

УДК 519.673, 539.182

## ОБМЕННО-КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ В МЕТОДЕ ЛОКАЛЬНОГО ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

А.С. Старовойтов\*, А.Г. Шкловский

Белгородский государственный университет,  
308007, г. Белгород, ул. Студенческая, 14

Описана модель расчета полной энергии сферически симметричного иона и атома натрия в методе локального функционала электронной плотности с простой моделью обменно-корреляционной энергии. Проведено сравнение точности расчета полной энергии и энергии ионизации иона и атома натрия в приближении локальной плотности (ПЛП) в модели Гуннарссона-Лундквиста.

**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 и энергии ионизации сферически симметричного иона и атома натрия.

В статье [1] нами было показано, что в ПЛП для полной энергии сферически симметричного положительного иона натрия можно воспользоваться приближенным выражением

$$E = \sum_{\eta, j, m} e_{\eta, j, m} - 2\pi N_e \int_0^R d\eta \cdot \eta \cdot n(\eta) + 8\pi^2 \int_0^R d\eta \cdot \eta \cdot n(\eta) \cdot \int_{\eta}^R dr_2 \cdot r_2 (r_2 - \eta) \cdot n(r_2) + 4\pi \int_0^R \eta^2 \cdot d\eta (\varepsilon_{xc}(n(\eta)) - v_{xc}(n(\eta))) \cdot n(\eta), \quad (1)$$

где  $N_e$  – число электронов в ионе,  $v_{xc}(n)$  – обменно-корреляционный потенциал:

$$v_{xc}(n) = \frac{d(n \cdot \varepsilon_{xc}(n))}{dn} \quad v_{xc}(n) = \frac{d(n \cdot \varepsilon_{xc}(n))}{dn}. \quad (2)$$

Здесь и в (1) функция  $\varepsilon_{xc}(n)$  задается в форме Гуннарссона-Лундквиста [2]:

$$\varepsilon_{xc}(n) = -\frac{0,458}{r_s} - 0,0666G\left(\frac{r_s}{11,4}\right), \quad (3)$$

где  $r_s$  – радиус Вигнера-Зейтца, определяемый формулой

$$\frac{4\pi}{3} r_s^3 = n^{-1}, \quad (4)$$

а функция  $G(x)$  имеет вид

$$G(x) = \frac{1}{2} \left[ (1+x^3) \ln(1+x^{-1}) - x^2 + \frac{x}{2} - \frac{1}{3} \right]. \quad (5)$$

---

\* Starovoytov@bsu.edu.ru

Вычисление полной энергии положительного иона натрия по формуле (1), дает величину  $-4398,13$  эВ. Экспериментальная величина, скорректированная на релятивистские поправки  $-4412,37$  эВ. Относительная погрешность составляет всего  $0,32\%$ .

Тем не менее, ПЛП обладает рядом серьезных недостатков. Например, вычислить энергию ионизации не только сложно, но и результат значительно отличается от эксперимента. Поведение эффективного потенциала на бесконечности не стремится к правильной асимптотике. Полученные в рамках ПЛП кристаллические спектры не согласуются с экспериментально найденными энергиями выхода электрона из кристалла, так как возникает сдвиг собственных значений относительно их величин, соответствующих точному обменно-корреляционному потенциалу, связанный с наличием фиктивного заряда.

В работе [3] строго доказано, что правильная электростатическая и обменно-корреляционная части полной энергии должны компенсировать друг у друга вклады от самодействия. Аналогичное требование должно быть предъявлено и к соответствующим вкладам в эффективный потенциал. Очевидно, что ПЛП этим требованиям не удовлетворяет. Еще в 80-е годы была предпринята попытка совместить широко известные методы Хартри и Хартри-Фока, в которых уделено большое внимание поправкам на самодействие с так называемыми методами «орбитального» или «оболочечного» функционала электронной плотности. С другой стороны, эти методы напрямую не основываются на теории функционала электронной плотности, хотя и близко с ней связаны. В этих методах полная энергия строится как функционал от некоторых составляющих полной плотности частиц, например плотностей, соответствующих одночастичным орбиталям или отдельным оболочкам в атоме. Минимизация полной энергии по отношению к этим составляющим дает одноэлектронные уравнения шредингеровского типа, но с разными эффективными локальными потенциалами для разных орбиталей или оболочек. В указанном отношении рассматриваемая схема отличается от любой схемы типа функционала плотности, которая всегда приводит к одному и тому же эффективному потенциалу для каждой орбитали и, следовательно, к ортогональным орбиталям [2].

### Простая модель обменно-корреляционной энергии

В настоящей работе делается попытка улучшить описание обменно-корреляционной энергии, которая позволит, как мы надеемся, совместить достоинства этих методов и избавиться от их недостатков.

Будем исходить из приведенной в работе [2] формулы для вычисления полной энергии многоэлектронных систем в рамках теории функционала электронной плотности

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (6)$$

где

$$v_{xc}(n(\vec{r})) \equiv \delta E_{xc}[n] / \delta n(\vec{r}), \quad (7)$$

а

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} n(\vec{r}_1) \bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) n(\vec{r}_2). \quad (8)$$

Здесь

$$\bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_0^1 d\lambda (g_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1), \quad (9)$$

где  $g_\lambda(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  – 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).

Отметим, что формулы (6-8) точные, а формулы (1-5) получаются из них в результате двух дополнительных предположений. Во-первых, при выводе (1) из (6-8) используется ПЛП

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (10)$$

где обменно-корреляционная энергия на одну частицу  $\varepsilon_{xc}$  используется в форме Гуннарссона-Лундквиста (3-5). Во-вторых, при выводе (1) из (6) дополнительно предполагается сферическая симметрия электронной плотности.

Функция  $\bar{h}$  должна удовлетворять следующим соотношениям: во-первых, она симметрична

$$\bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \bar{h}(\vec{r}_2, \vec{r}_1), \quad (11)$$

во-вторых, на достаточно больших расстояниях она обращается в ноль

$$\lim_{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1| \rightarrow \infty} \bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0, \quad (12)$$

и, в-третьих, она удовлетворяет правилу сумм:

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) \bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -1, \\ \int d\vec{r}_1 n(\vec{r}_1) \bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -1. \end{aligned} \quad (13)$$

При рассмотрении ограниченных систем (атомов или молекул) из функции  $\bar{h}$  можно выделить член, описывающий некоторую компенсацию усредненного самодействия, которое входит в потенциал Хартри

$$\bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{N_e} \Theta(R - |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) + \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (14)$$

где  $\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  – оставшаяся часть обменно-корреляционного взаимодействия, удовлетворяющая правилам сумм:

$$\begin{aligned} \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= 0, \\ \int d\vec{r}_1 n(\vec{r}_1) \eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Подставим в выражение для обменно-корреляционной энергии (8)  $\bar{h}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  в виде (14)

$$E_{xc}[n] = -\frac{1}{2N_e} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2) + E_{xcp}[n], \quad (16)$$

где

$$E_{xcp}[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} n(\vec{r}_1)\eta(\vec{r}_1, \vec{r}_2)n(\vec{r}_2). \quad (17)$$

Теперь можно надеяться, что оставшаяся часть обменно-корреляционной энергии  $E_{xcp}[n]$  окажется в силу (15) существенно меньшей по величине и лучше будет описываться соответствующим вкладом в ПЛП.

В отличие от «оболочечных» моделей формулы «усредненного» учета самодействия (16-17) не приводят к различным потенциалам для разных оболочек. Это позво-

ляет построить эффективный алгоритм для самосогласования электронной плотности, который не нарушает ортогональности одноэлектронных волновых функций.

С другой стороны, «усредненный» учет самодействия, выделенный в (16), не является точным учетом самодействия как в методе «оболочечного» функционала электронной плотности, потому что плотность обменно-корреляционной дырки  $-n(\vec{r}_2)/N_e$  в этом приближении оказывается пропорциональной полной плотности, а не отдельной парциальной ее составляющей. Поэтому нельзя рассчитывать, что результаты, полученные в этом подходе, совпадут с расчетами, проведенными методами «оболочечного» потенциала.

В настоящее время мы не имеем точных выражений для представления остаточного члена в обменно-корреляционной энергии  $E_{хср}[n]$ , поэтому для оценки эффективности предложенного подхода воспользуемся следующим приемом.

По аналогии с рассуждениями Линдгрена и Розена [4] для «оболочечного» потенциала с учетом самодействия, вместо приближенного выражения (10) для полной обменно-корреляционной энергии в ПЛП воспользуемся для остаточного члена в обменно-корреляционной энергии  $E_{хср}[n]$  следующим выражением:

$$E_{хср}[n] \approx \int \varepsilon_{хср}(n(\vec{r}))n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (18)$$

где

$$\varepsilon_{хср}(n(\vec{r})) \equiv \varepsilon_{хс}(n(\vec{r})) - \varepsilon_{хс}(n(\vec{r})/N_e). \quad (19)$$

Второй член в (19) вычисляется по формулам (3-5), в которых вместо полной электронной плотности подставлена доля этой плотности, отнесенная к одному из  $N_e$  электронов. Этот член представляет собой ПЛП для «усредненной» самообменно-корреляционной энергии. Поэтому его следует вычитать, чтобы не учесть эту часть дважды.

### Вычислительный эксперимент

Проведем апробацию выведенных формул на примере расчетов полной энергии и энергии ионизации положительного иона и атома натрия.

Для нахождения электронной плотности  $n(r)$  и занятых уровней энергии иона или атома  $e_{\eta,j,m}$  можно воспользоваться итерационными методами решения уравнения Дирака [5] с потенциалом Кона-Шема и обменно-корреляционным потенциалом (7), полученным при варьировании обменно-корреляционной энергии (16-19).

В соответствии с [5] радиальное уравнение Дирака можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} &\text{для } j = l + \frac{1}{2} \\ &-\frac{1}{2}y''(r) - P1(r) \cdot y'(r) + \\ &+ \left( \frac{j^2 - \frac{1}{4}}{2r^2} + V(r) + \frac{P1(r) \cdot \left(j + \frac{1}{2}\right)}{r} - \frac{(L2(r))^2}{2} \right) \cdot y(r) = e_{\eta,j,m} \cdot y(r), \end{aligned} \quad (20)$$

$$z(r) = \frac{1}{cLl(r)} \left( y'(r) - \frac{j + \frac{1}{2}}{r} \cdot y(r) \right), \quad (21)$$

для  $j = l - \frac{1}{2}$

$$-\frac{1}{2} y''(r) - P1(r) \cdot y'(r) + \left( \frac{\left( j + \frac{3}{2} \right) \left( j + \frac{1}{2} \right)}{2r^2} + V(r) - \frac{P1(r) \cdot \left( j + \frac{1}{2} \right)}{r} - \frac{(L2(r))^2}{2} \right) \cdot y(r) = e_{\eta, j, m} \cdot y(r), \quad (22)$$

$$z(r) = \frac{1}{cLl(r)} \left( y'(r) + \frac{j + \frac{1}{2}}{r} \cdot y(r) \right), \quad (23)$$

где  $P1(r) = \frac{V'(r)}{2Ll(r) \cdot c^2}$ ,  $L1(r) = 2 + \frac{L2(r)}{c}$ ,  $L2(r) = \frac{e_{\eta, j, m} - V(r)}{c}$ ,  $V(r)$  – ради-

альный потенциал.

Уравнения (20) и (22) могут быть записаны в виде системы следующих разностных схем [5] для каждого занятого энергетического уровня:

$$a[k] \cdot y[k-1] + (d[k] - e) \cdot y[k] + b[k] \cdot y[k+1] = 0, \quad (24)$$

$$y[0] = y[N1+1] = 0,$$

где  $a[k]$ ,  $b[k]$  и  $d[k]$  – коэффициенты, получаемые на основании уравнений (20), (22);  $N1$  – номер узла сетки, находящегося на границе иона  $R$ .

Учитывая, что для иона и атома натрия добавка к плотности, связанная с функцией  $z(r)$  из формул (21,23) пренебрежимо мала, введем дискретную радиальную волновую функцию иона для  $\eta$ -го номера решения  $\chi_{\eta, j, m}(r_k) = y[k]/r_k$ , где  $j$  и  $m$  – полупелые квантовые числа полного момента и его  $z$ -проекции,  $r_k$  – множество узлов, соответствующих равномерной сетке

$$\{r_k = h \cdot k, \quad h \cdot k = h, 2h, 3h, \dots, R\}, \quad (25)$$

где  $h$  – расстояние между узлами сетки,  $R$  – радиус сжатого иона,  $k$  – номер узла решения.

Дискретный радиальный потенциал  $V_k$  для уравнения Кона-Шема выбираем в виде:

$$V_k = \frac{(N_e - Z - 1)}{r_k} - \frac{4\pi(N_e - 1)}{r_k N_e} \left( \int_{r_k}^R x^2 n(x) dx - r_k \int_{r_k}^R x n(x) dx \right) + v_{xcp}(n(r_k)), \quad (26)$$

где  $Z$  – заряд ядра,  $v_{xcp}(n)$  – остаточный член в обменно-корреляционном потенциале, который аналогично формуле (7) получается с использованием формулы (17) для  $E_{xcp}$  в следующем виде:

$$v_{хсп}(n(\vec{r})) \equiv \delta E_{хсп}[n] / \delta n(\vec{r}). \quad (27)$$

Легко проверить, что потенциал (26) обладает правильной асимптотикой.

Системы уравнений (24) решаем итерационным методом. Вначале выбираем плотность заряда  $n(r)$  в виде экспоненциальной функции, удовлетворяющей условию нормировки:

$$4\pi \int_0^R r^2 n(r) dr = N_e, \quad (28)$$

вычисляем потенциал  $V_k$  согласно (26). Воспользовавшись этим потенциалом, находим решение систем уравнений (24) на первой итерации. По получившимся в результате  $i$ -той итерации волновым функциям  $y_k^i = \chi_{\eta,j,m}(r_k) \cdot r_k$  строим новую электронную плотность, используя формулу

$$n(r) = 2 \cdot \sum_{\eta,j,m} (2j+1) \cdot |\chi_{\eta,j,m}(r)|^2, \quad (29)$$

где суммирование ведется по всем занятым уровням, а затем рассчитываем новый потенциал  $V_k^i$  и снова решаем системы уравнений (24). Тонкости метода, связанные со сходимостью итерационного процесса и большим количеством узлов, необходимым для достижения нужной точности решения, описаны в работах [5] и [6]. Итерации повторяются до выполнения условия, при котором

$$\varepsilon_q = \max |n_q(r) - n_{q-1}(r)| < \varepsilon, \quad (30)$$

где  $\varepsilon_q$  – вычислительная погрешность на  $q$ -ой итерации,  $n_q(r)$  – электронная плотность, полученная после  $q$ -ой итерации,  $n_{q-1}(r)$  – плотность, полученная на предыдущей итерации, а  $\varepsilon$  – требуемая вычислительная погрешность численного решения.

Занятые уровни энергии иона и атома натрия  $e_{\eta,j,m}$  получаются как собственные значения систем (20) или (22) на последней итерации. Соответствующие радиальные волновые функции  $y_k^i = \chi_{\eta,j,m}(r_k) \cdot r_k$  получаются как собственные вектора этой системы. В результате получаем электронную плотность  $n(r)$  по формуле (29) с заданной точностью.

Подставим найденные  $n(r)$  и  $e_{\eta,j,m}$  в формулу

$$E = \sum_{\eta,j,m} e_{\eta,j,m} - 2\pi(N_e - 1) \int_0^R dr_1 r_1 n(r_1) + 8\pi^2 \frac{(N_e - 1)}{N_e} \int_0^R dr_1 r_1 n(r_1) \times \\ \times \int_{r_1}^R dr_2 r_2 (r_2 - r_1) n(r_2) + 4\pi \int_0^R dr_1 r_1^2 (\varepsilon_{хсп}(n(r_1)) - v_{хсп}(n(r_1))) n(r_1), \quad (31)$$

которая получается из (6) с использованием сделанных выше предположений и в приближении сферической симметрии положительного иона и атома натрия.

Расчет полной энергии положительного иона натрия по формуле (31) дает величину  $-4429,01$  эВ, что отличается от экспериментального значения ( $-4412,37$  эВ), на  $0,38$  %. Для атома натрия, соответственно, имеем вычисленную энергию  $-4426,49$  эВ, а

экспериментально измеренную  $-4417,51$  эВ. В этом случае относительная погрешность составляет  $0,2\%$ .

Расчет энергии ионизации в рамках метода функционала электронной плотности является сложной задачей. Укажем, например, что экспериментальная энергия ионизации атома натрия, равная  $5,13$  эВ, должна была бы получаться из разности полных энергий иона и атома натрия, однако абсолютная точность вычисления полной энергии иона составляет  $26,06$  эВ, что на порядок больше искомой величины. Следовательно, такой метод определения энергии ионизации весьма сомнителен, особенно в связи с тем, что атом натрия не является сферически симметричным. Второй используемый метод, предполагает в той или иной форме использование теоремы Купманса. Например, в работе [7] были использованы самосогласованные Хартри-Фоковские орбитали. Применить теорему Купманса непосредственно в методе функционала электронной плотности нельзя, так как собственные значения в этом методе являются частными производными от полной энергии по числам заполнения, а не конечными разностями. Конечно, можно было бы воспользоваться полученными орбиталями для построения детерминанта Слэтера и вычисления с его помощью Хартри-Фоковских собственных энергий. В этом случае по теореме Купманса наивысшее собственное значение энергии как раз и давало бы приближенно энергию ионизации атома натрия. Вместо этого мы воспользуемся следующим приемом.

Отметим, что потенциал  $V_k$  в (26) отличается от потенциала Хартри-Фока только членом  $v_{хсп}$  из (27), который вычисляется с использованием формул Гуннарссона-Лундквиста (3-5). Поэтому можно предположить, что при учете в члене  $v_{хсп}$  плотности электронов только с параллельными спинами соответствующий потенциал  $V_k$  приближенно будет соответствовать Хартри-Фоковскому. Вычисленное для этого потенциала значение энергии наивысшего заполненного уровня дало величину  $7,31$  эВ, что всего на  $2,31$  эВ отличается от экспериментального значения. Можно надеяться, что этот прием позволит просто и достаточно точно вычислять энергии ионизации и для других атомов или ионов.

### Заключение

В заключении хочется отметить, что предложенная модификация метода функционала электронной плотности позволяет при очень высокой скорости расчетов получать достаточно точные полные энергии и после несложной модификации потенциала – энергии ионизации.

### Литература

1. Старовойтов, А.С. Сжатые ионные орбитали в кристалле NaCl / А.С. Старовойтов, А.Г. Шкловский // Известия ТулГУ. Серия Физика. – 2005. – Вып.5. – С. 35–41.
2. Теория неоднородного электронного газа / под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – М. : Мир, 1987. – 400 с.
3. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B – Solid State, 1981. – Vol. 23. – N10. – P. 5048–5079.
4. Lindgren I., Rosen A. –In: Case Studies in Atomic Physics, ed. M. R. C. McDowell, E. W. McDaniel, Amsterdam: North Holland, 1974. – Vol. 4. – P. 97.
5. Шкловский, А.Г. Алгоритм численного решения уравнения Дирака в центрально симметричном поле / А.Г. Шкловский, Г.Л. Сидельников // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2004. – Т. 9, №. 12. – С. 4–9.

6. Шкловский, А.Г. Моделирование электронных плотностей сжатых ионов / А.Г. Шкловский // Научные ведомости БелГУ. Серия Физико-математическая. – 2004. – №3(20). – Вып. 9. – С. 191-197.

7. Фудзинага, С. Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага. – М. : Мир, 1983. – 461 с.

## **EXCHANGE-CORRELATION ENERGY IN THE METHOD OF THE LOCAL FUNCTIONAL OF ELECTRONIC DENSITY**

**A.S. Starovoitov, A.G. Shklovskij**

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

The model of calculation of full energy a spherical symmetric ion and atom of natrium in a method local functional electronic density with simple model of exchange-correlation energy is described. In approximation of local density (ALD) in model Gunnarsson-Lundqvist is made a comparison of accuracy of calculation of full energy and energy of ionization of an ion and atom of natrium.