

**ЛЕКЦИЯ 5: КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ.  
УРАВНЕНИЕ ШРЕДИНГЕРА И ЕГО ПРИБЛИЖЕННЫЕ  
РЕШЕНИЯ. ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.**

Самая важная характеристика наших систем – это энергия. Зная энергию, мы можем вывести множество других характеристик. На рисунке 1 показано поведение энергии как функции межатомного расстояния.

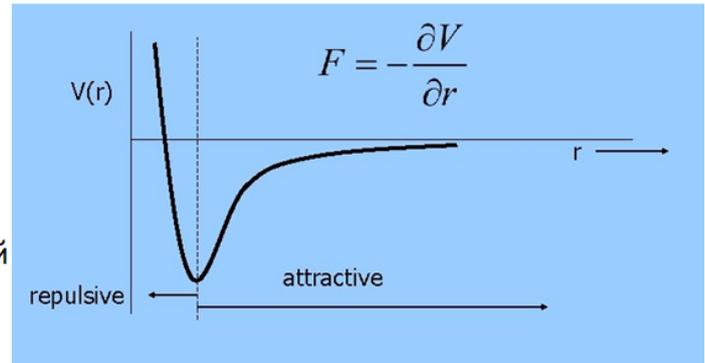
Наиболее стабильные системы обладают минимумом энергии. Расстояние между атомами в стабильном состоянии равно тому, которое обеспечивает минимум. Если мы растягиваем эту молекулу, то энергия идет вверх, молекула как бы сопротивляется, и при очень больших расстояниях энергия взаимодействия между атомами нулевая, атомы друг друга “не видят”. Если мы, наоборот, уменьшаем расстояние, то мы идем в зону отталкивания и энергия также растет. При очень маленьких расстояниях не имеет смысла говорить о том, куда идет энергия межатомного взаимодействия, потому что в ход вступают ядерные силы.

## Энергия – самое важное свойство

1. Первые производные.  
Сила в направлении  $x$ :  $F_x = -\partial E/\partial x$ .  
В равновесии:  $\partial E/\partial x = 0$ .

Можно итеративно решить уравнения движения атомов:  
 $x_i = x_{0i} + v_{0i}(\Delta t) + \frac{1}{2}(F_i/m_i)(\Delta t)^2$   
(это приводит к методу молекулярной динамики).

Давление  $P = -\partial E/\partial V$ .



2. Вторые производные.

$C_{ij} = -1/V(\partial^2 E/\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j)$  – упругие постоянные.

$$\Phi_{\alpha\beta}^{ij}(l, l') = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\alpha}^i(l) \partial u_{\beta}^j(l')} \quad \text{Матрица силовых постоянных}$$

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta}^{ik}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0, l) \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j(l) - \mathbf{r}_i(0))] \quad \text{Динамическая матрица (ее диагонализация дает колебательные частоты)}$$

### *Рисунок 1. Энергии - самая важная характеристика наших систем*

Если рассмотреть энергию как функцию объема, а не расстояния (например, для кристалла используем мольный объем или объем элементарной ячейки), то минимум энергии будет определять равновесное значение объема системы (т.е. плотность также заложена в этом графике).

Таким образом, минимум энергии определяет межатомное расстояние, объем, плотность.

Производная энергии по расстоянию между данными атомами дает нам силу, действующую на атомы, только со знаком «минус». Производная со знаком «минус» энергии по объему дает нам давление.

Таким образом, изучая энергию как функцию структурных переменных, мы получаем большое количество информации: давление; силы, действующие на атомы; плотность; объем.

Зная силы, действующие на каждый атом в данный момент времени, мы можем построить уравнение движения атома. В этом заключается суть метода молекулярной динамики.

Представим, что у нас есть ряд атомов (кристалл, жидкость или газ). Мы хотим промоделировать поведение этого объекта при некоей температуре  $T$  и заданном объеме  $V$ . Что мы делаем? Зная температуру, мы можем прикинуть распределение скоростей. Мы случайным образом каждому из этих атомов назначаем скорость случайным образом направленную. Модули этих скоростей вытягиваются из распределения Максвелла, соответствующего данной температуре.

Итак, мы знаем позиции атомов ( $X$ ), мы знаем скорости ( $v$ ) и, значит, мы знаем, где эти атомы будут через некое количество времени ( $\Delta t$ ). Когда эти атомы окажутся в этих позициях, ненамного отличающихся от исходных, мы сможем рассчитать силу, действующую на них (как производную энергии). Значит, мы знаем силу. Сила – это масса, умноженная на ускорение. Мы знаем массу частиц и ускорение, действующее на каждый атом. И теперь мы можем сконструировать уравнение движения:

$X'$  в следующий момент времени =  $X$  в данный момент времени + скорость в данный момент ( $v$ ) \* интервал времени  $\Delta t$  +  $\frac{1}{2}$  ускорения \*(интервал времени  $\Delta t$ )<sup>2</sup>.

Интервал времени должен быть гораздо меньше, чем средний период межатомных колебаний. Обычно, в молекулярно динамических расчетах  $\Delta t \sim 10^{-15}$  с или 1 фс (фемтосекунда). С малой величиной этого времени связана малая продолжительность молекулярно динамических расчетов  $\sim 10^{11}$  с.

Если явление, которое Вы изучаете, требует большего времени, то будут сложности с молекулярной динамикой – необходимо будет придумывать другие приемы.

На самом деле, рассмотренное нами ньютоновское уравнение движения соответствует искусственной ситуации, редко встречающейся на практике (когда энергия постоянна  $E = \text{const}$ ). Если у нас постоянное число атомов ( $N$ ), постоянен объем ( $V$ ) и постоянна энергия ( $E$ ), то это приводит к NVE-ансамблю, который является простейшим с точки зрения молекулярной динамики. Если же Вы хотите, чтобы у Вас температура была постоянной, то придется систему с атомами сопрячь с внешней средой/термостатом, который будет выкачивать энергию из системы или вводить ее (в зависимости от того, какая в ней мгновенная температуры).

Кинетическая энергия прямо пропорциональна температуре:

$$E = kT/2 * (3N - 1),$$

где  $N$  - число атомов в системе (один из них зафиксирован в начале координат).

Если мы увидим, что какие-то атомы разогнались, значит из системы нужно выкачать энергию. А если атомы в целом слишком медленно движутся, то значит нужно добавить кинетической энергии из внешней среды. И в результате, температура будет колебаться вокруг нужной нам величины. Так происходит в действительности. Так работает термостатирование.

Помимо термостата можно ввести баростат. Так, чтобы объем не был постоянным, а постоянным было давление. Но в этом случае объем будет колебаться.

Таким образом, лишь средние величины будут иметь физический смысл в молекулярно-динамических расчетах, такие как средняя температура  $\langle T \rangle$ , энергия  $\langle E \rangle$ , давление  $\langle p \rangle$  и т.д., а также флуктуации.

Когда мы начинаем молекулярно-динамический расчет система начинает уравниваться – термализоваться. Что произойдет с энергией в NVT-ансамбле? В первой части расчетов будет очень сильное и необратимое изменение физической величины, которой затем начнет колебаться вокруг некоторого среднего значения.

Первая часть расчета - это эквilibрирование, достижение равновесия, термализация. Обычно, эта часть расчета соответствует неравновесным условиям, и мы эту часть не учитываем, а средние величины рассчитываем лишь по достижению равновесного состояния. Флуктуации тоже считаем там, где система достигла равновесия.

Итак, в молекулярном динамическом расчете, во-первых, проводится уравнивание системы, во-вторых, учитываются средние величины, в-третьих, учитываются флуктуации физических величин и, в-четвертых, учитываются корреляционные функции. Из этих всех величин мы можем построить достаточно полную картину физического поведения системы.

Изначально мы говорили о том, что для молекулярного динамического расчета нужно уметь рассчитывать силу, действующую на атомы. Их мы получаем, зная энергию. Энергия – это самая важная характеристика наших систем.

Среди основных методов моделирования энергии можно выделить:

1. Квантово-механические

Решаем квантово-механические уравнения (например, Шредингера, Кона-Шема). Это практичный путь, но дорогой.

2. Полуклассические методы

Аппроксимируем физически мотивированную аналитическую функцию с небольшим числом параметров, которые подгоняются по экспериментальным или теоретическим данным. Например, потенциал Леннард Джонса:

$$E(R_{ij}) = 4\varepsilon[(\sigma/R_{ij})^{12} - (\sigma/R_{ij})^6]$$

Потенциал, который очень часто используется при моделировании ионных систем:

$$E(R_{ij}) = z_i z_j / R_{ij} + B_{ij} * \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6$$

Экспоненциальное отталкивание более точно, чем степенное. Остается только подобрать параметры. Параметрами в данном случае являются заряды, предэкспоненциальный множитель, сама экспонента и коэффициент Ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Если посмотреть на оба потенциала, то можно заметить, что они оба являются парными. Взаимодействие между атомами нельзя строго промоделировать как сумму парных взаимодействий, т.к. есть еще и многочастичные взаимодействия, и они есть в любой системе, состоящей из атомов. Таким образом, это приближение.

Проблема заключается в том, что мы не знаем достаточно универсальной хорошей функции, которая бы описывала многочастичные взаимодействия. В этом заключается проблема, и она очень серьезная.

### 3. Межатомные потенциалы на основе машинного обучения.

Для машинного обучения можно выбрать любую функцию, которую Вы хотите аппроксимировать. Например, мы берем определенное число квантово-механически рассчитанных энергий для разных конфигураций и затем аппроксимируем эту функцию с помощью, например, нейронной сети (есть разные подходы в машинном обучении). Точность такой аппроксимации очень высока. А стоимость расчета ненамного больше расчетов с использованием обычных парных потенциалов. Т.е. мы получаем прагматичный, точный, быстрый подход, который является близким к совершенству. Хотя, некоторая остаточная ошибка у потенциалов межатомного взаимодействия также есть (полностью воспроизвести квантово-механическую энергетическую поверхность они не могут, т.к. набор тренировочных данных ограничен) (рис. 2).

# Как моделировать энергию?

## 1. Полуклассические методы.

Физически мотивированная аналитическая функция с небольшим числом параметров, к-рые подгоняются по экспериментальным или теоретическим данным.

$E(R_{ij}) = 4\varepsilon[(\sigma/R_{ij})^{12} - (\sigma/R_{ij})^6]$  – потенциал Леннард-Джонса

$E(R_{ij}) = z_i z_j / R_{ij} + B_{ij} \cdot \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6$

Хорошо для парных, но плохо для многочастичных вз-вий.

## 2. Квантовая механика.

Дорого!

## 3. Межатомные потенциалы на основе машинного обучения.

Довольно точно и дешево. Но много подводных камней. Требуют много данных из квантово-механических расчетов.

## *Рисунок 2. Методы моделирования энергии*

Самый яркий пример для многочастичных межатомных взаимодействий – это закон Коши, который везде нарушается (рис. 3).

Закон Коши: для кубических кристаллов, где все атомы находятся в центросимметричных позициях и есть только парные взаимодействия, упругие постоянные связаны соотношением:

$$C_{12} - C_{44} = 2P,$$

где  $P$  – это давление.

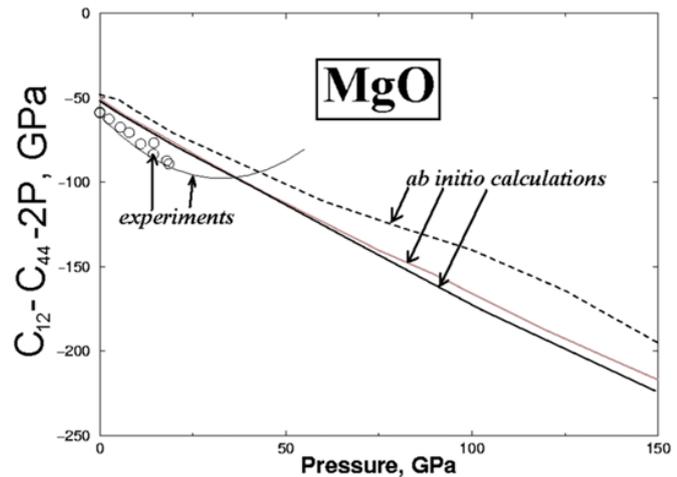
В модели парных взаимодействий это уравнение выполнено, в реальности – всегда нарушено. И в квантово-механических расчетах оно также нарушено, потому что квантовая механика учитывает многочастичную природу межатомного взаимодействия.

Закон Коши: для кубических кристаллов, где все атомы находятся на центросимметричных позициях и есть только парные взаимодействия, упругие постоянные связаны соотношением:

$$C_{12} - C_{44} = 2P,$$

где  $P$  это давление.

Вывод: непарные (многочастичные) взаимодействия важны!



**Рисунок 3. Взаимодействия между ионами**

Перейдем к квантовой механики. Рассмотрим уравнение Шредингера, которое является центральным для квантовой механики и записывается несколько парадоксальным образом:

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi,$$

где  $\mathbf{H}$  – оператор Гамильтона,  $E$  – энергия, а  $\Psi$  – волновая функция.

В данном уравнении нельзя сократить на  $\Psi$ .  $\mathbf{H}$  – это оператор Гамильтона, оператор энергии, действующий на волновую функцию. Что такое оператор? Примером оператора, например, является дифференцирование (или двойное дифференцирование), т.е.  $\mathbf{H}$  будет второй производной волновой функции.

Если  $\mathbf{H}$  – это вторая производная, то  $\mathbf{H}\Psi$  – это вторая производная от  $\Psi$ . Таким образом, мы действуем неким оператором (который нам необходимо

будет определить/задать) на волновую функцию и результатом является произведение числа  $E$  на волновую функцию. Число оказывается энергией, которую нам необходимо получить. Но далеко не каждая функция будет удовлетворять этому уравнению. Удовлетворять этому уравнению будет волновая функция.

Более детально, в атомных единицах, данное уравнение записывается так:

$$[-1/2\nabla^2 + v_{e-n} + v_{e-e}]\psi = E\psi,$$

где первый член - оператор кинетической энергии электронов, второй и третий члены – операторы электрон-ядерной и электрон-электронной потенциальной энергии.

Согласно неопределенности Гейзенберга, при определенном положении частицы ( $\Delta x=0$ ), неопределенность импульса равна бесконечности. Если импульс не равен нулю, то кинетическая энергия также не равна нулю. Если мы примем импульс равным нулю, значит местоположение не определено и у нашей системы будет потенциальная энергия. Разница между этими энергиями (кинетической и потенциальной) называется zero point energy или нулевая энергия, т.е. к статической энергии есть весомая поправка, называемая энергией нулевых колебаний.

С помощью вириала можно доказать, что кинетическая энергия электронов в атоме равна полной энергии электронной системы с обратным знаком.

$$E_{\text{кин}} = -E_{\text{total}}$$

Мы записали уравнение только для электронов, сделав ядра «внешним полем». Это приближение Борна-Оппенгеймера. Оно позволяет нам разделить ядерную и электронную волновые функции. Ядра движутся намного медленнее электронов. Электроны мгновенно подстраиваются под положения

ядер. Но в некоторых ситуациях приближение Борна-Оппенгеймера не работает, и нам важно учитывать отклонение от него.

Электрон-электронное и электрон-ядерное взаимодействия рассчитываются из закона Кулона, т.е. они имеют электростатическую природу. В уравнение Шредингера ничего, кроме электростатических взаимодействий и электрических энергий нет. У электронов ненулевая (и очень большая!) кинетическая энергия даже при нуле Кельвин!

Однако волновая функция оказывается слишком сложной, ведь это функция координат всех электронов. Если в системе два электрона - волновая функция должна отражать все их взаимные расположения, и это уже функция 6 переменных. Если в системе три электрона - функция 9 переменных. С ростом числа электронов в системе, функция становится все сложнее и сложнее, и в итоге, рассчитать ее становится крайне трудно.

Волновая функция экспериментально не определяема, однако можно наблюдать квадрат ее модуля - электронную плотность  $\rho = |\psi|^2$ . Электронная плотность – это вероятность встретить электрон в данной точке пространства. У электронов, поскольку они постоянно движутся, нет фиксированных позиций. Электронная плотность извлекается напрямую из эксперимента и показывает вероятность нахождения электрона в той или иной точке пространства. Рентгеноструктурный анализ, позволяющий с помощью дифракции рентгеновских лучей определить положение атомов, на самом деле определяет электронную плотность.

Электронная плотность имеет максимум на положение ядра, однако на ядре происходит разрыв производной - излом. Он пропорционален заряду ядра. Чем больше порядковый номер элемента, тем круче этот излом.

Рентгеноструктурный анализ дает распределение электронной плотности, и в нем пики с изломами идентифицируются как положения атомных ядер. Могут быть и другие пики, не соответствующие атомным позициям - неядерные максимумы.

Вещества с неядерными максимума называются электридами. Электроны локализируются в пустотах структуры, они плохо связаны с другими атомами, их очень легко выбить. Электриды обладают очень низкой работой выхода - энергией, необходимой для того, чтобы выбить из материала электрон. Они могут быть использованы в ламповой электронике, рентгеновских трубках, в качестве хороших катализаторов.

Гамильтониан  $\mathbf{H}$  простой, а волновая функция  $\Psi$  очень сложна! Эта функция  $3N$  переменных, и она должна соблюдать принцип Паули. Два электрона с одинаковым спином не могут быть в одной точке пространства в одно и то же время. Вероятность такого исхода равно строго 0. Волновая функция обязана удовлетворять этому принципу. Как сконструировать такую функцию? Точное решение уравнения Шредингера возможно лишь для простых случаев. Например, для атома водорода. Для сложных систем, таких как кристаллы, необходимы приближения. Одно из них – одноэлектронное приближение. На электронном приближении сложную волновую функцию мы разбиваем как некое произведение (не обязательно прямое) одноэлектронных волновых функций.

Одним из наиболее значимых открытий Владимира Фока в области квантовой механики было создание упрощенного многочастичного уравнения Шредингера, получившего название «Метод Хартри-Фока». Рассмотрим его подробнее.

Сперва был создан метод Хартри:

$$E = E_{\text{kin}} + \int dr \rho(r) v_{e-n}(r) + E_{e-e}, \text{ где}$$

Полная энергия:

$$E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2} \sum \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \text{ (- это оптимально)}$$

$$\rho = \sum |\phi_i|^2 \text{ (- это оптимально)}$$

$$E_{e-e} = E_{\text{H}} = \frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \text{ (- это слишком грубо!)}$$

Проблема метода Хартри – в учете электрон-электронной энергии - ошибка самовзаимодействия. Чем более локализован электрон, тем больше ошибка самовзаимодействия. Метод Хартри хорошо воспроизводит оболочечную структуру атома, однако химическую связь не воспроизводит.

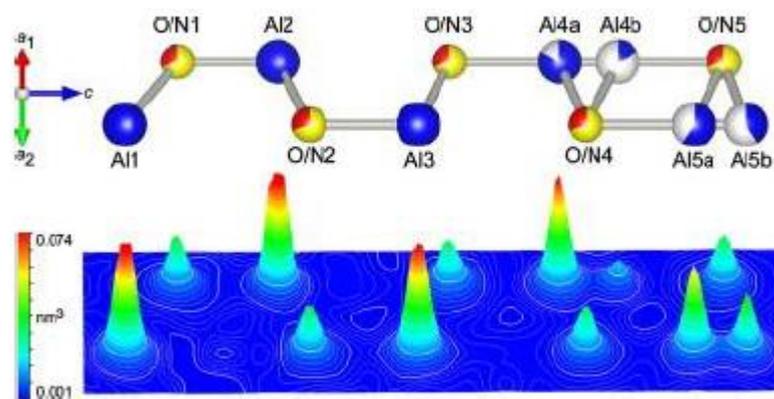
Электронная плотность - это квадрат модуля волновой функции. Электроны друг друга “не видят”, и в одной и той же точке можем иметь сколь угодно электронов с разных орбиталей, что противоречит принципу Паули.

Эта ошибка была исправлена Фоком. Фок из одноэлектронных орбиталей построил детерминант. Такая структура волновой функции - не прямое произведение, а матрица, детерминант которой равен волновой функции - позволяет соблюдать принцип Паули. Электроны с разными спинами могут находиться в одной точке, но с одинаковыми - нет. В данном методе исправлена ошибка самовзаимодействия, однако энергия химической связи остается недооцененной на 40%.

В методе Хартри-Фока электроны с одинаковым спином ведут себя квантово, принцип Паули не позволяет им садиться в одну точку пространства, а электроны с противоположными спинами ведут себя классически, как бы “не видя” друг друга, и могут легко находиться даже в одной точке пространства. Это ошибка Метода Хартри-Фока. В целом, данный метод дает разумное (хоть и не очень точное) описание электронной структуры, химической связи, геометрии молекул и кристаллических структур. Все, что находится за пределами метода Хартри-Фока, называется электронной корреляцией.

Для учета электронной корреляции была разработана теория функционала плотности. В 1964 году Вальтером Коном (Walter Kohn) была сформулирована и доказана теорема, однозначно устанавливающие соответствие между электронной плотностью, волновой функцией и внешним потенциалом. В 1998 Кohn получил за нее Нобелевскую премию по химии.

Теорема Hohenberg&Kohn (1964): Распределение электронной плотности  $\rho(r)$  однозначно определяет энергию и все свойства в основном состоянии (рис. 4).



**Рисунок 4. Фрагмент структуры и распределение электронной плотности в  $Al_9O_3N_7$  (Asaka et al., 2013)**

Волновая функция не нужна! Достаточно электронной плотности – функции 3 координат  $(x, y, z)$ , которую можно определить экспериментально с помощью рентгеновской дифракции. Мы можем рассчитать полную энергию системы на основе универсального функционала  $E[\rho(r)]$ . Вот только мы его не знаем и вряд ли когда-то узнаем – он слишком сложен. Поэтому, в чистом виде данная теорема не применяется, однако она может быть доказана.

Простейшим является доказательство Уилсона:

Зная распределение электронной плотности, мы знаем и где находятся ядра, и к каким типам атомов они относятся. Зная это, мы можем сконструировать оператор Гамильтона и решить уравнение Шредингера, которое однозначно даст величину энергии. Отсюда, зная распределение электронной плотности, мы однозначно можем получить энергию (рис. 5).

## Простейшее доказательство Уилсона

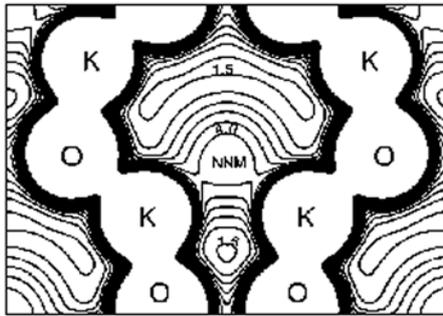


FIG. 7. Total electron density distribution in the  $[1,1,0]$  plane in PES. The oxygen atoms lie nearly and the K atoms exactly in this plane. The contour interval is  $0.0005 e/a.u.^3$ . The contours are marked in units of  $10^{-3} e/a.u.^3$ .

**Электронная плотность в  $K_8(AlSiO_4)_6$**   
(Madsen et al., 2001)

Только на ядрах имеем максимумы электронной плотности с изломами:  
 $(\partial\rho(\mathbf{r}_0)/\partial r) = -2Z\rho(\mathbf{r})$ ,  
где  $Z$  – заряд ядра.

Т.е. из электронной плотности знаем и где находятся ядра, и к каким типам атомов они относятся. Отсюда – знаем все, что определяет систему.

### Рисунок 5. Простейшее доказательство Уилсона

Запишем выражение для энергии:

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{e-n}(\mathbf{r}) + E_{\text{kin}}[\rho] + E_{e-e}[\rho],$$

где электрон-электронная можно выразить как сумму энергии Хартри и обменно-корреляционной энергии:

$$E_{e-e}[\rho] = E_{\text{Hartree}}[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]$$

Обменно-корреляционная энергия помогает погасить ошибку самовзаимодействия, а также учесть другие физические эффекты, например, принцип Паули.

Для  $E_{\text{xc}}[\rho]$  можно получить разумную оценку, используя приближение однородного электронного газа (что удивительно, ведь приближение довольно грубо!).

Самая большая проблема –  $E_{\text{kin}}[\rho]$ . Определить ее из электронной плотности не получается. Для кинетической энергии не известен метод,

дающий разумные результаты на основе электронной плотности (выражение для электронного газа слишком грубо, не дает оболочечной структуры атома и не определяет химической связи). Найти выражение  $E_{\text{kin}}[\rho]$  – задача почти безнадежная.

Зная электронную плотность электронного газа, можно рассчитать его энергию. Плотность обычно выражают через радиус Вигнера-Зейтца ( $r_s$ ) – радиус сферы, содержащей один электрон. Чем больше эта сфера, тем ниже электронная плотность. Зная электронную плотность, которая здесь выражена через радиус Вигнера-Зейтца ( $r_s$ ), мы знаем энергию электронного газа в пересчете на электрон. Мы видим, огромную кинетическую энергию электронов, важные корреляционную и обменную энергии, энергию Хартри и полную энергию, которая оказывается недооцененной. Приближение Хартри-Фока грубовато.

Мы можем использовать приближение локальной плотности (LDA). В этом приближении мы разлагаем нашу неоднородную электронную плотность на маленькие кусочки, для каждого из которых мы вычисляем энергию как если бы это был кусочек бесконечного электронного газа. И просто суммируем. Т.е. энергия электронного газа в зависимости от плотности интегрируется по всем точкам пространства. Мы получаем обменно-корреляционную энергию электронного газа.

Через год Волтер Кон с Шэмом ввел волновую функция (снова введены орбитали, т.е. одноэлектронные волновые функции).

$$E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2} \sum \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$$

Орбитали нам нужны для расчета кинетической энергии. Энергия складывается из электрон-ядерной, кулоновской, кинетической энергии в одноэлектронном приближении и обменно-корреляционной энергий (добавляя ошибки одноэлектронного представления кинетической энергии).

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v_{e-n}(\mathbf{r}) + -\frac{1}{2} \sum \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + E_{xc}[\rho]$$

Получаем, в принципе, точную теорию, но на практике нужны приближения для  $E_{xc}[\rho]$  - LDA, GGA, meta-GGA. В итоге, получается практически полезная теория, в которой есть разные уровни приближения.

Рассмотрим основные приближения теории функционала плотности:

Приближение локальной плотности (LDA, local density approximation): обменно-корреляционная энергия из «кусочков» однородного электронного газа с  $\rho(\mathbf{r})$  - учитывает саму плотность

Обобщенное градиентное приближение (GGA, generalized gradient approximation): обменно-корреляционная энергия из «кусочков» неоднородного электронного газа с  $\rho(\mathbf{r})$  и  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  - учитывает не только электронную плотность в каждой точке, но и ее градиент

Приближения класса meta-GGA: обменно-корреляционная энергия из «кусочков» неоднородного электронного газа с  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , плотности кинетической энергии  $\tau(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  - включает второй градиент электронной плотности, а также плотность кинетической энергии

Гибридные функционалы – смесь LDA, GGA и Хартри-Фока.

В этих всех приближениях есть частично компенсируется ошибка самовзаимодействия. Для сильно локализованных электронов (f, 3d и др.) ошибка самовзаимодействия оказывается очень большой. Для таких систем теория функционала плотности работает плохо. Это также связано с описанием магнитных («сильнокоррелированных» систем). Также проблемой является описание ван-дер-Ваальсовых сил.

Как это все работает? В таблице 1 представлены полные энергии атомов (в ат. ед., т.е. в Хартри), рассчитанные разными методами в сравнении с

экспериментальными данными. На основании данной таблицы можно сделать выводы о точности различных методов.

	Хартри-Фок	LDA	LDA+SIC	GGA (PW91)	Эксп.
H	-0.500	-0.479	-0.500	-0.500	-0.500
He	-2.86	-2.835	-2.918	-2.900	-2.904
Ne	-128.55	-128.228	-129.268	-128.947	-128.937
Ar	-526.82	-525.938	-528.289	-527.539	-527.60

*Таблица 1. Полные энергии атомов (ват. ед.): эксперимент и теории*

В следующей таблице 2 представлены энергии атомизации (в эВ) молекул. Из данных таблицы можно увидеть, что метод Хартри-Фока очень сильно занижает энергии, а приближение локальной плотности, наоборот, переоценивает энергию связи.

Molecule	Хартри-Фок	LDA	GGA	Meta-GGA	Эксп.
H <sub>2</sub>	3.64	4.90	4.55	4.97	4.73
H <sub>2</sub> O	6.72	11.58	10.15	9.98	10.06
HF	4.21	7.03	6.16	6.01	6.11
O <sub>2</sub>	1.43	7.59	6.24	5.70	5.25
F <sub>2</sub>	-1.60	3.34	2.30	1.87	1.69
CH <sub>4</sub>	14.22	20.03	18.21	18.26	18.17

*Таблица 2. Энергии атомизации (вэВ) молекул: эксперимент и теории*

На рисунке 6 представлены данные для кристаллов. Мы видим, что точность не идеальна, но приемлема для многих целей.

Свойство	Хартри-Фок	LDA	GGA	Эксп.
MgO				
$a_0, \text{Å}$	4.191	4.160	4.244	4.20
$E_a, \text{eV}$	-7.32	-	-	-10.28
K, GPa	186	198	157	167
Ферромагнитное ОЦК-железо				
$V_0, \text{Å}^3$	-	10.44	11.34	11.77
K, GPa	-	260	200	172
K'	-	4.6	4.5	5.0
Алмаз C				
$a_0, \text{Å}$	3.58	3.53	3.57	3.567
$E_a, \text{eV}$	-5.2	-8.87	-7.72	-7.55
K, GPa	471	455	439	442

**Рисунок 6. Тесты теоретических приближений: кристаллы**

## ***СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ***

### **Квантовая химия:**

Sutton A.P. (1993). *Electronic Structure of Materials*.

Koch W. & Holthausen M.C. (2000). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*.

Kohn W. (1999). Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253-1266.

Engel E., Dreizler R.M. (2011). *Density functional theory. An advanced course*. Springer Verlag.

Тихонов Д. (2019). *Теоретическая химия: внутри черного ящика*. Доступно онлайн.

### **Молекулярная динамика, метод Монте Карло, динамика решетки:**

Allen M.P. & Tildesley D.J. (1987). *Computer Simulation of Liquids*.

Dove M.T. (1988). Molecular dynamics simulations in the solid state sciences. In: Salje E.K.H. (ed.), *Physical Properties and Thermodynamic Behaviour of Minerals*. D. Reidel: Dordrecht, NATO ASI, 501-590.

Dove M.T. (1993). *Introduction to Lattice Dynamics*.