ЧЕБЫШЕВСКИЙ СБОРНИК

Том 21. Выпуск 4.

УДК 519.6, 51.7

DOI 10.22405/2226-8383-2020-21-4-72-84

Дискретный подход к решению вариационной задачи теории функционала плотности в реальном пространстве

В. Г. Заводинский, О. А. Горкуша

Виктор Григорьевич Заводинский — доктор физико-математических наук, профессор, Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН (г. Хабаровск).

e-mail: 684bmts@rambler.ru

Ольга Александровна Горкуша — кандидат физико-математических наук, Хабаровское отделение Института прикладной математики ДВО РАН (г. Хабаровск).

*e-mail: 684bmts@rambler.ru***Аннотация**

Разработан метод решения вариационной задачи функциональной теории плотности в рамках безорбитального подхода с обобщенной градиентной аппроксимацией. Способ основан на вычислении потенциала обмена-корреляции с использованием итеративной процедуры. Расчеты испытаний для двухатомных систем показали, что наш подход позволяет найти энергию связывания атомов и равновесное межатомное расстояние в димерах примерно с той же точностью, что и метод Кон-Шама, но гораздо быстрее.

Ключевые слова: безорбитальный метод, функционал плотности, GGA-потенциал.

Библиография: 21 названий.

Для цитирования:

В. Г. Заводинский, О. А. Горкуша. Дискретный подход к решению вариационной задачи теории функционала плотности в реальном пространстве // Чебышевский сборник, 2020, т. 21, вып. 4, с. 72–84.

CHEBYSHEVSKII SBORNIK

Vol. 21. No. 4.

UDC 519.6, 51.7

DOI 10.22405/2226-8383-2020-21-4-72-84

A discrete approach for solving the variation problem of the density functional theory in real space

V. Zavodinsky, O. Gorkusha

Victor Grigorievich Zavodinsky — Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Institute for Material Studies, Khabarovsk Division, Far-Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Khabarovsk).

e-mail: 684bmts@rambler.ru

Olga Alexandrovna Gorkusha — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Khabarovsk Division of the Institute for Applied Mathematics, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences (Khabarovsk).

e-mail: 684bmts@rambler.ru

Abstract

The author has developed a method of solving the variation problem of the density functional theory within the framework of the orbital-free approach with the generalized gradient approximation. The method is based on calculating the exchange -correlation potential using an iterative procedure. Test calculations for two-atom systems have shown that our approach allows the coupling energy of atoms and equilibrium interatomic distance in dimers to be found with about the same accuracy as the Kohn-Sham method, but much faster.

Keywords: orbital-free, density functional, GGA-potential.

Bibliography: 21 titles.

For citation:

V. Zavodinsky, O. Gorkusha, 2020, "A discrete approach for solving the variation problem of the density functional theory in real space", *Chebyshevskii sbornik*, vol. 21, no. 4, pp. 72–84.

1. Введение

Теория функционала плотности (ТФП) является одним из подходов к нахождению решения задач квантовой механики для многоатомных систем [1]. Основным положением ТФП является утверждение о том, что стационарное состояние квантовой системы определяется ее равновесной электронной плотностью $\rho(r)$ ($r \in \mathbb{R}^3$), которая минимизирует функционал электронной энергии данной системы E_{el} :

$$E_{el}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \varepsilon(\rho) dr \quad (1)$$

при условии постоянства количества электронов $N_{el} = \int \rho(r) dr$ в системе, то есть удовлетворяет вариационному уравнению

$$\delta \left\{ \int \varepsilon(\rho) dr - \int \mu(r) \rho(r) dr \right\} = \int \frac{\partial}{\partial \rho} (\varepsilon(\rho) - \mu(r) \rho) \delta \rho(r) dr = 0, \quad (2)$$

из которого следует

$$\frac{\partial \varepsilon(\rho)}{\partial \rho} - \mu(r) = 0. \quad (3)$$

Здесь $\varepsilon(\rho)$ — плотность полной электронной энергии, $\mu(r)$ — так называемый химический потенциал электрона, то есть потенциал одного электрона в системе. Для бесконечных квантовых систем μ — константа, для конечных же систем (электронная плотность которых стремится на бесконечности к нулю) $\mu = \mu(r)$ есть функция координат. Величина $\varepsilon(\rho)$ складывается из нескольких частей:

$$\varepsilon(\rho) = V(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \varphi(r) \rho(r) + \varepsilon_{kin}(\rho) + \varepsilon_{ex-c}(\rho), \quad (4)$$

где $V(r)$ — внешний потенциал, $\varphi(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$ — электростатический потенциал Хартри, $\varepsilon_{kin}(\rho)$ и $\varepsilon_{ex-c}(\rho)$ — плотности кинетической и обменно-корреляционной энергий. Используя (3) и (4), получаем

$$\begin{aligned} V(r) + \varphi(r) + \mu_{kin}(r) + \mu_{ex-c}(r) - \mu(r) &= 0, \\ \mu_{kin}(r) &= \frac{\partial \varepsilon_{kin}(\rho)}{\partial \rho}, \mu_{ex-c}(r) = \frac{\partial \varepsilon_{ex-c}(\rho)}{\partial \rho}. \end{aligned} \quad (5)$$

В отличие от других составляющих энергии, для которых существуют точные или приближенные математические представления в виде функций плотности, кинетическая энергия до

настоящего времени не имеет удовлетворительного описания в терминах плотности. В рамках подхода Кона и Шэма (КШ)[2] ее вычисляют, используя волновые функции (орбитали), и таким образом проблема решения вариационной задачи фактически снимается. Однако в последние два десятилетия интерес к развитию ТФП без использования волновых орбиталей заметно оживился, поскольку он сулит возможность описания свойств систем, содержащих сотни тысяч и даже миллионы атомов. Большинство групп, работающих в данном направлении, пытаются найти и использовать некие универсальные функционалы кинетической энергии [3]–[8]. Однако в недавних работах [9, 10] было показано, что универсальных функционалов кинетической энергии существовать не может. Поэтому мы в своих работах по развитию безорбитального подхода (БО) пошли по пути поиска функционалов кинетической энергии, индивидуальных для каждого типа атомов (т. е. для каждого химического элемента). Таким образом нам удалось построить подход к моделированию атомных систем — сначала в приближении псевдопотенциалов [11]–[15], а затем и для полных потенциалов, соответствующих реальным, многоэлектронным атомам [16].

В перечисленных работах [11]–[16] при вычислении обменно–корреляционной энергии мы ограничивались приближением локальной плотности (Local Density Approximation, LDA), которое соответствует случаям, когда электронная плотность в системе слабо зависит от координат. А именно, мы использовали формулы [2], [3]:

$$\varepsilon_{ex-c}(\rho) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3} + \begin{cases} \gamma(1 + \beta_1\sqrt{r_s} + \beta_2r_s)^{-1}, & r_s \geq 1; \\ A\ln(r_s) + B + Cr_s\ln(r_s) + Dr_s, & r_s < 1, \end{cases} \quad (6)$$

где

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}, \gamma = -0.1423, \beta_1 = 1.0529, \beta_2 = 0.3334, \\ A = 0.0311, B = -0.048, C = 0.002, D = -0.0116.$$

Однако это приближение плохо работает для атомов с сильно локализованными электронами (типа В, С, N, O) и еще хуже для атомов с d -электронами (типа переходных металлов). В этих случаях необходимо использование приближения, содержащего производные плотности (градиенты) (Generalized Gradient Approximation, GGA)[9]. Возникающая при этом необходимость нахождения производных плотности приводит к большим вычислительным проблемам, которые усугубляются тем, что при решении вариационной задачи мы имеем дело не только с обменно–корреляционной энергией $\varepsilon_{ex-c}(\rho)$, но и с ее производной по плотности, то есть с обменно–корреляционным потенциалом, содержащим вторые производные плотности:

$$\varepsilon_{ex-c}(\rho) = \varepsilon_{ex}(\rho) + \varepsilon_c(\rho); \varepsilon_{ex}(\rho) = \rho(r)\varepsilon_{ex}^{unif}F_{ex}, \varepsilon_c(\rho) = \rho(r)(\varepsilon_c^{unif} + H), \quad (7)$$

где

$$\varepsilon_{ex}^{unif} = \frac{-3kF_{ex}}{4\pi}, kF_{ex} = (3\pi^2\rho(r))^{1/3}; \\ F_{ex} = 1 + k - \frac{k}{1 + \nu s^2/k}, s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2kF_{ex}\rho(r)}, k = 0.804, \nu = \frac{\beta\pi^2}{3}, \beta = 0.066725; \\ \varepsilon_c^{unif} = -2a(1 + a_1r_s)\ln\left(1 + \frac{1}{\varsigma}\right), \varsigma = 2a(\beta_1 + \beta_2r_s + \beta_3r_s^{3/2} + \beta_4r_s^2), r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)}\right)^{1/3}, \\ a = 0.0310907, \alpha_1 = 0.2137, \beta_1 = 7.5957, \beta_2 = 3.5876, \beta_3 = 1.6382, \beta_4 = 0.49294, \\ H = \gamma\ln\left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\frac{1 + At^2}{1 + AT^2 + A^2t^4}t^2\right), A = \frac{\beta}{\gamma} \cdot \frac{1}{\exp(-\varepsilon_c^{unif}/\gamma) - 1}, t = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2k_s\rho(r)},$$

$$k_s = \sqrt{\frac{4k_{Fex}}{\pi}}, \gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}.$$

Для сравнения мы провели расчеты обменно–корреляционного потенциала с использованием приближений как в GGA, так и в LDA для димера C_2 .

В случае LDA вычисление потенциала не вызывает особых сложностей, и может быть проведено в декартовых координатах с необходимой точностью. Вычисление же GGA–потенциала, содержащего градиенты плотности, сталкивается с известной проблемой невысокой точности численного дифференцирования, для преодоления которой необходимо уменьшать шаг дифференцирования: мы используем шаг 0.1 атомной единицы (1 а.е равна 0.0529 нм) и дальнейшее его уменьшение технически невозможно.

Рис. 1: Сравнение поведения обменно–корреляционного потенциала в приближениях LDA и GGA для димера C_2 .

На рис. 1 показано поведение обменно–корреляционного потенциала в LDA и GGA приближениях для димера C_2 .

При вычислении градиента $\nabla\rho$, входящего в GGA–потенциал, используется Фурье–преобразование. Из рис. 1 видно, что в случае LDA обменно–корреляционный потенциал ведет себя гладко, а в случае GGA на соответствующей кривой имеются острые пики, обусловленные погрешностями численного дифференцирования. А так как численное решение вариационной задачи (3) находится итерационным способом, то погрешности численного дифференцирования накапливаются в процессе итераций, что приводит к расходимости итерационного процесса.

Поэтому для вычисления GGA–потенциала и его использование в итерационной процедуре мы разработали специальную (дискретную) методику.

2. Дискретное вычисление GGA–потенциала

Обозначим через $F(\rho(r))$ полный потенциал атомной системы, состоящей из N_{at} атомов, в которой n -атом расположен в точке $R_n \in \Omega \subset \mathbb{R}^3$ и относится к типу T_n (тип — это химический элемент):

$$F(\rho(r)) = \sum_n^{N_{at}} \frac{Z(T_n)}{|r - R_n|} + \varphi(r) + \mu_{kin}(\rho) + \mu_{ex-c}(\rho), \quad (8)$$

где n — номер атома в системе, $Z(T_n)$ — полный ядерный заряд атома с номером n . Перепишем вариационную задачу (3) в терминах $F(\rho(r))$:

$$F(\rho(r)) - \mu(r) = 0. \quad (9)$$

Наша цель — найти плотность ρ , которая удовлетворяет этому соотношению. Для нахождения $\rho(r)$ будем использовать метод последовательных приближений (метод простых итераций):

$$\rho(r; i) = \begin{cases} \rho(r; i-1) + K \cdot F(r; i-1)\rho(r; i-1), & i = 1; \\ \rho(r; i-1) + K \cdot (F(r; i-1) - \mu(r; i-1))\rho(r; i-1), & i > 1. \end{cases} \quad (10)$$

где $\rho(r; i)$ — плотность на i -итерации, K — параметр, контролирующий процедуру сходимости, а в качестве химического электронного потенциала $\mu(r; i)$ берется среднее значение полного потенциала, вычисленного на итерациях i и $i-1$:

$$\mu(r; i) = \frac{1}{2}(F(r, i) + F(r, i-1)), \quad i \geq 1. \quad (11)$$

На нулевой итерации плотность системы задается как сумма сферических плотностей одиночных невзаимодействующих атомов

$$\rho(r; 0) = \sum_n^{N_{at}} \rho_{sphere}(n; |r - R_n|), \quad (12)$$

где $\rho_{sphere}(n; radius)$ — равновесная плотность атома с номером n , заданная в сферической системе координат. Найти атомные плотности можно при помощи любой программы, обеспечивающей нахождение равновесного состояния одиночного атома в рамках полноразмерного метода КШ. Мы использовали для этих целей пакет FHI98pp [18].

Теперь вычислим полный потенциал атомной системы $F(r; i)$, $i \geq 0$. Вычисляя на нулевой итерации $F(r; i)$, воспользуемся аддитивностью электростатического потенциала [17]. Поэтому, согласно (8)

$$F(r; 0) = \sum_n^{N_{at}} \frac{Z(T_n)}{|r - R_n|} + \sum_n^{N_{at}} \varphi(\rho_{sphere}(n; |r - R_n|)) + \mu_{kin}(\rho(r; 0)) + \mu_{ex-c}(\rho(r; 0)). \quad (13)$$

Для нахождения кинетического потенциала используется подход, описанный в работе [16], в основе которого лежат расчеты одиночных атомов методом КШ и использование для них условия $F(\rho(r)) = 0$. Для нахождения $\mu_{ex-c}(\rho(r; 0))$ запишем равенство (12) в виде:

$$\rho(r; 0) = \rho_{sphere}(n(r); |r - R_{n(r)}|) + \Delta\rho(r; 0), \quad (14)$$

где $n(r)$ — номер ближайшего к точке r атома. Тогда $\Delta\rho(r; 0) \ll \rho_{sphere}(n(r); |r - R_{n(r)}|)$. Представляя $\mu_{ex-c}(\rho(r; 0))$ в виде ряда Тейлора по функции $\rho(r; 0)$, в каждой точке $r \in \Omega$, получаем

$$\mu_{ex-c}(\rho(r; 0)) = \mu_{ex-c}(\rho_{sphere}) + \left. \frac{d\mu_{ex-c}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho_{sphere}} \cdot \Delta\rho(r; 0) + o((\Delta\rho(r; 0))^2) \quad (15)$$

— в этой формуле $\rho_{sphere} = \rho_{sphere}(n(r); |r - R_{n(r)}|)$, $\frac{d\mu_{ex-c}(\rho)}{d\rho}$ вычисляется в сферической системе координат и $\mu_{ex-c}(\rho_{sphere})$ вычисляется по формулам (5) и (7).

На последующих итерациях $i \geq 1$, согласно (8) и (10)

$$F(r; i) = \sum_n^{N_{at}} \frac{Z(T_n)}{|r - R_n|} + \varphi(\rho(r; i-1)) + \varphi(\Delta\rho(r; i)) + \mu_{kin}(\rho(r; i)) + \mu_{ex-c}(\rho(r; i)), \quad (16)$$

где

$$\Delta\rho(r; i) = K \cdot F(r; i - 1)\rho(r; i - 1) \cdot [i = 1] + K \cdot (F(r; i - 1) - \mu(r; i - 1)) \cdot [i > 1] \quad (17)$$

(запись $[A]$ означает значение логического выражения A).

Алгоритм вычисления слагаемых $\varphi(\Delta\rho(r; i))$ и $\mu_{kin}(\rho(r; i))$ изложено в работах [17] и [16]. Здесь мы остановимся на вычислении $\mu_{ex-c}(\rho(r; i))$ в GGA -приближении.

Плотность $\rho(r; i)$ не является суммой сферических плотностей — разложим GGA -потенциал в ряд Тейлора по функции ρ , используя (10) и (17), и вычисляя $\frac{d\mu_{ex-c}(\rho)}{d\rho}$ в декартовой системе координат:

$$\begin{aligned} \mu_{ex-c}(\rho(r; i)) &= \mu_{ex-c}(\rho(r; i - 1) + \Delta\rho(r; i)) = \\ &= \mu_{ex-c}(\rho(r; i - 1)) + \left. \frac{d\mu_{ex-c}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho(r; i-1)} \cdot \Delta\rho(r; i) + o((\Delta\rho(r; i))^2). \end{aligned} \quad (18)$$

Поставим в соответствие итерационным соотношениям (10)–(18) дискретный аналог.

Зададим в расчетной области $\Omega \in \mathbb{R}^3$ две сетки $Sph^s(\Omega)$, $Cart^h(\Omega)$:

$$Sph^s(\Omega) = \bigcup_n^{N_{at}} Sph^s(\Omega, n),$$

$$Sph^s(\Omega, n) = \{R_n + (r_{ir} \sin \theta_j \cos \varphi_j, r_{ir} \sin \theta_j \sin \varphi_j, r_{ir} \cos \theta_j) | ir = \overline{1, N_{radius}}, j = \overline{1, N_{rays}}\},$$

$$Cart^h(\Omega) = \{(kh, lh, mh) | k, l, m = \overline{1, N_{cart}}\},$$

где последовательность радиусов $\{r_{ir}\}_{ir=1}^{N_{radius}}$ ($r_{ir} > 0$) — геометрическая прогрессия с шагом $s > 1$, последовательности углов $\{\theta_j\}_{j=1}^{N_{rays}}$, $\{\varphi_j\}_{j=1}^{N_{rays}}$, получены разбиением сферы с помощью вписанного икосаэдра, а затем дроблением граней икосаэдра на более мелкие грани. Построенные таким образом сетки $Sph^s(\Omega; n)$ обладают однородностью — все вершины имеют одинаковое число соседей [20].

Введем обозначение: $I_n(f)$ — интерполяционный полином для функции f , совпадающий с f в n точках из множества $\mathfrak{I}$.

В каждом узле (n, ir, j) сетки $Sph^s(\Omega)$ разностное уравнение, соответствующее (15), представим в виде

$$[\mu_{ex-c}(\rho)]_{n, ir, j} = [\mu_{ex-c}(\rho_{sphere})]_{n, ir} + \frac{[\mu_{ex-c}(\rho_{sphere})]_{n, ir+1} - [\mu_{ex-c}(\rho_{sphere})]_{n, ir}}{[\rho_{sphere}]_{n, ir+1} - [\rho_{sphere}]_{n, ir}} \cdot [\Delta\rho]_{n, ir, j}, \quad (19)$$

где, согласно (10) и (14)

$$\begin{aligned} [\Delta\rho]_{n, ir, j} &= [\rho]_{n, ir, j} - [\rho_{sphere}]_{n(r_{ir}), ir}, \\ [\rho]_{n, ir, j} &= [\rho_{sphere}]_{n, ir} + \sum_{\substack{n' \neq n \\ ir' : |(n, ir, j) - R_{n'}| \in [r(ir'), r(ir'+1)] \\ \mathfrak{I} = \{ir' - 1, ir', ir' + 1\}}} I_3(\rho_{sphere}(n'; radius)). \end{aligned} \quad (20)$$

В узлах (k, l, m) декартовой сетки $Cart^h(\Omega)$ GGA -потенциал и $\Delta\rho$ вычислим следующим образом. Положим

$$N(k, l, m) = \#\{(n, ir, j) | (n, ir, j) \in \Pi_h(k, l, m)\},$$

где $\Pi_h(k, l, m)$ куб с длиной стороны, равной h , и с центром в точке (kh, lh, mh) . Определим также множество $\varphi(k, l, m)$ — множество ближайших к вершинам куба $\Pi_h(k, l, m)$ узлов из сетки $Sph^s(\Omega)$. Тогда на 0-итерации возьмем значения GGA -потенциала и $\Delta\rho$ в узлах декартовой сетки как средние значения в соответствующих областях:

- Если $N(k, l, m) > 0$, то

$$\begin{aligned} [\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^0 &= \frac{1}{N(k, l, m)} \sum_{(n,ir,j) \in \Pi_h(k,l,m)} [\mu_{ex-c}(\rho)]_{n,ir,j}, \\ [\Delta\rho]_{k,l,m}^0 &= \frac{1}{N(k, l, m)} \sum_{(n,ir,j) \in \Pi_h(k,l,m)} [\Delta\rho]_{n,ir,j}. \end{aligned} \quad (21)$$

- В противном случае

$$\begin{aligned} [\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^0 &= \frac{1}{8} \sum_{(n,ir,j) \in \wp(k,l,m)} [\mu_{ex-c}(\rho)]_{n,ir,j}, \\ [\Delta\rho]_{k,l,m}^0 &= \frac{1}{8} \sum_{(n,ir,j) \in \wp(k,l,m)} [\Delta\rho]_{n,ir,j} \end{aligned} \quad (22)$$

(верхние индексы в величинах в правых частях равенств указывают на номер итерации). Плотность ρ на нулевой итерации в узлах декартовой сетки находится по формуле (12):

$$[\rho]_{k,l,m}^0 = \sum_{\substack{n \\ ir: |(k,l,m) - R_n| \in [r(ir), r(ir+1)] \\ \mathcal{I} = \{ir-1, ir, ir+1\}}} I_3(\rho_{sphere}(n; radius)). \quad (23)$$

Как видим, на нулевой итерации в разностных формулах (19)–(22) обменно-корреляционный GGA-потенциал зависит от GGA-потенциала отдельного атома $\mu_{ex-c}(\rho_{sphere})$. Он находится с высокой точностью в сферической системе координат, поскольку сама плотность одного атома зависит только от радиуса сферы с центром в точке расположения атома, и в областях с большим градиентом плотности (вблизи расположения атома) шаг изменения радиуса очень мал.

Для вычисления GGA-потенциала на итерации с номером $i \geq 1$ обратимся к соотношениям (12), (13), (16)–(18). Положим

$$[\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^{-1} = \sum_{\substack{n \\ ir: |(k,l,m) - R_n| \in [r(ir), r(ir+1)] \\ \mathcal{I} = \{ir-1, ir, ir+1\}}} I_3(\mu_{ex-c}(\rho_{sphere}(n; radius))).$$

Тогда разностные уравнения, соответствующие соотношениям (18), (17), (16), (13), (11) запишем в виде

$$[\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^i = [\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^{i-1} + \frac{[\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^{i-1} - [\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^{i-2}}{[\Delta\rho]_{k,l,m}^{i-1}} \cdot [\Delta\rho]_{k,l,m}^i; \quad (24)$$

$$[\Delta\rho]_{k,l,m}^i = K \cdot [F]_{k,l,m}^{i-1} \cdot [\rho]_{k,l,m}^{i-1} [i = 1] + K ([F]_{k,l,m}^{i-1} - [\mu]_{k,l,m}^{i-1}) [\rho]_{k,l,m}^{i-1} [i > 1]; \quad (25)$$

$$[\rho]_{k,l,m}^i = [\rho]_{k,l,m}^{i-1} + [\Delta\rho]_{k,l,m}^i;$$

$$[F]_{k,l,m}^i = \sum_n^{N_{at}} \frac{Z(A_n)}{|(k, l, m) - R_n|} + [\varphi]_{k,l,m}^i + [\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^i + [\mu_{kin}(\rho)]_{k,l,m}^i, \quad (26)$$

$$\begin{aligned}
 [F]_{k,l,m}^0 &= \sum_n^{N_{at}} \frac{Z(A_n)}{|(k,l,m) - R_n|} + [\varphi]_{k,l,m}^0 + [\mu_{ex-c}(\rho)]_{k,l,m}^0 + [\mu_{kin}(\rho)]_{k,l,m}^0, \\
 [\varphi]_{k,l,m}^0 &= \sum_{\substack{n \\ ir: |(k,l,m) - R_n| \in [r(ir), r(ir+1)] \\ \mathcal{I} = \{ir-1, ir, ir+1\}}} I_3(\varphi_{sphere}(n; radius)); \\
 [\mu]_{k,l,m}^i &= \begin{cases} [F]_{k,l,m}^0, & i = 1; \\ \frac{1}{2}([F]_{k,l,m}^i + [F]_{k,l,m}^{i-1}), & i > 1. \end{cases} \quad (27)
 \end{aligned}$$

При вычислении $[F]_{k,l,m}^0$ используется $\varphi_{sphere}(n; radius)$ — потенциал Хартри атома с номером n , заданный в сферической системе координат. Найти его можно также, как равновесную плотность одного атома при помощи любой программы, обеспечивающей нахождение равновесного состояния одиночного атома в рамках полноэлектронного метода КШ. Как мы говорили, для этих целей использовался пакет FHI98pp [18].

Таким образом, задача свелась к нахождению рекуррентных последовательностей

$$\{[\rho]_r^i\}_{i \geq 0}, \{[\Delta\rho]_r^i\}_{i \geq 0}, \{[\mu_{ex-c}(\rho)]_r^i\}_{i \geq 0}, \{[\mu]_r^i\}_{i \geq 0}, \{[F]_r^i\}_{i \geq 0}$$

в каждой точке r декартовой сетки $Cart^h(\Omega)$ в следующем порядке:

- На 0- итерации по формулам (23), (21), (22), (26) вычисляются $[\rho]_r^0, [\Delta\rho]_r^0, [\mu_{ex-c}(\rho)]_r^0, [F]_r^0$.
- На i - итерации ($i > 0$) по формулам (25) вычисляются $[\Delta\rho]_r^i$ и $[\rho]_r^i$. Далее вычисляются $[\mu_{ex-c}(\rho)]_r^i, [F]_r^i, [\mu]_r^i$ — соотношения (24), (26), (27).

Предлагаемый нами дискретный подход к вычислению GGA-потенциала был протестирован при решении вариационной задачи (3) для димеров B₂, C₂, N₂, и O₂. В качестве примера на рис. 2 показано поведение величины $F(\rho(r)) - \mu(r)$ для димера углерода в зависимости от числа итераций с использованием дискретного вычисления GGA-потенциала. Из рисунка видно, что итерационная процедура сходится быстро — уже на третьей итерации величина $F(\rho(r)) - \mu(r)$ близка к нулю.

На основе этих расчетов были определены равновесные расстояния и величины энергии связи атомов, приведенные в таблице 1.

Для вычисления энергии связи атомов в системе, к полной электронной энергии в (1) необходимо добавить энергию отталкивания атомных ядер E_{rep} :

$$E_{rep} = \sum_{k,l; k \neq l}^{N_{at}} \frac{Z(T_k)Z(T_l)}{|R_k - R_l|}.$$

Энергия связи E_b вычисляется по формуле

$$E_b = \frac{1}{N_{at}} (E_{el} + E_{rep} - \sum_{k=1}^{N_{at}} E_{el}^{[k]}),$$

где $E_{el}^{[k]}$ — полная энергия одного атома. Для нахождения равновесной энергии связи расстояния между атомами в димере изменялись и проводилась серия расчетов для нахождения минимальной полной энергии.

Рис. 2: Поведение $F(\rho(r)) - \mu(r)$ для GGA-приближения в процессе итераций.

Таблица 1: Равновесные расстояния $d(\text{\AA})$ и энергия связи E_b (абсолютное значение) димеров

	Метод	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂
E_b, eV	БО	1.56	4.50	6.30	7.15
	ELK	2.00	4.69	9.31	3.82
	ЭКСП.	1.60	3.00	5.00	2.60
$d_0, \text{\AA}$	БО	1.64	1.16	1.06	1.19
	ELK	1.68	1.25	1.03	1.19
	ЭКСП.	1.59	1.24	1.10	1.15

Примечание. БО — наши безорбитальные расчеты, ELK — расчеты с использованием полно-электронного пакета ELK методом КШ [19], ЭКСП. — экспериментальные результаты [21].

Из таблицы видно, что результаты БО расчетов согласуются с экспериментальными данными не хуже, чем результаты расчетов по методу КШ.

Одно из главных преимуществ БО подхода заключается в высокой скорости вычислений, которая проявляется в быстрой сходимости решения вариационной задачи. На рис. 3 приведен график величины энергии связи в димере C₂ в зависимости от числа итераций. Из этого рисунка видно, что равновесная энергия связи достигается уже на четвертой итерации. Аналогичные расчеты, проведенные с использованием пакета ELK демонстрируют сходимость энергии только на сороковой итерации. То есть, мы можем говорить о том, что наш подход увеличивает скорость расчетов на порядок.

3. Заключение

Наш дискретный метод продемонстрировал высокую эффективность на примере двухатомных систем. Мы провели сравнение полученных результатов (энергии связи и равновесного

Рис. 3: Зависимость энергии связи от числа итераций.

межатомного расстояния) с экспериментальными данными и полноэлектронными расчетами методом КШ. При тестировании мы убедились, что наш подход позволяет находить энергию связи атомов в димере и равновесное межатомное расстояние примерно с той же точностью, что и полноэлектронный метод КШ, но гораздо быстрее.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hohenberg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas// Physical Review. 1964. №136, P. B864–B871.
2. Kohn W., Sham J.L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects// Phys. Rev.. 1965. №140. P. A1133–A1138.
3. Garcíá- González P., Alvarellos J.E., Chacón E. Nonlocal symmetrized kinetic- energy density functional: Application to simple surfaces// Phys. Rev.. 1998. №57. P. 4857–4862.
4. Gomez S., Gonzalez L.E., Gonzalez D.J., Stott M.J., Dalgic S., Silbert M.J. Orbital free ab initio molecular dynamic study of expanded liquid Cs// Non-Cryst. Solids. 1999. № 250-252. P. 163–167.
5. Wang Y. A, Carter E. A. Orbital- free kinetic- energy density functional theory. In: Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry. Schwartz, S.D.. Ed. Springer, Dordrecht.: 2002. P. 117–184.
6. Huajie Chen, Aihui Zhou. Orbital- free density functional theory for molecular structure calculations// Numerical Mathematics: Theory, Methods and Applications. 2008. №1. P. 1–28.
7. Hung L., Carter E. A. Accurate Simulations of Metals at the Mesoscale: Explicit Treatment of 1 Million Atoms with Quantum Mechanics// Chemical Physics Letters. 2009. №475. P. 163–170.

8. Karasiev V.V., Chakraborty D., Trickey S.B. Progress on New Approaches to Old Ideas: Orbital- Free Density Functionals. In: Many-Electron Approaches in Physics, Chemistry and Mathematics. Mathematical Physics Studies// Eds: Bach V, Delle S.L. Ed. Springer. Dordrecht.: 2014. P. 113–135.
9. Sarry A.M., Sarry M.F. To the density functional theory// Physics of Solid State. 2012. Vol.54. №6. P. 1315–1322.
10. Bobrov V.B., Trigger S.A. The problem of the universal density functional and the density matrix functional theory// Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2013. Vol.116. №4. P. 635–640.
11. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. A new Orbital-Free Approach for Density Functional Modeling of Large Molecules and Nanoparticles// Modeling and Numerical Simulation of Material Science. 2015. №5. P. 39–47.
12. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. Development of an orbital free approach for simulation of multiatomic nanosystems with covalent bonds// NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS. 2016. Vol. 7. №3. P. 427–432.
13. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. Development of the orbital free approach for heteroatomic systems
NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS. 2016. Vol.7. №6. P. 1010–1016.
14. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. New Orbital Free Simulation Method Based on the Density Functional Theory// Applied and Computational Mathematics. 2017. Vol. 6. №4. P. 189–195.
15. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. Orbital- free modelling method for materials contained atoms with d- electrons// International Journal of Scientific Research in Computer Science, Engineering and Information Technology. 2018. Vol. 3. №7. P. 57–62.
16. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. On a possibility to develop a full-potential orbital-free modeling approach// NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS. 2019. Vol. 0. №4. P. 402–409.
17. Gorkusha O.A., Zavodinsky V.G. On the Calculation of the Interaction Potential in Multi-atomic Systems// Computational Mathematics and Mathematical Physics. 2019. Vol 59. № 2. P. 313-321.
18. Fuchs M., Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory// Computational Physics Communications. 1999. №119. P. 67–98.
19. URL: <http://elk.sourceforge.net>.
20. Parthasarathy, V.N., Graichen, C.M., Hathaway, A.F. A comparison of Tetrahedron Quality Measures// Finite Elements in Analysis and Design. Elsevier. 1993. №15. P. 255-261.
21. Huber K.R., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules// Litton Educational Publishing. N.Y.: 1979. 732 p.

REFERENCES

1. Hohenberg H., Kohn W. "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review*, 1964, no. 136, pp. B864–B871.
2. Kohn W., Sham J.L. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.*, 1965, no. 140, pp. A1133–A1138.
3. Garcíá- González P., Alvarellos J. E., Chacón E. "Nonlocal symmetrized kinetic- energy density functional: Application to simple surfaces", *Phys. Rev.*, 1998, no. 57, pp. 4857–4862.
4. Gomez S., Gonzalez L. E., Gonzalez D. J., Stott M. J., Dalgic S., Silbert M. J. "Orbital free ab initio molecular dynamic study of expanded liquid Cs", *Non-Cryst. Solids*, 1999, no. 250-252, pp. 163–167.
5. Wang Y. A, Carter E. A. "Orbital- free kinetic- energy density functional theory", In: *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*, Schwartz, S.D., Ed. Springer, Dordrecht.: 2002, pp. 117–184.
6. Huajie Chen, Aihui Zhou. "Orbital- free density functional theory for molecular structure calculations", *Numerical Mathematics: Theory, Methods and Applications*, 2008, no. 1, pp. 1–28.
7. Hung L., Carter E. A. "Accurate Simulations of Metals at the Mesoscale: Explicit Treatment of 1 Million Atoms with Quantum Mechanics", *Chemical Physics Letters*, 2009, no. 475, pp. 163–170.
8. Karasiev V. V., Chakraborty D., Trickey S. B. "Progress on New Approaches to Old Ideas: Orbital- Free Density Functionals", in: *Many-Electron Approaches in Physics, Chemistry and Mathematics. Mathematical Physics Studies*. Eds: Bach V, Delle S. L. Ed. Springer, Dordrecht.: 2014, pp. 113–135.
9. Sarry A. M., Sarry M. F. "To the density functional theory", *Physics of Solid State*, 2012, vol. 54, no. 6, pp. 1315–1322.
10. Bobrov V. B., Trigger S. A. "The problem of the universal density functional and the density matrix functional theory", *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2013, vol. 116, no. 4, pp. 635–640.
11. Zavodinsky V. G., Gorkusha O. A. "A new Orbital-Free Approach for Density Functional Modeling of Large Molecules and Nanoparticles", *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, 2015, no 5, pp. 39–47.
12. Zavodinsky V. G., Gorkusha O. A. "Development of an orbital free approach for simulation of multiatomic nanosystems with covalent bonds", *NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS*, 2016, vol. 7, no.3, pp. 427–432.
13. Zavodinsky V. G., Gorkusha O. A. "Development of the orbital free approach for heteroatomic systems", *NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS*, 2016, vol. 7, no. 6, pp. 1010–1016.
14. Zavodinsky V. G., Gorkusha O. A. "New Orbital Free Simulation Method Based on the Density Functional Theory". *Applied and Computational Mathematics*, 2017, vol. 6, no. 4, pp. 189–195.
15. Zavodinsky V. G., Gorkusha O. A. "Orbital- free modelling method for materials contained atoms with d- electrons", *International Journal of Scientific Research in Computer Science, Engineering and Information Technology*, 2018, vol. 3, no. 7, pp. 57–62.

16. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. “On a possibility to develop a full-potential orbital-free modeling approach“, *NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS*, 2019, vol. 10, no. 4, pp. 402–409.
17. Горкуша О.А., Заводинский В.Г. “О вычислении потенциала в многоатомных системах“, *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.*, 2019, vol. 59, no. 2, pp. 325–333
18. Fuchs M., Scheffler M. “Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of polyatomic systems using density-functional theory“, *Computational Physics Communications*, 1999, no. 119, pp. 67–98.
19. URL: <http://elk.sourceforge.net>.
20. Parthasarathy, V. N., Graichen, C. M., Hathaway, A. F. “A comparison of Tetrahedron Quality Measures“, *Finite Elements in Analysis and Design*, Elsevier, 1993, no. 15, pp. 255–261.
21. Huber K. R., Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*. Litton Educational Publishing, N.Y.: 1979, 732 p.

Получено 11.04.2020 г.

Принято в печать 22.10.2020 г.