

## АППРОКСИМАЦИЯ ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА В МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

А.Г. Шкловский

Белгородский государственный университет,  
308007, г. Белгород, ул. Студенческая, 14,  
e-mail: ShklovskiyAG@mail.ru

Описана модель расчета полной энергии сферически симметричного атома в приближении локального функционала электронной плотности с аппроксимированной обменно-корреляционной энергией. Проведено сравнение рассчитанной полной энергии для лёгких атомов с экспериментом.

Ключевые слова: аппроксимация, обмен, корреляция, функционал электронной плотности.

### Введение

В настоящей работе предпринята попытка улучшения приближения локальной плотности для обменно-корреляционной энергии в рамках теории функционала электронной плотности. Предлагаемый метод использован для нахождения полной энергии сферически симметричных лёгких атомов от гелия до аргона. Чтобы отличать этот вариант от других, будем называть его приближением аппроксимированного локального потенциала (ПАЛП).

Далее будет использоваться атомная система единиц  $\hbar = e^2 = m_e = 1$ .

В работе [1] приведена формула для вычисления полной энергии атома в рамках теории функционала электронной плотности:

$$E = T_e[n] + E_{har}[n] + E_{xc}[n] + \int V_e(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

где  $T_e[n]$  – функционал кинетической энергии,  $E_{har}[n]$  – функционал Хартри:

$$E_{har}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2)$$

$V_e(\mathbf{r})$  – кулоновский потенциал взаимодействия электрона с ядром, а обменно-корреляционная энергия  $E_{xc}[n]$  дается выражением

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}_1)\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3)$$

Здесь

$$\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int_0^1 d\lambda (g_\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - 1), \quad (4)$$

где  $g_\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  – парная корреляционная функция для модифицированной системы с электрон-электронным взаимодействием, измененным в  $\lambda$  раз, где  $\lambda$  пробегает значения от 0 (для не взаимодействующей системы электронов) до 1 (электрон-электронное взаимодействие включено полностью).

Формулы (1 – 4) точные. В приближении локального потенциала (ПЛП) вводится обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на одну частицу  $\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ , и полная обменно-корреляционная энергия (3) записывается в виде



$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5)$$

Пусть осуществлена некая аппроксимация функции  $\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  в выражении (3). Приведем вывод уравнения Кона-Шема для атома в приближении аппроксимированного локального потенциала (ПАЛП) электронной плотности. Будем искать минимум функционала (1) при условии

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e, \\ \bullet \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (6)$$

Здесь функция  $\Psi_i(\mathbf{r})$  является решением уравнения Кона-Шема:

$$[-(1/2)\Delta + V_{at}(\mathbf{r})] \cdot \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Как обычно, считаем, что уравнение Кона-Шема описывает систему невзаимодействующих квазичастиц с энергией  $\varepsilon_i$ , находящихся во внешнем потенциале  $V_{at}(\mathbf{r})$ . Электронная плотность квазичастиц  $n(\mathbf{r})$  та же, что и у электронов в атоме, поэтому для функционала  $T_e[n]$  имеем выражение

$$T_e[n] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int V_{at}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (8)$$

Теперь все функционалы в (1) известны явно т.к. минимум функционала определяется из равенства нулю его первой вариации, то при очень малом изменении электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ , например, за счёт малого изменения потенциала  $V_{at}(\mathbf{r})$ , поправки к  $E$  будут второго порядка малости. Следовательно, если параметры аппроксимации подбираются из условия равенства полной экспериментальной энергии для атома, взятой, например, из [2], значению функционала (1), полученному для электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ , то вблизи от правильной электронной плотности аппроксимированный функционал с точностью до второго порядка малости совпадает с точным. Поэтому можно брать его вариацию по электронной плотности, считая параметры аппроксимации постоянными. Вычисляя вариацию функционала (1) по электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  и приравнявая её к нулю, получим выражение для неизвестного потенциала  $V_{at}(\mathbf{r})$ :

$$V_{at}(\mathbf{r}) = v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{har}(\mathbf{r}) - \frac{Z}{r}. \quad (9)$$

Здесь  $Z$  – заряд ядра атома,  $v_{har}(\mathbf{r})$  – хартриевский и  $v_{xc}(\mathbf{r})$  – обменно-корреляционный потенциалы.

При аппроксимации функции  $\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  для атома следует учитывать, что, во-первых, она должна быть симметрична:

$$\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \bar{h}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad (10)$$

во-вторых, на больших расстояниях от ядра обращаться в ноль

$$\lim_{|\mathbf{r}_1|, |\mathbf{r}_2| \rightarrow \infty} \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (11)$$

и, в-третьих, для  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ , лежащих внутри атома, удовлетворять правилу сумм [1]:

$$\int d\mathbf{r}_2 n(\mathbf{r}_2) \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1, \\ \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1. \quad (12)$$

### Аппроксимация обменно-корреляционной энергии

При аппроксимации функции  $\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  в атоме, как показано в [3], удобно из неё



выделить константу, определяемую из (12) и описывающую компенсацию усредненно-го самодействия, которое входит в функционал Хартри:

$$\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left( -\frac{1}{N_e} + \eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right) \cdot \Theta(R - |\mathbf{r}_1|) \cdot \Theta(R - |\mathbf{r}_2|). \quad (13)$$

Здесь  $N_e$  – число электронов в атоме,  $R$  – радиус атома,  $\Theta(x) = \begin{cases} 1, x > 0, \\ 0, x < 0 \end{cases}$  – функ-

ция, обеспечивающая наличие обмена и корреляции только внутри атома, а  $\eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  – функция, описывающая перераспределение плотности заряда за счёт процессов обмена и корреляции. Закон сохранения полного заряда (6) имеет вид

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_2 n(\mathbf{r}_2) \eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= 0, \\ \int d\mathbf{r}_1 n(\mathbf{r}_1) \eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Подставляя в выражение для полной энергии (1)  $\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  в виде (13), для суммы обменно-корреляционной и хартриевской энергий получим

$$E_{xc}[n] + E_{har}[n] = \frac{(N_e - 1)}{2N_e} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + E_{xcp}[n], \quad (15)$$

где  $E_{xcp}[n]$  – энергия взаимодействия перераспределённых за счёт процессов обмена и корреляции зарядов:

$$E_{xcp}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_1)\eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (16)$$

Интеграл в (15) называется функционалом Хартри с компенсированным усредненным самодействием [3].

В ПАЛП для сферически симметричного атома  $n(\mathbf{r}) = n(r)$  и функция  $\eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  выбирается в виде:

$$\eta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -(N_e - 1) \cdot F(r_1) \cdot F(r_2), \quad (17)$$

где аппроксимирующая функция  $F(r)$  зависит только от модуля  $r$  и не зависит от углов. Функция  $F(r)$ , описывающая перераспределение плотности заряда за счёт процессов обмена и корреляции в ПАЛП, имеет вид:

$$F(x) = x \cdot \ln(x\alpha) \cdot \exp(-\beta x^2). \quad (18)$$

Здесь введены две константы. Константа  $\alpha$  определяет точку, в которой натуральный логарифм, а следовательно, и функция  $F(r)$  меняет знак. Равенство (17) гарантирует выполнение свойства (10). При любом положительном  $\beta$  выполняется свойство (11). Множитель  $(N_e - 1)$  в (17) связан с тем, что отдельно учитывается средний вклад в перераспределение зарядовой плотности от каждого электрона, участвующего в процессах обмена и корреляции. Этот множитель гарантирует отсутствие обмена и корреляции для водородоподобных атомов. Закон сохранения полного заряда (14) требует, чтобы функция  $F(r)$  удовлетворяла условию

$$\int_0^{\infty} r^2 F(r) n(r) dr = 0, \quad (19)$$

что легко реализуется для заданного  $\alpha$  подбором константы  $\beta$  при самосогласованном решении уравнения Кона-Шема (7).

По аналогии с (5) для сферического атома, можно ввести обменно-корреляционную энергию перераспределённого заряда, приходящуюся на одну частицу  $\varepsilon_{xcp}(n(r), r)$ , и записать функционал  $E_{xcp}[n]$  в виде

$$E_{xcp}[n] = \int \varepsilon_{xcp}(n(r), r) \cdot n(r) dr. \quad (20)$$



Тогда из (16) – (20) получаем в ПАЛП выражение для  $\varepsilon_{xcp}(n(r), r)$  в атоме:

$$\varepsilon_{xcp}(n(r), r) = (N_e - 1) \frac{2\pi F(r)}{r} \int_r^R x^2 F(x) n(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx \quad (21)$$

Выведем явное выражение для потенциала  $V_{at}(r)$  в ПАЛП. Для суммы  $v_{hor}[r] + v_{xc}[r]$  хартриевского и обменно-корреляционного потенциалов, входящих в (9), варьируя (15) по электронной плотности  $n(r)$ , получим выражение:

$$v_{xc}[r] + v_{hor}[r] = \frac{(N_e - 1)}{N_e} \int d\mathbf{r}_2 \frac{n(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} + \delta E_{xcp}[n] / \delta n(r). \quad (22)$$

Так как функция  $F(r)$  для атома не зависит от электронной плотности, то, варьируя в (22) по  $n(r)$  функционал (16), получим потенциал перераспределённого заряда  $\delta E_{xcp}[n] / \delta n(r)$  для сферического атома в виде

$$\delta E_{xcp}[n] / \delta n(r) = (N_e - 1) \frac{v_{xcp}(r)}{r} = 2\varepsilon_{xcp}(r). \quad (23)$$

Здесь введено обозначение  $v_{xcp}(r)$  для среднего перераспределённого заряда, приходящегося на одну частицу:

$$v_{xcp}(r) = 4\pi F(r) \int_r^R x^2 F(x) n(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx. \quad (24)$$

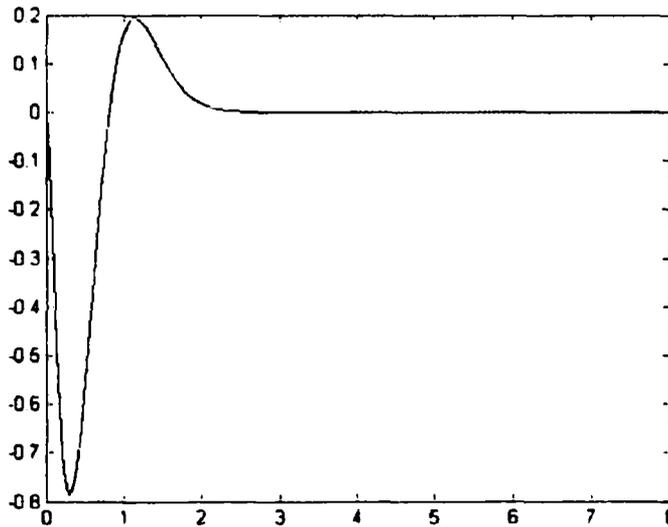


Рис. 1. Потенциал перераспределённого заряда  $2\varepsilon_{xcp}(r)$  в атоме азота.

Расстояние электрона от ядра даётся в радиусах Бора

На рис. 1 приведён график потенциала перераспределённого заряда  $2\varepsilon_{xcp}(r)$  для изолированного атома азота. Из (24) видно, что в ПАЛП для атома средний перераспределённый заряд  $v_{xcp}(r)$ , приходящийся на одну частицу, получается локальным без дополнительных приближений. Константа  $\alpha = 1,22625$  подобрана так, чтобы рассчитанная полная энергия изолированного атома азота совпадала с исправленной на величину релятивистской поправки экспериментальной полной энергией [2], которая равна 1485,3 эВ. Константа  $\beta = 0,49584967$  определяется из условия (19) в процессе самосогласования  $n(r)$  при заданной величине  $\alpha$ .

Подставляя в (9) выражения (22) – (24) с аппроксимирующей функцией (18), получим



$$V_{at}(r) = -\frac{Z}{r} + \frac{(N_e - 1)}{r} \cdot (1 - R_{har}(r) + v_{xcp}(r)). \quad (25)$$

Здесь введено обозначение  $R_{har}(r)$  для среднего хартриевского заряда, приходящегося на одну частицу:

$$R_{har}(r) = \frac{4\pi}{N_e} \int_0^R x^2 n(x) \left(1 - \frac{r}{x}\right) dx. \quad (26)$$

### Вычислительный эксперимент

Проведем апробацию выведенных формул на примере расчетов полных энергий лёгких атомов от He до Ar. Для нахождения усреднённой по сфере электронной плотности  $n(r)$  и занятых уровней энергии  $\epsilon_i$  используется итерационный метод решения самосогласованного уравнения Кона-Шема (7) с потенциалом (25), описанный в работах [4,5].

Для удобства перепишем выражение (1) для полной энергии в виде

$$E = \sum_{\alpha=1}^{N_e} \epsilon_{\alpha} - \int V_{at}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{har}[n] + E_{xc}[n] + \int V_e(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (27)$$

Подставляя (25) в (27) и приводя подобные члены, получим выражение

$$E = \sum_{\alpha=1}^{N_e} \epsilon_{\alpha} - (N_e - 1) \cdot 2\pi \cdot \int_0^R r \cdot n(r) \cdot (1 - R_{har}(r) + v_{xcp}(r)) dr. \quad (28)$$

В табл. 1 приведены результаты расчета полной энергии лёгких атомов и экспериментальные энергии из работы [2]. Полная энергия атома рассчитывалась по формулам (28), (26) и (24), а функция  $F(r)$  – по формуле (18). В табл. 1 приведены также параметры аппроксимирующей функции для соответствующих атомов.

Таблица 1

Результаты расчета полной энергии лёгких атомов и экспериментальные энергии [2].  
Энергии даны в электрон-вольтах

Z	Атом	Экс	Етеор	$\alpha$	$\beta$
2	He	-79,0	-78,998	1,1363	0,29094079
3	Li	-203,5	-203,499	1,2170	0,28225304
4	Be	-399,04	-399,039	1,03992	0,28863197
5	B	-670,8	-670,799	1,07956	0,37303674
6	C	-1029,7	-1029,699	1,14840	0,44584763
7	N	-1485,3	-1485,297	1,22625	0,49584967
8	O	-2042,5	-2042,501	1,32995	0,56895741
9	F	-2713,5	-2713,501	1,43607	0,63914002
10	Ne	-3508,1	-3508,099	1,54189	0,70294244
11	Na	-4414,7	-4414,699	1,64640	0,64670828
12	Mg	-5443,1	-5443,099	1,75363	0,63117069
13	Al	-6594,0	-6594,001	1,85915	0,66484102
14	Si	-7873,2	-7873,199	1,96212	0,75924173
15	P	-9285,1	-9285,101	2,06050	0,89374172
16	S	-10832,3	-10832,299	2,15582	1,05820263
17	Cl	-12520,7	-12520,697	2,24578	1,24015181
18	Ar	-14354,6	-14354,602	2,33054	1,43536444

### Заключение

В настоящей работе был использован вариант ПАЛП метода функционала электронной плотности для вычисления обменно-корреляционной энергии атома, который позволяет рассчитывать полную энергию многоэлектронных систем с точностью до до-



лей электрон-вольта. Важной особенностью метода является непрерывный переход от многоэлектронных атомов к водородоподобным атомам.

В заключение хочется отметить, что предложенная модификация метода функционала электронной плотности позволяет при очень высокой скорости расчетов получать полные энергии атомов с экспериментальной точностью.

### Литература

1. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста, Н. Марча, – М.: Мир, 1987. – 400 с.
2. Синько Г.В. Описание систем многих частиц методом функционала плотности // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества. – М.: Наука, 1989.–С.197-230.
3. Старовойтов А.С., Шкловский А.Г. Обменно-корреляционная энергия в методе локального функционала электронной плотности // Научные ведомости БелГУ: Серия «Физико-математические науки». – 2006. – № 6(26). – Вып.12 – С. 114-121.
4. Шкловский А.Г. Моделирование электронных плотностей сжатых ионов // Научные ведомости БелГУ: Серия «Физико-математическая». – 2004. – №3(20). – Вып. 9. – С. 191-197.
5. Шкловский А.Г., Сидельников Г.И. Алгоритм численного решения уравнения Дирака в центрально симметричном поле // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2004. – Т. 9. – № 12. – С. 4–9.

## APPROXIMATION OF EXCHANGE-CORRELATION POTENTIAL IN THE FUNCTIONAL OF ELECTRONIC DENSITY METHOD

A.G. Shklovskij

Belgorod State University, Studencheskaja street, 14, Belgorod, 308007, Russia

This article describes the model of calculation of spherical symmetric atom full energy as a local functional of electronic density approximation with approximated exchange-correlation energy. The comparison of computed value of full energy for light atoms and the experimental value was made.

Key words: approximation , exchange, correlation, functional of electronic density.