельных функций  $y^n_k$ . Это задача на определение собственных векторов  $y^n_k$  и собственных значений  $E_n$  для трехдиагональной матрицы. Приемлемая точность достигается при использовании шага  $h=0,01$  боровских радиуса и матриц размером  $700 \times 700$ .

Для нахождения потенциала  $V(r)$  используем метод итераций. На первой итерации электронная плотность  $\rho(r)$  может быть задана любой положительной убывающей функцией, удовлетворяющей условию нормировки:

$$4 \cdot \pi \cdot \int_0^R \rho(r) \cdot r^2 dr = N_e, \quad (2.9)$$

где  $N_e$  – число электронов в ионе. Для меди  $N_e = 28$ , т.е.  $Z - N_e = 1$ . Потенциал  $V(r)$  выражается через электронную плотность согласно (1.6):

$$V(r) = \frac{4 \cdot \pi}{r} \cdot \left( \int_r^R x^2 \cdot \rho(x) \cdot dx - r \cdot \int_r^R x \cdot \rho(x) \cdot dx \right) - \frac{(Z - N_e)}{r} + V_{ec}(r). \quad (2.10)$$

Здесь  $R$  – размер атома в боровских радиусах,  $V_{ec}(r)$  – обменно-корреляционный потенциал, который можно выбрать разными способами. Для определенности здесь выбран обменно-корреляционный потенциал в форме  $X_\alpha$ -потенциала Слэтера:

$$V_{X\alpha}(r) = -\frac{3}{2} \cdot \alpha \cdot \left( \frac{3}{\pi} \cdot \rho(r) \right)^{1/3}, \quad (2.11)$$

где  $\alpha$  в соответствии с расчетами Шварца [6] выбирается равным 0.70697. Далее используется потенциал, полученный из электронной плотности, образованной в результате смещения в равных долях электронной плотности, взятой с предыдущей итерации и электронной плотности, полученной по формуле:

$$\rho_{new}(r) = 2 \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1) \cdot |\chi_{nl}(r)|^2 / r^2. \quad (2.12)$$

Для получения электронной плотности иона меди использован модуль со следующим алгоритмом расчета:

1. Используя систему сплайнов, моделируем начальную плотность (плотность, полученную на предыдущей итерации) –  $R_0$ .
2. Формируем потенциал (2.10), (2.11) в уравнении Кона-Шема для s-электронов ( $l = 0$ )
3. Формируем трехдиагональную матрицу, аппроксимирующую уравнение Кона-Шема (2.8).
4. Находим ее собственные вектора  $y^n_k$  и собственные значения  $E_n$  для s-электронов.
5. Выделяем s-состояния с самой маленькой энергией (энергия приводится в Ry, 1 Ry=13.6 ev).
6. Повторяем процедуру составления массива значений потенциала для p-электронов ( $l = 1$ ) (находим собственные вектора  $y^n_k$  и собственные значения  $E_n$  для p-электронов, выделяем p-состояния с самой маленькой энергией).
7. Повторяем процедуру составления массива значений потенциала для d-электронов ( $l = 2$ ) (находим собственные вектора  $y^n_k$  и собственные значения  $E_n$  для d-электронов, выделяем d-состояния с самой маленькой энергией).
8. Создаем массив для новой аппроксимации электронных плотностей  $\rho_{new}$ . Этот массив в соответствии с формулой (2.12) заполняется значениями квадратов модулей волновых векторов  $y^n_k$ , соответствующих наименьшим собственным значениям энергии  $E_n$  с коэффициентами, сумма которых должна давать  $N_e$  – полный заряд электронной оболочки иона меди ( $N_e = 28$ ):

$$N_e = 2 \cdot \sum_{n=1}^{n_{max}} \sum_{l=0}^{l_{max}} (2l+1). \quad (2.13)$$

9. Проверяем качество аппроксимации, сумма компонентов массива  $R_1[k]$  должна быть равна заряду оболочки:

$$N_e = \sum_{k=1}^N R_1[k] \quad (2.14)$$

10. Создаем массив  $R_2[k]$  из начальной электронной плотности для осуществления процедуры смешения и заполняем его.

11. Создаем массив  $R_3[k]$  для хранения узельной функции, составленной из элементов массива  $\frac{R_1[k]}{4 \cdot \pi \cdot (h \cdot k)^2}$ , аналогичной массиву  $R_2[k]$  и заполняем его.

12. Проверяем качество аппроксимации, сумма  $R_3[k] \cdot 4 \cdot \pi \cdot (h \cdot k)^2$  по всем  $k$  должна быть равна заряду оболочки ( $N_e = 28$ ).

13. Осуществляем процедуру смешения новой, полученной в массиве  $R_3[k]$  плотности с коэффициентом 0,5 и старой, полученной в массиве  $R_2[k]$  плотности с коэффициентом 0,5. Результат заносим в массив  $R_4[k]$ .

14. Осуществляем сплайн-интерполяцию массива  $R_4[k]$  для использования в дальнейших итерациях в виде функции  $Ro(r)$ .

15. С помощью функции смены типов **unapply** преобразовываем сплайн в функцию от  $r$ .

16. Проверяем условие нормировки новой функции  $Ro(r)$ .

17. Строим график разности начальной и конечной электронной плотности  $Ro(r)$  для проверки необходимости продолжения процесса итерации.

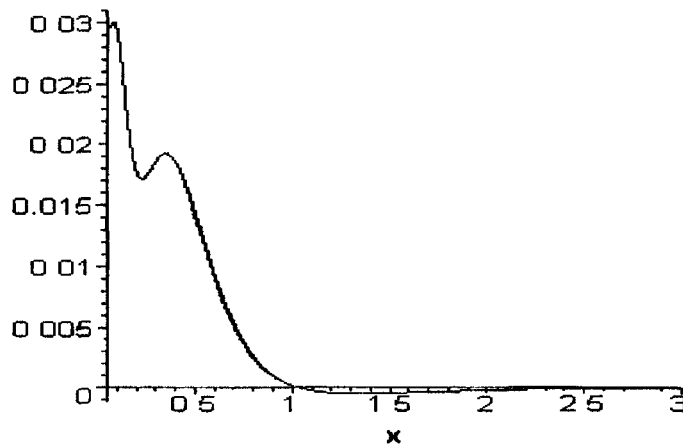


Рис. 1. Разность между электронными плотностями, полученными на последней и предпоследней итерациях для шага решения  $h=0.01$

На рисунке 1 проиллюстрировано качество самосогласования электронной плотности иона меди для шага решения  $h=0.01$ . Поскольку шаг  $h$  выбран равным 0,01, то вблизи ядра полученная электронная плотность оказывается достаточно грубым приближением к самосогласованной электронной плотности, являющейся точным решением интегро-дифференциального уравнения (2.5) с потенциалом (2.10). Для улучшения качества полученного решения следует разработать другой модуль, позволяющий получить самосогласованную электронную плотность для разностного уравнения (2.8) с шагом  $h$  менее 0,01.

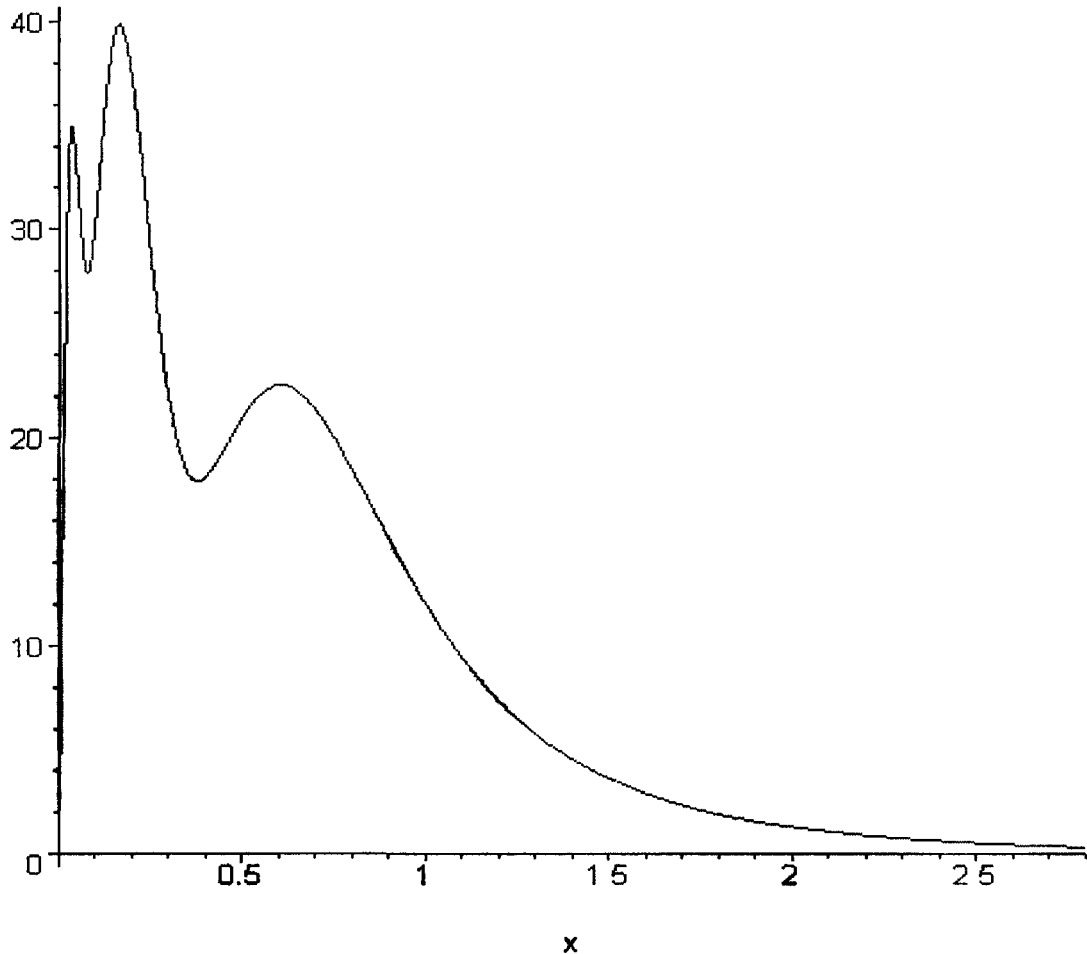


Рис. 2. Самосогласованная электронная плотность сжатого иона меди в интервале от 0 до 2,8 боровских радиуса. Видны пики электронной плотности, связанные с s, p и d-оболочками.

На рисунке 2 показана электронная плотность иона меди, умноженная на весовой множитель  $r^2$ . Этот множитель возникает при интегрировании по сферическим координатам в интеграле по  $r$ . Видны три резких пика, связанных с оболочечной структурой.

Отметим, что качество самосогласованного расчета особенно впечатляет, если учесть, что совпадение с точностью до 0,03 происходит между функциями, значения которых по порядку величины около 40. Аналогично могут быть получены электронные плотности с любым другим  $R$ .

### Список литературы

1. Slater J. C. – Phys. Rev, 1951, v. 82, p. 538.
2. Теория неоднородного электронного газа, под ред. С. Лундквиста и Н. Марча Москва «Мир», 1987, 400 с.
3. Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev. B, 1964, v. 136, p. 864.
4. Hartree D. R. Proc. Camb. Phil. Soc., 1927, v. 24, p. 111.
5. Kohn W., Sham L. J. Phys. Rev. A, 1965, v. 140, p. 1133.
6. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твёрдых тел. – М.. Мир, 1978, 658 с.