

Электрон бүтцийн тооцоололд Торын Больцманы загварыг ашиглах тооцооллын тойм

Г.Мөнхсайхан*, Б.Одонтуяа, Л.Хэнмэдэх, Д.Наранчимэг, До. Нямсүрэн

Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Хэрэглээний Шинжлэх Ухааны Сургууль

Энэхүү ажилд Нягтын функционалын онол болон кинетик онолын хоорондын шинэ уялдаа холбоог тодорхойлсон торын Больцманы аргын талаарх тоймыг харуулсан. Энэ аргад Кон-Шэмийн (КШ) тэгшитгэлүүдийг нэг бөөмийн кинетик тэгшитгэлд нийцсэн тогтвортой төлөвийн шийдийн макроскопик хязгаар хэмээн томъёолдог. Үүний зэрэгцээ электрон бүтцийн тооцоололд торын кинетик дөхөлтийг ашиглах үндсэн санааг авч үзсэн болно.

PACS number: 31.25.Qm, 31.15.E-, 31.15.-p

Түлхүүр үг: Олон бөөмийн систем, Кон-Шэмийн тэгшитгэл, Торын Больцманы арга.

ОРШИЛ

Харилцан үйлчлэлцэж буй олон биеийн системийн физик шинж чанарын тооцоолол нь орчин үеийн физик, хими болон хатуу биеийн судалгааны хамгийн гол асуудал болж байна. Энэ төрлийн судалгаанд Шредингерийн тэгшитгэлийн системийг огторгуйн $3N$ болон спиний N хувьсагчаар боддог (N нь системийн бөөмийн тоо). Атомуудын хувьд электроны тоо нь $N \sim 1 - 100$, жижиг молекулуудын хувьд 100 -аас их, хатуу биеийн хувьд $N \sim 10^{23}$ байна. Иймд дээрх нийлмэл системүүдийг тооцоолох дөхөлт загварыг хөгжүүлэх явдал нь нэн чухал юм. Эдгээр тохиолдлуудын дийлэнхэд долгион функцийг тооцоолохоос илүүтэй холбоос энерги, туйлшрал, дамжуулал зэрэг хэмжигддэг хэмжигдэхүүнүүдийг тооцоолох нь нэн чухал байдаг. Олон бөөмийн системийн тооцоололд Хознберг, Кон [1], Кон-Шэм [2-3] нарын боловсруулсан нягтын функционалын онолыг ашигласнаар тооцооллын өртгийг бууруулах боломж бүрдсэн юм. НФО-н Кон-Шэмийн дөхөлтөөр харилцан үйлчлэлцэж буй олон бөөмийн системийн тодорхойлолтыг эффе́ктив харилцан үйлчлэлгүй системээр “тодорхой” илэрхийлэх боломжтой. Эффе́ктив потенциалыг харилцан үйлчилж буй системийн бүрэн электроны нягтаар бүрэн тодорхойлдог тул нягтын функционал гэж нэрлэгддэг. Гэвч системийн үндсэн төлөвийн энерги нь нягтын функционал байх бөгөөд олон биеийн квант

бодлогын шинж чанар нь нилээд төвөгтэй байдаг тул энэ функционалын тодорхой илэрхийлэл нь мэдэгдээгүй хэвээр байна. Гэвч сүүлийн жилүүдэд хийгдсэн олон тооны нарийвчлал сайтай ажлуудын үр дүнд нарийвчлал сайтай ойролцооллууд бий болсоор байна [4,5].

Сүүлийн үед Торын Больцманы арга хэмээх шингэний динамикийн аргуудыг төрөл бүрийн физик системүүдийн тооцоололд ашиглаж эхэлсэн бөгөөд энэ арга нь дээрх төрлийн нийлмэл тооцоололд харьцангуй тохирч байна [6]. Торын Больцманы арга нь шингэний динамик, цахилгаан соронзон, квант механик, Бозе-Эйнштейны конденсац зэрэг [7] шугаман болон шугаман бус тухайн дифференциал тэгшитгэлээр илэрхийлэгддэг олон төрлийн нийлмэл динамик системүүдийн тооцоололд ашиглагддаг төдийгүй электрон бүтцийн тооцоололд ашиглагдаж болохыг Мендоза нар [8] судалж, Кон-Шэмийн тэгшитгэлийн торын кинетик томъёолол хүчин төгөлдөр болохыг харуулжээ.

НЯГТЫН ФУНКЦИОНАЛЫН ОНОЛ

Кон-Шэмийн тэгшитгэл. N_I ион ба N_e электроноос тогтох молекулын квант механик шинж чанар нь N биеийн долгион функцийн ($\psi(r_1, \dots, r_{N_e}; R_1, \dots, R_{N_I}; t)$) хувьд Шредингерийн тэгшитгэлээр илэрхийлэгдэнэ.

$$i\hbar \partial_t \psi = H\psi \quad (1)$$

* Electronic address: munerd@yahoo.com

Энд: H - системийн Гамильтониан буюу кинетик энерги, электрон-электрон, электрон-ионы Кулоны харилцан үйлчлэл юм. Тооцооллын хувьд энэ тэгшитгэл бодогдох боломжгүй тул ийм системүүдийг бодох ойролцоолсон загваруудыг хөгжүүлдэг.

Кон-Шэмийн томъёолол. 1960-аад оны эхээр Кон, Хозенберг нар квант олон биеийн системийн үндсэн төлөвийн энерги нь $\rho(\vec{r})$ гэсэн нэг биеийн электрон нягтаар цор ганц тодорхойлогдоно гэдгийг баталсан [2]. Энэ үр дүнд тулгуурлан Кон-Шэм нар

$$H_{KS}\phi_j = E_j\phi_j \quad (2)$$

хэлбэр бүхий нэг биеийн хугацаанаас үл хамаарах эффектив Шредингерийн тэгшитгэлүүдийн системийг гаргасан. Энд: $\phi_j(\vec{r})$ нь E_j энерги бүхий j – р орбитын долгион функц ба H_{KS} Гамильтонианыг дараах хэлбэрээр бичсэн. Үүнд:

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_j^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d^3r' + \sum_I Z_I \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{R}_I-\vec{r}'|}d^3r' + V_{XC}[\rho] \quad (3)$$

Энд: R_I ба Z_I нь цөмийн координат ба цэнэг болно. (3) тэгшитгэл дэх V_{XC} нь солилцоо-корреляцийн энерги бөгөөд энэ нь олон биеийн үл мэдэгдэх харилцан үйлчлэл ба Паулийн хоригийн зарчмыг багтаадаг. Кон-Хозенбергийн теоремоор V_{XC} гэсэн хэсэг нь зөвхөн нийт электроны нягтаас

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (4)$$

хамаарна. Энэ хамаарлыг тооцвол Кон-Шэмийн тэгшитгэл нь тодорхой болж олон биеийн бодлого хялбарчлагддаг.

Нөгөө талаас Кон-Шэмийн тэгшитгэлүүд нь зөвхөн $\rho(\vec{r})$ гэсэн нийт нягтаар илэрхийлэгдэх нэг бөөмийн хугацаанаас хамаарсан Шредингерийн тэгшитгэлийн систем болно. Цаашид орбиталиуд нь $N_e(N_e + 1)/2$ гэсэн глобал хязгаарлалтууд бүхий

$$\int \phi_j(\vec{r})\phi_k(\vec{r})d\vec{r} = \delta_{jk} \quad (5)$$

гэсэн ортогональчлалын нөхцлийг хангах ёстой.

КОН-ШЭМИЙН КИНЕТИК ОНОЛЫН ДӨХӨЛТ

$t \rightarrow t' = -it$ гэсэн Викийн (эргэлт) буцаалтыг хийхэд хугацаанаас хамаарсан Шредингерийн тэгшитгэл нь нэг бөөмийн нэвчилт-урвалын тэгшитгэл болох ба урвалын хэсэг нь потенциал энергийг агуулна:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi - \frac{V}{\hbar}\psi \quad (6)$$

Энд: ψ – долгион функц, V – потенциал энерги. Урвал-нэвчилтийн тэгшитгэл нь Больцманы тэгшитгэлийн үндсэн суурь болсон макроскопик хязгаар байдлаар үүсдэг тул долгионы функцийг “шингэн” хэмээн үзэж долгион функцийг кинетик ойлголтыг

$$\sum_p f_p(\vec{r}; t') = \psi(\vec{r}; t') \quad (7)$$

байдлаар таамаглаж болно.

Дээр дурьдсан $p = 0, \dots, b$ бүхий $f_p(\vec{r})$ нь t хугацаанд \vec{r} байрлал дээр \vec{v}_p хурдтай “бөөм” олодох магадлал ба b нь дискрет хурдны векторын нийт тоо юм. Тухайн эгшинд “бөөм” гэдэг нь физик утгагүй тооцоололд ашиглах квази-бөөм юм. ψ долгион функцийг хувьд дурын анхны нөхцөл сонгосон гэж үзвэл үүнийг

$$\psi(\vec{r}; t') = \sum_k a_k \phi_k(\vec{r}) \exp(-E_k \cdot t'/\hbar) \quad (8)$$

гэсэн ортогональ орбиталийн базис ашиглан өргөтгөж болно. Энэ нь тодорхой хугацааны дараа $\psi(\vec{r}; t') = a_0 \phi_0(\vec{r}) \exp(-E_0 \cdot t'/\hbar)$ болох ба нормчлолын дүнд хугацаанаас хамаарсан Шредингерийн тэгшитгэлийн үндсэн төлөвийн шийдэнд хүрнэ:

$$E_0 \cdot \phi_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_0 - V\phi_0 \quad (9)$$

f_p – түгэлтийн функцийг Торын Больцманы тэгшитгэлээр тодорхойлно:

$$f_p(\vec{r} + \vec{v}_p; t + 1) = f_p(\vec{r}; t) - \omega(f_p - f_p^e) + V_p \quad (10)$$

Энд: ω – нь $D = \hbar/m$ гэсэн квант нэвчилтийг тохируулагч релаксацийн давтамж, f_p^e – масс хадгалалтыг тодорхойлох локаль тэнцвэр, V_p – потенциал энергийн сарнилтай уялдсан бөөмийн алдагдал/авалтыг илэрхийлэгч үүсгүүрийн хэсэг болно. Торын нэгжээр $\Delta x = \Delta t = 1$ тул

$$D = C_S^2 \left(\frac{1}{\omega} - \frac{1}{2} \right) \quad (11)$$

болно. Энд: C_S – нь торын дууны хурд тул ω – г өөрчлөх байдлаар электроны эффектив массыг

тодорхойлох боломжтой. Ийм байдлаар тэнцвэрт түгэлтийн тодорхой илэрхийллийг гаргана:

$$f_p^e = \xi_p \psi \quad (12)$$

Энд: $\xi_p = (1 + (D - C_S^2)q_p)$, ω_p – нэгж болгон нормчлосон торын жин, $q_p = (v_p^2 - 3C_S^2)/2C_S^4$ – хоёрдугаар эрэмбийн торын Эрмитын полином. V_p – сарнилын үүсгүүрийг

$$V_p = \chi_p \frac{V}{\hbar} \psi \quad (13)$$

гэж бичнэ. Энд $\chi_p = \omega_p [1 - (v_p^2 - 3C_S^2)/2C_S^2]$ ба 1 ба 2-р эрэмбийн импульсууд тэг байгаа эсэхийг нягтална. $\sum_p f_p \vec{v}_p = 0, \sum_p f_p \vec{v}_p \cdot \vec{v}_p = 0$. Иймд долгион функцийг импульс болон энергид нөлөөлөхгүй.

KS-тэгшитгэлийг бодохын тулд бидэнд $j - p$ орбиталын түгэлтийн функц шаардлагатай. Өөрөөр хэлбэл $f_p \rightarrow f_{jp}, \psi = \psi_j$ байх ба V потенциал энерги нь электрон-электроны, ион-электроны харилцан үйлчлэл болон солилцоо корреляцийн потенциалыг агуулна. Үүнд харгалзах электроны Торын Больцманы тэгшитгэл нь

$$f_{jp}(\vec{r} + \vec{v}_p; t + 1) = f_{jp}(\vec{r}; t) - \omega(f_{jp} - f_{jp}^e) + V_{jp} + W_{jp} \quad (14)$$

болно. Энд: W_{jp} – нь (5) томъёонд харуулсан ортогональчлалыг агуулсан үүсгүүрийн хэсэг юм. Тэнцвэрийн түгэлт ба сарнилын потенциалын тодорхой илэрхийллийг дараах байдлаар бичих:

$$f_{jp}^e = \xi_p \psi_j, \quad V_{jp} = \chi_p \frac{V}{\hbar} \psi_j \quad (15)$$

ба ортогональчлалын потенциал нь

$$W_{jp} = -\xi_p \omega \sum_{k < j} \Lambda_{jk} \psi_k \quad (16)$$

хэлбэрт шилжинэ. Энд: $\Lambda_{jk} = \langle \psi_j | \psi_k \rangle / \langle \psi_k | \psi_k \rangle$ нь Гильбертын огторгуйн j ба k орбиталиудын хоорондох өнцгийн косинус юм. Хоёр орбиталь нь харилцан ортогональ буюу $\Lambda_{jk} = 0$ тул энерги нь W_{jp} потенциалд хандив өгөхгүй.

Ортогональчлалын потенциалын үүргийг ойлгох зорилгоор дараах уламжлалыг авч үзье. Бүх орбиталиуд нь $\psi_j(\vec{r}) = \psi(\vec{r})$ гэсэн ижил

долгион функцээр эхэлдэг гэж үзэх тул (14)-р тэгшитгэлд үзүүлсэн ямар ч ортогональчлалын потенциалыг авч үзэхгүй буюу $W_{jp} = 0$ гэж үзнэ. Дээр дурдсан тайлбараас үзвэл долгион функцийг $\phi_k(\vec{r})$ ортогональ базисын өргөтгөл байдлаар бичиж болно.

$$\psi_j(\vec{r}; t') = \sum_p f_{jp} = \sum_k a_{kj} \phi_k(\vec{r}) \exp(-E_k \cdot t'/\hbar) \quad (17)$$

Энд: $a_{kj} = \langle \psi_k | \psi_j \rangle$ нь проекцийн коэффициент. Тодорхой хугацааны дараа нийлбэрийн эхний хэсэг нь үндсэн төлөвийн орбиталь болох ба $\psi_j(\vec{r}; t') = a_{0j} \phi_0(\vec{r}) \exp(-E_0 \cdot t'/\hbar)$ болно. Ийм тохиолдолд торын кинетик дөхөлт дэх бүх орбиталиуд нь ижилхэн үндсэн төлөвт хүрнэ. Одоо ψ_1 долгион функцийг ψ_0 долгион функцээс хасвал

$$\psi_1(\vec{r}; t') = \sum_k a_{k1} \phi_k(\vec{r}) \exp(-E_k \cdot t'/\hbar) - \Lambda_{10} \psi_0(\vec{r}; t') \quad (18)$$

Энэ тэгшитгэлийг ойролцоогоор

$$\psi_1(\vec{r}; t') \sum_k \left(\langle \psi_k | \psi_1 \rangle - \frac{\langle \psi_1 | \psi_0 \rangle \langle \psi_k | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} \right) \phi_k(\vec{r}) \exp(-E_k \cdot t'/\hbar) \quad (19)$$

гэж бичнэ. ψ_0 орбиталийн тэгшитгэлийг үнэлбэл энэ нь эцсийн дүндээ Φ_0 үндсэн төлөв рүү шилжинэ. Иймд $k = 0$ үед нийлбэр дэх эхний хэсэг нь устаж үлдсэн хэсэг нь

$$\psi_1(\vec{r}; t') = \sum_{k > 0} a_{k1} \phi_k(\vec{r}) \exp(-E_k \cdot t'/\hbar) \quad (20)$$

болно. Иймд ψ_1 орбиталь нь эцэстээ Φ_1 гэсэн эхний өдөөгдсөн төлөвт шилжинэ. Энэ процессуудыг долгион функц бүрийн хувьд давтан бичвэл

$$\psi_j(\vec{r}; t') \sum_k \left(\langle \psi_k | \psi_j \rangle - \sum_{l < j} \frac{\langle \psi_j | \psi_l \rangle \langle \psi_k | \psi_l \rangle}{\langle \psi_l | \psi_l \rangle} \right) \phi_k(\vec{r}) \quad (21)$$

буюу

$$\psi_j(\vec{r}; t') = \sum_k a_{kj} \phi_k(\vec{r}) \exp(-E_k \cdot t'/\hbar) - \sum_{l < j} \Lambda_{jl} \psi_l(\vec{r}; t') \quad (22)$$

болох ба нормчлолын дүнд долгион функц бүр нь Кон-Шэмийн орбиталь тус бүртэй нийлж $\psi_j \rightarrow \Phi_j$ болно. Долгион функцийг үнэлгээнд энэ процедурыг оруулахын тулд j -р долгион функцийг

$$\psi_j^*(\vec{r}; t') = \psi_j(\vec{r}; t') - \sum_{l < j} \Lambda_{jl} \psi_l(\vec{r}; t') = \sum_p f_{jp} - \sum_{l < j} \Lambda_{jl} \psi_l(\vec{r}; t') \quad (23)$$

-д нийцүүлэх хэрэгтэй. Үүнийг хийхийн тулд тэнцвэрийн түгэлт дэх ψ_j -г ψ_j^* -оор орлуулж

$$f_{jp}(\vec{r} + \vec{v}_p; t + 1) = f_{jp}(\vec{r}; t) - \omega(f_{jp} - \xi_p \psi_j^*) + V_{jp} \quad (24)$$

гэсэн торын кинетик тэгшитгэлийг гаргана. Тэгшитгэлийг эмхэтгэн бичвэл

$$f_{jp}(\vec{r} + \vec{v}_p; t + 1) = f_{jp}(\vec{r}; t) - \omega(f_{jp} - \xi_p \psi_j) + V_{jp} - \xi_p \omega \sum_{l < j} \Lambda_{jl} \psi_l(\vec{r}; t') \quad (25)$$

болох ба энэ нь бидний өмнө гарган авсан ортогональчлалын потенциал бүхий торын кинетик тэгшитгэлд хүрнэ. Тодорхой хугацааны дараа $\psi_j \rightarrow \psi_j^* \rightarrow \Phi_j$ болохыг тооцно уу. Энэ процесс нь хугацаанаас хамаарсан Грэм-Шмидтын процедуртай төстэй болно. Энд юуны өмнө ψ_0 долгион функцийг үнэлж, үндсэн төлөвийг олсоны дараа ψ_1 -ийг үнэлнэ гэх мэт цааш бодолтыг хийнэ. Ингэснээр нийт электроны үндсэн төлөвийг олоход их хэмжээний тооцооллын хугацааг зарцуулна.

КОНКУРЕНТ ДИНАМИК

Торын Больцманы аргыг зөвхөн үндсэн төлөвийн тооцоололд ашигладаг ба энд электроны түгэлтийг ионы бодит байрлал $R_l(t)$ ээр тодорхойлогдох Борн-Оппенгеймерийн гадаргууд тохируулдаг. Иймд нийт энергийг үндсэн төлөвийн утганд хүртэл нь хувиргана. Энэ нь стандарт Борн-Оппенгеймерийн дүр төрх юм.

Кон-Шэмийн Торын Больцманы аргыг конкурент динамикаар өргөтгөж болох ба энд электрон болон ионууд нь нэгэн зэрэг хөдөлдөг гэж үздэг [9]. Энэ тохиолдолд энерги хадгалагддаг тул (14)-р тэгшитгэл дэх үл буцах релаксацийн операторыг U потенциалээр нөхөх хэрэгтэй. U потенциалын хувьд системд энерги өгөгдөх үед нягт ба импульс нь хадгалагдана.

Иймд Торын-Больцманы тэгшитгэл нь

$$f_{jp}(\vec{r} + \vec{v}_p h; t + h) = f_{jp}(\vec{r} - \vec{v}_p h; t - h) + 2h(U_{ij} + iV_{ij} + iW_{ij}) \quad (26)$$

хэлбэртэй болно. Энд: h - нь хугацааны алхам юм. U_{jp} илэрхийлэл нь

$$U_{jp} = k\omega_p q_p E_j \phi_j \quad (27)$$

болох ба k нь энергийг E_j утгатай байлгах тохируулгын параметр юм. Одоо уг алгоритм нь хоёр алхамтай болох бөгөөд энерги хадгалагдах шаардлагад нийцсэн байна.

ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ, ДҮГНЭЛТ

Торын Больцманы аргын хүчинтэй болохыг харуулахын тулд Мендоза нар [7,8] H, He, Be, B ба C гэсэн атомуудын солилцоо, корреляцын энергийг тооцож тухайн тохиолдол бүрт торын хэмжээг $32^3, 40^3, 56^3$ ба 58^3 байхаар сонгосон байна. He атомын хувьд 36^3 , $a_0 = 6.5$ Борын радиус, $\hbar/m = 1$, $\tau = 1$ (бүх хэмжигдэхүүн нь тоон нэгжтэй) хэмжээтэй систем сонгож тэнцвэрийн түгэлт ба үүсгүүрийн хэсэгт зориулан 4-р эрэмбийн Эрмитын цуваа ашигласан байна. Солилцоо, корреляцын тооцоологдсон утгуудыг тооцоолж Беке, Ли нарын [4,5] ажлуудтай харьцуулхад маш сайн тохирсон нь энэ аргын үр дүнтэй болохыг харуулж байна.

Мендоза нар энэ аргаар метан болон усны молекулын тооцоололд тооцоог хийж холбоос хоорондын зай болон өнцгийг $0.95^{\circ}A, 104.4^{\circ}$ хэмээн тооцоолсон нь онолын болон туршилтын ажлуудын утгуудтай сайн тохирч байв [10,11].

Эцэст нь Борн-Оппенгеймер ба конкурент динамикийн аргуудыг харьцуулсан ба конкурент динамикийн аргыг хүчин төгөлдөржүүлэхийн тулд Борн-Оппенгеймерийн аргыг зөв үр дүн өгнө хэмээн таамагласан байдаг. Ийм зорилгоор H_2 молекулыг торыг сонгон авч, ионуудын хөдөлгөөний тэгшитгэлийг ашиглан (14)-р тэгшитгэлээр электроны ионы үндсэн төлөвийг тооцоолсон байна. Нөгөө талаас конкурент динамикийн хувьд (26)-р тэгшитгэлийн дискрет хувилбарыг ашиглан ионууд болон электроны орбиталиудыг тооцоолсон.

Дээрх бүгдийг нэгтгэн дүгнэвэл Торын Больцманы аргыг ашиглан электроны нягтын функционалын онолын кинетик томъёоллын цаана орших гол санаа харуулахын зэрэгцээ ортогональчлалын потенциалыг ашиглан Кон-Шэмийн орбиталь бүхий системийг олж илрүүлэх боломжтой байна.

НОМ ЗҮЙ

- [1] Gross E and Dreizler R 1995 Density Functional Theory NATO ASI Series: Physics (Springer)
- [2] Hohenberg P and Kohn W 1964 Phys. Rev. 136(3B) B864–B871
- [3] Kohn W and Sham L J 1965 Phys. Rev. 140(4A) A1133–A1138
- [4] Becke A D 1988 Phys. Rev. A 38(6) 3098–3100
- [5] Lee C, Yang W and Parr R G 1988 Phys. Rev. B 37(2) 785–789
- [6] Succi S 2008 The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems 64 471–479
- [7] Mendoza M, Karlin I, Succi S and Herrmann H 2013 Physical Review D 87 065027
- [8] Mendoza M, Succi S and Herrmann H J 2014 Phys. Rev. Lett. 113(9) 096402
- [9] Car R and Parrinello M 1985 Phys. Rev. Lett. 55(22) 2471–2474
- [10] Sprik M, Hutter J and Parrinello M 1996 The Journal of chemical physics 105 1142–1152
- [11] Benedict W, Gailar N and Plyler E K 1956 The Journal of Chemical Physics 24 1139-1165