DOI: 10.33693/2313-223X-2019-6-3-80-85

ПОЛНОЭЛЕКТРОННЫЙ БЕЗОРБИТАЛЬНЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ АТОМНЫХ СИСТЕМ: ПЕРВЫЙ ШАГ

***Заводинский Виктор Григорьевич*, доктор физико-математических наук, профессор; ведущий научный сотрудник Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН. Хабаровск, Российская Федерация. E-mail: vzavod@mail.ru**

***Горкуша Ольга Александровна*, кандидат физико-математических наук; старший научный сотрудник Хабаровского отделения Института прикладной математики ДВО РАН. Хабаровск, Россия. E-mail: o_garok@rambler.ru**

Аннотация. Мы изучили возможность разработки полноэлектронного безорбитального метода моделирования многоатомных систем с использованием результатов расчетов Кона–Шэма для одиночных атомов. Мы получили величины равновесных длин связи и энергии связи для димеров Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Na_2, Mg_2, Al_2, Si_2, P_2, S_2 и Cl_2, а также для систем C_3, C_{24} и C_{60} в хорошем соответствии с другими теоретическими и экспериментальными данными.

Ключевые слова: квантовое моделирование, теория функционала плотности, безорбитальный подход, кинетический функционал.

1. Введение

Современные технологии – нанотехнологии, биотехнологии, производство лекарств и так далее, нуждаются в мощных инструментах для прогнозирования свойств систем, содержащих сотни тысяч и миллионы атомов. Традиционные квантово-механические подходы, такие как теория Хартри–Фока, методы квантовой химии и теория функционала плотности (ТФП), не дают возможности работать с большим количеством атомов; их пределы не превышают нескольких тысяч атомов даже с использованием псевдопотенциалов и суперкомпьютеров. Методы эмпирических потенциалов и Монте-Карло позволяют работать с большими системами, но они не обеспечивают нужную достоверность результатов. С другой стороны, возможности для увеличения компьютерной скорости близки к физическому пределу, и, следовательно, бесполезно надеяться на решение проблемы этим путем. Таким образом, назрела настоятельная потребность в новом методе моделирования, который сочетал бы квантово-механическую точность с возможностью работать с огромным количеством атомов.

Идея такого метода возникла еще в 1964 г., когда Хоэнберг и Кон сформулировали теорему [1] о том, что энергия основного состояния любой квантовой системы полностью определяется ее электронной плотностью. В той же работе они заявили, что существует некоторый универсальный функционал $E[\rho]$, минимизация которого должна приводить к равновесной электронной плотности ρ и полной энергии E_{tot}. Функционал $E[\rho]$ может быть записан в следующем виде:

$$E[\rho]=\int\varepsilon(\rho)\mathrm{d}r=\int V(r)\rho(r)\mathrm{d}r+\frac{1}{2}\int\varphi(r)\rho(r)\mathrm{d}r+ \\ +\int\varepsilon_{\text{ex-c}}(\rho)\mathrm{d}r+\int\varepsilon_{\text{kin}}(\rho)\mathrm{d}r, \quad (1)$$

где ε (ρ) – плотность энергии; $V(r)$ – внешний потенциал; φ – электростатический электронный потенциал Хартри,

$$\varphi=\int\frac{\rho(r')}{|r-r'|}\mathrm{d}r';$$

$\varepsilon_{\text{ex-c}}$ и ε_{kin} – обменно-корреляционная и кинетическая энергии (на электрон). Минимизация уравнения (1) означает решение следующего уравнения:

$$F[\rho]=\frac{\partial\varepsilon(\rho)}{\partial\rho}=V(r)+\varphi(r)+\mu_{\text{ex-c}}(\rho)+\mu_{\text{kin}}(\rho)=0, \quad (2)$$

при условии $\int\rho(r)\mathrm{d}r = N$, где N – количество электронов в системе, а величины

$$\mu_{\text{ex-c}}(\rho)=\frac{\partial\varepsilon_{\text{ex-c}}(\rho)}{\partial\rho} \text{ и } \mu_{\text{kin}}(\rho)=\frac{\partial\varepsilon_{\text{kin}}(\rho)}{\partial\rho}$$

являются так называемыми кинетическим и обменно-корреляционным потенциалами.

Потенциал Хартри может быть вычислен с использованием преобразований Фурье или уравнений Пуассона, внешний потенциал обычно состоит из атомных потенциалов или псевдопотенциалов. Существуют также некоторые реалистичные аппроксимации для обменно-корреляционного потенциала (например, [2–4]). Единственная реальная проблема заключается в кинетическом потенциале (или кинетической энергии). Были попытки использовать аппроксимацию Томаса и Ферми (TF) [5; 6] на основе подхода свободных электронов:

$$\varepsilon_{\text{kin}}^{TF}(\rho)=\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3}; \quad \mu_{\text{kin}}^{TF}(\rho)=\frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{1/3}.$$

Этот функционал оказался абсолютно неадекватным (все молекулы оказывались нестабильными), а поправка Вайцзекера (Weizsacker (W) [7])

$$\Delta\varepsilon_{\text{kin}}^{W}(\rho)=\frac{1}{8}\int\frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)}\mathrm{d}r$$

не решила проблему (величины энергии связи получались неверные).

Других серьезных нововведений в этой области не было, поэтому Кон и Шэм предложили компромиссный подход [8]. Они стали вычислять кинетическую энергию E_{kin} путем решения некоторого одноэлектронного уравнения, гамильтониан которого зависел только от электронной плотности:

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi_i(r)+V_{eff}(r)\psi_i(r)=\varepsilon_i(r)\psi_i(r);$$

$$V_{eff}(r)=V(r)+\varphi(r)+\mu_{ex\text{-}c}(\rho);$$

$$E_{kin}=-\frac{1}{2}\int\sum_i\psi_i(r)\Delta\psi_i(r)\mathrm{d}r=\sum_i\varepsilon_i-\int\sum_i\psi_i(r)V_{eff}\psi_i(r)\mathrm{d}r,$$

где

$$\rho(r)=\sum_i\left|\psi_i(r)\right|^2; \qquad (3)$$

ψ_j (r) – волновые функции, или орбитали; ε_i – энергия i-го состояния. Уравнение (3) было названо уравнением Кона–Шэма (КШ).

Уравнение КШ стало широко известным; на его основе создано много эффективных вычислительных программ и было решено много задач моделирования многоатомных систем; однако, как было сказано выше, его возможности практически исчерпаны. Безорбитальный (БО) подход как версия теории функционала плотности мог бы составить альтернативу методу КШ. Он является последовательным развитием идеи Хоэнберга–Кона [1] о том, что основное состояние квантовой системы можно полностью описать с помощью электронной плотности. Преимущество этого подхода очевидно: работа только с электронной плотностью вместо многочисленных волновых функций позволяет резко увеличить скорость вычислений и включить в расчет огромное количество атомов.

Первые попытки разработки БО-метода моделирования начались около 20 лет назад. Это были имитации жидких металлов в приближения к желе [9; 10]. Затем последовали работы других исследователей (см., например, обзоры и оригинальные статьи [11–14]), которые были применены к некоторым простым молекулам и твердому веществу. Все они были основаны на использовании специальных псевдопотенциалов и большинство из них пытались использовать аппроксимации TF и W для кинетической энергии в некоторых комбинациях. Однако эти попытки не имели большого успеха. Нам кажется, что главная причина их недостаточной неэффективности в том, что они пытались (и пытаются) использовать некий универсальный функционал кинетической энергии для всех систем. Однако недавно было показано [15, 16], что идея Хоэнберга–Кона о существовании универсального функционала плотности, ведущего к энергетическому минимуму, не была строго доказана.

В наших недавних работах [17–21] мы описали безорбитальный псевдопотенциальный подход для моделирования наносистем, содержащих атомы с *s*-, *p*- и *d*-электронами. Ключевым моментом подхода было нахождение кинетической энергии с использованием некоторых функций, специально подобранных для каждого типа атомов. Этот подход был испытан на кластерах, содержащих атомы C, Al, Si, O, Ti и Cu, и продемонстрировал хорошее согласие с методом Кон–Шэма и экспериментальными данными. Однако построение псевдопотенциалов является довольно неоднозначной операцией и приближает этот подход к категории полуэмпирических. В настоящей работе мы описываем попытку развития безорбитального полноэлектронного подхода, работающего без псевдопотенциалов.

2. Основные положения

Прежде всего, рассмотрим одиночный атом, равновесная полная электронная плотность которого может быть легко вычислена методом КШ. В соответствии с (2) мы можем написать уравнение для нахождения одноатомного кинетического потенциала $\mu_{kin}^{(1)}$:

$$\mu_{kin}^{(1)}(r)=-\frac{Z}{|r|}-\varphi(r)-\mu_{ex\text{-}c}(r),$$

где Z – полный ядерный заряд атома. Если мы знаем $\mu_{kin}^{(1)}(r)$ и $\rho(r)$, то мы легко можем найти $\mu_{kin}^{(1)}(\rho)$. Исходя из результатов полноэлектронных КШ расчетов (с помощью пакета FHI98pp [22]), мы сконструировали кинетические потенциалы для атомов B, C, N, O. Они показаны на рис. 1.

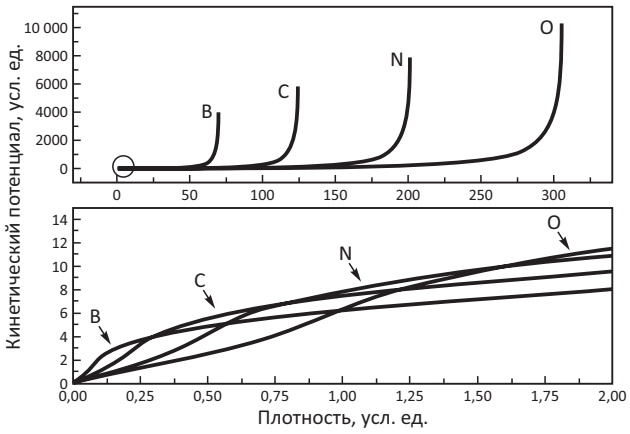

Рис. 1. Кинетические потенциалы, рассчитанные для равновесных одноатомных полноэлектронных плотностей. На верхней панели показан общий вид $\mu_{kin}^{(1)}(\rho)$. Нижняя панель показывает $\mu_{kin}^{(1)}(\rho)$ для малых плотностей

Можно видеть, что построенные кривые очень сильно отличаются друг от друга, подтверждая вывод работ [15; 16], что не существует универсальный кинетический потенциал для различных квантовых систем. Однако возникает вопрос: если у нас есть одноатомные кинетические потенциалы для каждого вида атомов, почему мы не можем использовать их для многоатомных систем? В чем разница между одиночным атомом и, например, димером?

Рассмотрим димер, состоящий из двух атомов бора с использованием полноэлектронного КШ-кода Elk [23]. Равновесная плотность электронов этого димера показана на рис. 2.

Рис. 2. Равновесная электронная плотность димера бора. Межатомное расстояние равно 3 ат. ед. (1,59 Å)

Исходя из найденной равновесной плотности, мы можем найти двухатомный кинетический потенциал $\mu_{\text{kin}}^{(1)}(r)$:

$$\mu_{\text{kin}}^{(2)}(r) = -\frac{Z_B}{|r-R_1|} - \frac{Z_B}{|r-R_2|} - \varphi(r) - \mu_{\text{ex-c}}(r),$$

где $Z_B = 5$; R_1, R_2 – координаты первого и второго атомов димера.

Из рис. 2 ясно, что в случае димера существуют два различных типа областей. В первом из них (I) плотность растет от нуля на большом расстоянии от атома до максимального значения при атомном ядре. Вторым типом области (II) является пространство между атомами. Наши расчеты показали (рис. 3), что в области I двухатомный кинетический потенциал ведет себя идентично одноатомному потенциалу. Это естественно, так как электрон в этой области находится далеко от атома 2 и взаимодействует только с атомом 1. В области II электрон взаимодействует с обоими атомами, кинетический потенциал уменьшается, и уровень уменьшения зависит от межатомного расстояния: чем меньше расстояние, тем меньше кинетический потенциал.

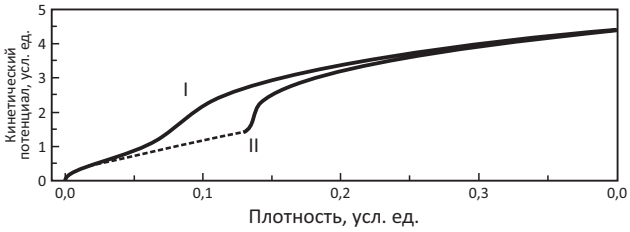

Рис. 3. Поведение кинетического потенциала в различных областях димера бора

Очевидно, что прямой способ получения правильных результатов для безорбитальных расчетов заключается в выполнении КШ-расчетов для различных атомных позиций, поиске кинетического потенциала в каждой точке пространства и использовании его для БО-расчетов. Однако такой способ очень дорог и не имеет смысла. Нам кажется, оптимальный вариант – найти некоторые закономерности из КШ-вычислений на уровне димера и распространить их на многоатомные системы в БО-подходе. Простейший способ состоит в том, чтобы ввести некоторый средний кинетический потенциал, действующий в многоатомной системе и дающий правильную связывающую энергию и атомную конфигурацию. Для димеров мы сконструировали следующее выражение для двухатомного кинетического потенциала:

$$\mu_{\text{kin}}^{(2)}(r) = \mu_{\text{kin}}^{(1)}(r)\left[1{,}0 - \frac{\alpha}{d}\exp\left(-\beta N_{\text{val}}^2\right)\right],$$

где d – длина димера; α и β – константы подгонки; N_{val} – число валентных электронов в атоме. Параметры α и β контролируют значения энергии связывания и длины связи. Если они приспособлены для одной системы (например, для димера B_2) и удовлетворительно работают для других димеров, этот этап нашего подхода можно считать успешным, и мы можем перейти к моделированию более сложных систем.

3. Методология

Полноэлектронное рассмотрение атомов обладает некоторым особенностям, которые делают его довольно сложным. Одна из них – резкий интенсивный пик плотности электронов, центрированный на атомном ядре. Такие пики соответствуют локализованным остовным состояниям, которые не участвуют в межатомных взаимодействиях и обычно рассматриваются как «замороженные» (так делается, например, в пакете Elk [23]). Такое разделение плотности электронов помогает избежать операций с интенсивными резкими пиками и построить реалистичные компьютерные коды. В нашей работе мы также следуем этой технике и разделяем атомную плотность на остовную и валентную части. В частности, мы считаем, что атом бора имеет два остовных электрона и три валентных, и распределение их плотностей показано на рис. 4.

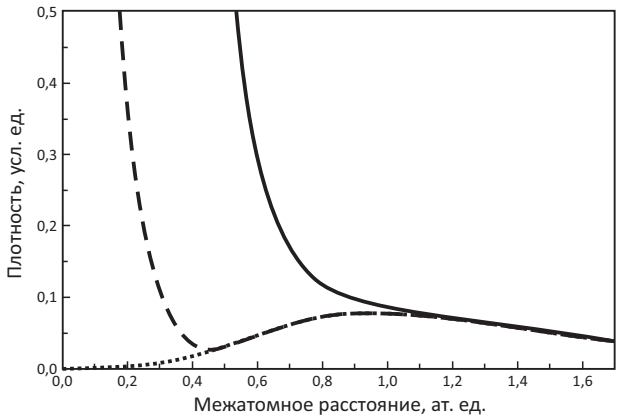

Рис. 4. Плотность электронов одного атома бора:
сплошная линия – полная атомная плотность;
штриховая линия – плотность электронов $2s^2 2p^1$,
пунктирная линия – валентная плотность, используемая в нашем БО-подходе

Функционал F_{12} произвольного гомоатомического димера может быть записан следующим образом:

$$F_{12} = \frac{Z}{|r-R_1|} + \frac{Z}{|r-R_2|} + \varphi_{12}(r) + \mu_{\text{ex-c}}(\rho_{12}) + \mu_{\text{kon}}^{(2)}(\rho_{12}), \quad (4)$$

где Z – атомный ядерный заряд;

$$\rho_{12} = \rho_1^{\text{core}} + \rho_2^{\text{core}} + \rho_{21}^{\text{val}}; \quad \varphi_{12}(r) = \int \frac{\rho_{12}(r')}{|r-r'|}\mathrm{d}r';$$

величина $\mu_{\text{ex-c}}(\rho_{12})$ рассчитывается с использованием хорошо известных подходов (в нашем случае это приближение локальной плотности).

Поскольку мы начинали с равновесных состояний для единичных атомов 1 и 2, мы можем записать

$$\frac{Z}{|r-R_1|} = -\varphi_1^a(r) - \mu_{\text{kin}}^{(1)}(\rho_1^a) - \mu_{\text{ex-c}}(\rho_1^a); \quad (5)$$

$$\frac{Z}{|r-R_{21}|} = -\varphi_2^a(r) - \mu_{\text{kin}}^{(1)}(\rho_2^a) - \mu_{\text{ex-c}}(\rho_2^a), \quad (6)$$

где ρ_1^a и ρ_2^a – равновесные электронные плотности электронов атомов 1 и 2; φ_1^a и φ_2^a – электростатические потенциалы, образованные этими плотностями.

Подставляя (5) и (6) в (4), получаем

$$F_{12} = \varphi_{12}(r) - \varphi_1^a(r) - \varphi_2^a(r) + \mu_{\text{ex-c}}(\rho_{12}) - \mu_{\text{kin}}^{(1)}(\rho_1^a) - \\ - \mu_{\text{kin}}^{(1)}(\rho_2^a) + \mu_{\text{kon}}^{(2)}(\rho_{12}) - \mu_{\text{ex-c}}(\rho_1^a) - \mu_{\text{ex-c}}(\rho_2^a). \quad (7)$$

Наша цель – найти такую плотность ρ_{12}, которая превращала бы выражение (7) в ноль.

С учетом того, что остовные плотности не изменяются при межатомных взаимодействиях, мы можем записать итерационное уравнение для валентной плотности ρ_{12}^{val}:

$$\rho_{12}^{val}(i) = \rho_{12}^{val}(i-1) + K_{iter} F_{12}(i-1)\rho_{12}^{val}(i-1),$$

где K_{iter} – итерационный параметр, управляющий сходимостью процедуры. Начальный шаг (i = 0) означает, что плотность $\rho_{12}^{val}(0)$ представляет собой сумму равновесных атомных валентных плотностей:

$$\rho_{12}^{val}(0) = (\rho_1^{val})^a + (\rho_2^{val})^a.$$

Отметим, что полная энергия димера $(E_{tot})_{12}$ является суммой энергии отталкивания ядер $(E_{rep})_{12}$, кулоновской энергии $(E_C)_{12}$, энергии Хартри $(E_H)_{12}$, обменно-корреляционная энергии $(E_{ex\text{-}c})_{12}$ и кинетической энергии $(E_{kin})_{12}$:

$$(E_{rep})_{12} = \frac{Z \cdot Z}{|R_1 - R_2|};$$

$$(E_C)_{12} = \int \left(\frac{Z}{|r - R_1|} + \frac{Z}{|r - R_2|} \right) \rho_{12}(r)\,dr;$$

$$(E_H)_{12} = \frac{1}{2} \int \varphi(\rho_{12})\rho_{12}(r)\,dr;$$

$$(E_{ex\text{-}c})_{12} = \int \varepsilon_{ex\text{-}c}(\rho_{12})\,dr;$$

$$(E_{kin})_{12} = \int \varepsilon_{kin}(\rho_{12})\,dr.$$

4. Обсуждение результатов

Напомним, что мы выбрали димер бора (B_2) в качестве тестового объекта. Мы нашли для него энергию связи E_b = 1,8 эВ и равновесную длину d = 1,59 Å, взяв параметры α = 1,08 и β = 0,13. Затем мы использовали эти значения параметров для всех димеров двух рядов Периодической системы: Li—F и Na—Cl. Результаты для энергий связи (на атом) показаны на рис. 5, длины димеров собраны в табл. 1.

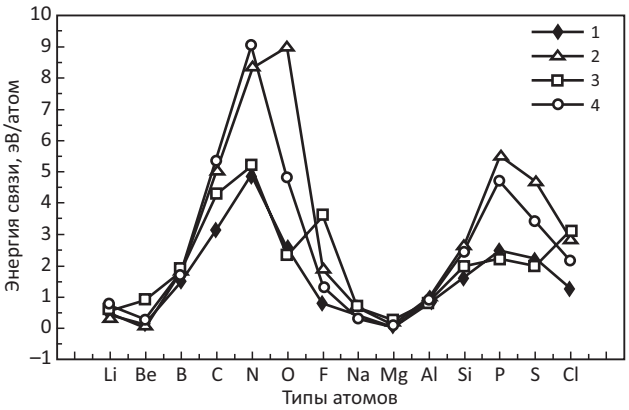

Рис. 5. Энергия связи для исследованных димеров:
1 – эксперимент [24]; 2 – полноэлектронные КШ-вычислений с использованием кода Elk [23]; 3 – результаты КШ-вычислений с использованием псевдопотенциального кода FHI96md [25]; 4 – наши БО-расчеты

Из рис. 5 ясно, что наши энергетические результаты хорошо соответствуют экспериментальным данным, во многих случаях они демонстрируют даже лучшую точность по сравнению с КШ-вычислениями. Длины димеров, найденные по БО-методу (см. табл. 1) также удовлетворительно согласуются с экспериментальными величинами, хотя это согласие несколько хуже, чем в случае КШ-расчетов.

В общем, мы можем сказать, что с учетом того факта, что подгоночные параметры α и β были подобраны только для одного типа димеров (B_2), наш БО-подход демонстрирует довольно хорошую способность описывать взаимодействие атомов. Однако мы должны были проверить подход на примерах более крупных систем. С этой целью мы провели расчеты для углеродных систем: C_3 (равносторонний треугольник), C_{24} (фрагмент нанотрубки) и C_{60} (фуллерен). Результаты собраны в табл. 2.

Таблица 1

Равновесные длины связи d(Å) для изученных димеров

Метод	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Na_2	Mg_2	Al_2	Si_2	P_2	S_2	Cl_2
БО	3,02	2,43	1,59	1,16	1,00	1,16	1,59	3,02	4,02	2,33	2,16	1,91	1,91	1,85
КШ-полный	3,07	2,46	1,63	1,23	1,11	1,18	1,37	3,07	3,89	2,54	2,22	1,83	1,90	1,96
КШ-псевдо	2,92	2,48	1,64	1,27	1,11	1,20	1,40	3,04	3,91	2,62	2,22	1,80	1,91	1,98
Эксперимент [24]	3,09	2,47	1,59	1,24	1,10	1,15	1,417	3,07	3,891	2,56	2,32	1,90	1,88	1,99

Обозначения: БО – наши БО-расчеты; КШ-полный – полноэлектронные вычисления с использованием сода Elk [23], КШ-псевдо-результаты КШ-вычислений с использованием псевдопотенциального кода FHI96md [25].

Таблица 2

Величины энергии связи E_b для углеродных систем

		C_3	C_{24}	C_{60}
E_b, eB	Наши БО-расчеты	6,7	8,1	11,0
	КШ-полный (Elk [23])	6,8	7,8	10,5

Можно видеть, что в этом случае наш БО-метод также демонстрирует хорошее согласие с результатами, получаемыми в рамках подхода Кона–Шэма.

5. Выводы

В этой работе мы продемонстрировали, что возможно создать полноэлектронный безорбитальный метод для моделирования многоатомных наносистем с использованием одноатомных кинетических потенциалов, полученных

из расчетов Кона–Шэма. Мы предложили способ построения двухатомного кинетического потенциала для димера бора (B_2) и успешно применили этот подход для гомоатомных димеров, состоящих из атомов с *s*- и *p*-электронами. Затем на примерах кластеров C_3, C_{24} и C_{60} мы продемонстрировали принципиальную способность нашего БО-подхода описывать многоатомные системы.

Литература

1. *Hohenberg H*., *Kohn W*. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. 1964. № 136. P. B864–B871.
2. *Perdew J.P*., *Zunger A.S*. Self-interaction correction to density functional approximation for many-electron systems // Physical Review. 1981. № 23. P. 5048–5079.
3. *Ceperley D.M*., *Alder B.J*. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Physical Review. 1980. № 45. P. 566–569.
4. *Perdew J.P*., *Wang Y*. Accurate snd simple density functional for the electronic exchange energy // Physical Review. 1986. № 33. P. 8800–8802.
5. *Thomas L.H*. The calculation of atomic field // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1927. № 23. P. 542–548.
6. *Fermi E*. Un metodo statistic per la determinazione di alcune priorieta dell'atomo // Rend. Accad. Lincei. 1927. № 6. P. 602–607.
7. *v. Weizsacker C.F*. Theorie de Kernmassen // Z. Physik. 1935. № 96. P. 431–458.
8. *Kohn W*., *Sham J.L*. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. 1965. № 140. P. A1133–A1138.
9. *Garcí-Gonźlez P*., *Alvarellos J.E*., *Chaćn E*. Nonlocal symmetrized kinetic- energy density functional: Application to simple surfaces // Phys. Rev. 1998. № 57. P. 4857–4862.
10. *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.
11. *Wang Y.A*., *Carter E.A*. Orbital-free kinetic-energy density functional theory // In: Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry / ed. S.D. Schwartz. Springer, Dordrecht.: 2002. P. 117–184.
12. *Huajie Chen*, *Aihui Zhou*. Orbital-free density functional theory for molecular structure calculations // Numerical Mathematics: Theory, Methods and Applications. 2008. № 1. P. 1–28.
13. *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.
14. *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: V. Bach, S.L. Delle. Springer, Dordrecht.: 2014. P. 113–135.
15. *Sarry A.M*., *Sarry M.F*. To the density functional theory // Physics of Solid State. 2012. № 54 (6). P. 1315–1322.
16. *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. № 116 (4). P. 635–640.
17. *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.
18. *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. № 7 (3). P. 427–432.
19. *Zavodinsky V.G*., *Gorkusha O.A*. Development of the orbital free approach for heteroatomic systems // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2016. № 7 (6). P. 1010–1016.
20. *Zavodinsky V.G*., *Gorkusha O.A*. New Orbital Free Simulation Method Based on the Density Functional Theory // Applied and Computational Mathematics. 2017.№ 6 (4). P. 189–195.
21. *Zavodinsky V.G*., *Gorkusha O.A*. Orbital-free modeling method for materials contained atoms with d-electrons // International Journal of Scientific Research in Computer Science, Engineering and Information Technology. 2018. № 3 (7). P. 57–62.
22. *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.
23. URL: http://elk.sourceforge.net.
24. *Huber K.R*., *Herzberg G*. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. Litton Educational Publishing, N.Y.: 1979. 732 p.
25. *Beckstedte M*., *Kley A*., *Neugebauer J*., *Scheffler M*. Density functional theory calculation for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics // Computational Physics Communications. 1997. № 107. P. 187–205.

СТАТЬЯ ПРОШЛА РЕЦЕНЗИРОВАНИЕ ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 05.13.18 ЧЛЕНАМИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ ЖУРНАЛА «COMPUTATIONAL NANOTECHNOLOGY»

DOI: 10.33693/2313-223X-2019-6-3-80-85

FULL-ELECTRON ORBITAL-FREE MODELING METHOD FOR ATOMIC SYSTEMS: THE FIRST STEP

***Zavodinsky Victor Grigor'evich*, Ph.D, professor; leader-researcher of the Institute for Materials Science of the Russian Academy of Sciences. Khabarovsk, Russian Federation. E-mail: vzavod@mail.ru**

***Gorkusha Olga Alexandrovna*, Ph.D, doctor; senior researcher Khabarovsk Department of Institute of Applied Mathematics of the Russian Academy of Sciences. Khabarovsk, Russian Federation. E-mail: o_garok@rambler.ru**

Abstract. We studied an opportunity to develop a full–potential orbital–free method for modeling of multi-atomic systems using results of Kohn–Sham calculations for single atoms. We have obtained equilibrium bond lengths and binding energies for dimers Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2, Na_2, Mg_2, Al_2, Si_2, P_2, S_2 и Cl_2, as well as for C_3, C_{24} and C_{60} systems in good accordance to other theoretical and experimental data.

Key words: quantum modeling, density functional theory, orbital-free approach, kinetic fuctional.

Reference list

1. Hohenberg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*. 1964. № 136. P. B864–B871.
2. Perdew J.P., Zunger A.S. Self-interaction correction to density functional approximation for many-electron systems. *Physical Review*. 1981. № 23. P. 5048–5079.
3. Ceperley D.M., Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review*. 1980. № 45. P. 566–569.
4. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy. *Physical Review*. 1986. № 33. P. 8800–8802.
5. Thomas L.H. The calculation of atomic field. *Proc*. *Cambr*. *Phil*. *Soc*. 1927. № 23. P. 542–548.
6. Fermi E. Un metodo statistic per la determinazione di alcune priorieta dell'atomo. *Rend*. *Accad*. *Lincei*. 1927. № 6. P. 602–607.
7. v. Weizsacker C.F. Theorie de Kernmassen. *Z. Physik*. 1935. № 96. P. 431–458.
8. Kohn W., Sham J.L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys*. *Rev*. 1965. № 140. P. A1133–A1138.
9. Garcí-Gonźlez P., Alvarellos J.E., Chaćn E. Nonlocal symmetrized kinetic- energy density functional: Application to simple surfaces. *Phys*. *Rev*. 1998. № 57. P. 4857–4862.
10. 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.
11. Wang Y.A., Carter E.A. Orbital-free kinetic-energy density functional theory // In: Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry / ed. S.D. Schwartz. Springer, Dordrecht.: 2002. P. 117–184.
12. Huajie Chen, Aihui Zhou. Orbital-free density functional theory for molecular structure calculations. *Numerical Mathematics*: *Theory*, *Methods and Applications*. 2008. № 1. P. 1–28.
13. 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.
14. 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: V. Bach, S.L. Delle. Springer, Dordrecht.: 2014. P. 113–135.
15. Sarry A.M., Sarry M.F. To the density functional theory. *Physics of Solid State*. 2012. № 54 (6). P. 1315–1322.
16. 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. № 116 (4). P. 635–640.
17. 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.
18. 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. № 7 (3). P. 427–432.
19. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. Development of the orbital free approach for heteroatomic systems. *Nanosystems*: *Physics*, *Chemistry*, *Mathematics*. 2016. № 7 (6). P. 1010–1016.
20. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. New Orbital Free Simulation Method Based on the Density Functional Theory. *Applied and Computational Mathematics*. 2017. № 6 (4). P. 189–195.
21. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. Orbital-free modeling method for materials contained atoms with d-electrons. *International Journal of Scientific Research in Computer Science*, *Engineering and Information Technology*. 2018. № 3 (7). P. 57–62.
22. 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.
23. URL: http://elk.sourceforge.net
24. Huber K.R., Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. Litton Educational Publishing, N.Y.: 1979. 732 p.
25. Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Density functional theory calculation for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. *Computational Physics Communications*. 1997. № 107. P. 187–205.