

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Факультет вычислительной математики и кибернетики

А.М.Попов

Вычислительные нанотехнологии

Учебное пособие

Москва

2009

УДК 517.958 + 518.12

ББК 22.19 + 22.311

П77

Печатается по решению

Редакционно-издательского совета

факультета вычислительной математики и кибернетики МГУ имени М.В. Ломоносова

Рецензенты:

Д.П. Костомаров, чл.-корр. РАН, д.ф.-м.н., профессор;

Ю.Н. Днестровский, д.ф.-м.н., профессор

Попов А.М.

П77 Вычислительные нанотехнологии: Учебное пособие.- М.:Издательский отдел факультета ВМК МГУ имени М.В. Ломоносова (лицензия ИД N 05899 от 24.09.2001 г.); МАКС Пресс, 2009.-280 с.

ISBN 978-589407-356-9

ISBN

Учебное пособие посвящено вычислительным аспектам, возникающим при создании устройств nano-размеров. Основной акцент ставится на описании многомасштабных моделей для описания систем частиц от квантового уровня до моделирования молекулярной динамики и сплошной среды. Приводятся основные методы, положенные в основу современных пакетов программ существующих в мире для изучения и проектирования nano-систем.

УДК 517.958 + 518.12

ББК 22.19 + 22.311

Данное учебное пособие создано в учебно-научной студенческой лаборатории INTEL факультета ВМК МГУ и поддержано корпорацией INTEL.

ISBN 978-589407-356-9 © Факультет вычислительной математики и

ISBN 978-5-317-02592-2 кибернетики МГУ имени М.В. Ломоносова, 2009

© Попов А.М., 2009

Содержание

1	Введение	7
2	Размерные эффекты в различных областях нанотехнологий.	14
2.1	Нanomатериалы	14
2.2	Нанoeлектроника.	20
2.3	Нанохимия.Химические свойства.	24
2.4	Нанобиомедицина	24
2.5	Разработка молекулярного конструктора.	27
2.6	Наносенсоры	28
2.7	Вычислительные проблемы оптической литографии.	29
3	Модели квантовых наносистем с приближенными потенциалами.	31
3.1	Примеры точных решений уравнения Шредингера для модельных потенциалов и параметры квантовых наноструктур.	31
3.2	Теория возмущений	43
3.3	Теория сканирующего туннельного микроскопа	48
3.4	Квантовые точки	58
3.4.1	Квантовое удержание в полупроводниках.	58
3.4.2	Математическая постановка задачи расчета массивов квантовых точек на основе модельных кусочно-постоянных потенциалов.	63
3.4.3	Численные схемы для моделирования массивов квантовых точек.	67
3.4.4	Индустриальные применения квантовых точек.	71
4	Вычислительные квантовые модели “из первых принципов”	72
4.1	Точное решение уравнения Шредингера для атома водорода. Атомные орбитали как базисные функции приближенных решений.	72
4.2	Численные методы определения собственных функций и собственных значений.	81

4.3	Численное моделирование многоэлектронных атомов на основе уравнений Хартри-Фока.	89
4.4	Упрощенное описание системы многих частиц. Уравнения Хартри . .	90
4.5	Тождественность частиц и обменный потенциал. Уравнения Хартри-Фока	91
4.6	Атомная структура в приближении центрального поля	97
4.7	Определение самосогласованного решения уравнений Хартри-Фока .	98
4.8	Последовательное определение потенциалов и волновых функций . .	99
5	Расчет электронной структуры молекул	102
5.1	Потенциальная поверхность.	102
5.2	Стационарное уравнение Шредингера для молекулы.	104
5.3	Уравнения Хартри-Фока для расчета электронной структуры молекулы.	105
5.4	Энергия детерминанта Слейтера	107
5.5	Вариационный метод решения уравнений Хартри-Фока для молекул .	112
5.6	Информация, получаемая методом Хартри-Фока	119
5.7	Развитие вычислительных подходов “ab initio” для расчета электронной структуры молекул.	129
6	Модели теории функционала плотности	134
6.1	Уравнения Кона-Шэма	134
6.2	Аппроксимация локальной плотности	135
6.3	Численное решение уравнений теории функционала плотности	137
6.4	Обобщенная градиентная аппроксимация.	138
6.5	Дальнейшие усовершенствования обобщенной градиентной аппроксимации	139
6.6	Замечания по численным методам теории функционала плотности . .	140
7	Моделирование системы электронов в твердом теле.	141
7.1	Приближения потенциалов взаимодействия частиц.	141

7.2	Представление решений в форме волн Блоха.	144
7.3	Ортогонализированные плоские волны	146
8	Пакеты программ “ab initio” и их возможности для задач нанотехнологий.	149
9	Терафлопсные вычисления для моделирования в нанотехнологиях.	160
10	Примеры использования численных моделей в задачах нанотехнологий.	166
10.1	Устройства хранения данных. Нано-память.	166
10.2	Материалы.	167
10.3	Использование методов “ab initio” для изучения наноматериалов и наноморфологии	168
10.4	Локализация и координация примесей и дефектов в нанокристаллическом алмазе	169
10.5	Формирование роста гибридных углеродных наноматериалов	170
11	Метод молекулярной динамики. Вычисление макроскопических параметров системы усреднением по времени.	171
11.1	Расчет макроскопических, термодинамических параметров. Вириальное уравнение состояния.	171
11.2	Алгоритм молекулярной динамики	173
12	Молекулярная динамика со связями для моделирования систем макромолекул.	177
12.1	Взаимодействие молекул.	177
12.2	Разделение сил взаимодействий на короткодействующие (локальные) и далекодействующие (нелокальные) силы	180
12.3	Свободные взаимодействия между атомами. Валентно-несвязанные атомы.	181
12.4	Молекулярная динамика с жесткими внутримолекулярными связями.	185

12.5 Численные алгоритмы молекулярной динамики со связями.	186
13 Молекулярная динамика из “первых принципов” на основе теории функционала плотности.	194
13.1 Молекулярная динамика Борна-Оппенгеймера	194
13.2 Молекулярная динамика Кар-Парринелло	196
14 Молекулярные переключатели	201
14.1 Наименьшие молекулярные переключатели.	201
14.2 Индуцированная током таутомеризация водорода и переключение проводимости молекул нафталоцианина.	202
14.3 Вычислительные модели молекулярного переключения.	206
15 Нанобиомедицина.	214
15.1 Дизайн лекарств. Использование молекулярной динамики со связями	214
15.2 Молекулярная динамика на основе теории функционала плотности для задач вычислительной биологии.	217
16 Моделирование методом Монте-Карло.	220
16.1 Алгоритм Метрополиса для системы частиц.	220
16.2 Квантовые методы Монте-Карло для изучения наноструктур.	225
16.3 Генетический алгоритм.	234
16.4 Молекулярное моделирование методом Монте-Карло в нанолитографии.	241
17 Модели сплошной среды для изучения наносистем.	250
17.1 Модель сплошной среды для задачи оптической литографии.	250
17.2 Фазовые переходы. Кинетика роста нанокластеров.	253
17.3 Непрерывная модель размерно-зависимой твердости наноразмерных торсионных элементов.	256
17.4 Моделирование стенок магнитных доменов в наномасштабных ферромагнетиках для создания объектов высокоскоростной логики.	259

1 Введение

Нанотехнологии - это способы создания гетерогенных, композитных материалов и устройств, на молекулярном уровне обладающих желательными свойствами. Вычислительные нанотехнологии - это модели, вычислительные методы и программы для решения математических задач нанотехнологий [1] - [9].

Особенность нанотехнологий состоит в том, что создание материалов и устройств на молекулярном уровне предполагает создание такой зернистой, кластерной структуры материала, которая существенно изменяет характерные физические процессы, происходящие на пространственных масштабах, как правило, порядка нанометров. Пространственный масштаб определяется тем физическим процессом или свойством системы, которым мы интересуемся. Таким образом, такие свойства как электрическая проводимость, теплопроводность будут определяться не только свойствами объемного материала, но и геометрией и размером составляющих его частей в нанометры.

Существенное изменение свойств материалов связано именно с зернистой структурой. Размеры зерен и свойства их границ имеют принципиальное значение и определяют отличие их от объемных материалов. Для многих наносистем критический размер зерен составляет порядка 100 нм. Выращивание такой структуры происходит за счет фазовых переходов. Свойства материала изменяются, так как силы взаимодействия внутри зерен становятся сравнимыми с силами поверхностного натяжения. На приграничные атомы действуют разные силы - со стороны кластерных атомов и со стороны внешних атомов. Технология создания тонких пленок является наиболее распространенной нанотехнологией. Близость границ пленки, ее малая толщина определяют возникновение зернистой структуры. На таких масштабах становятся важными квантовые эффекты.

Важность экспериментов в нанотехнологиях отмечены Нобелевскими премиями Ж.И. Алферову в 2000 г. за работы в области полупроводниковых гетероструктур [10], [11], Герду Биннигу и Гейнриху Рореру (1986) за создание сканирующего туннельного микроскопа [12],[13] и Эрнсту Руске за создание электронного микроскопа.

Математическое моделирование атомов и молекул на квантовом уровне имеет большую историю. Формулировка волновых уравнений Шредингера и Дирака создала принципиальную основу теории, но решить эти уравнения прямым применением самых современных методов и вычислительных машин невозможно. Поэтому вся история молекулярного моделирования состоит в создании многочисленных модельных аппроксимаций решения квантово механических уравнений. Возникновение таких дисциплин, как вычислительная физика и вычислительная квантовая химия позволили получить значительные результаты в моделировании молекул. В особенности, в вычислительном смысле удалось продвинуться, опираясь на теорию функционала плотности (“DFT “) [14] - [16], отмеченную впоследствии Нобелевской премией В.Кона и Л.Шэма.

Во многом, вычислительные нанотехнологии опираются на программы молекулярного моделирования [17] - [20]. Тем не менее, вычислительные нанотехнологии существенно сложнее, чем просто моделирование электронной структуры отдельных молекул.

Выделим ряд специфических свойств наносистем, которые определяют задачи создания алгоритмов и программ.

- Прежде всего, это огромное число молекул в нанокластере, зерне. Количество молекул существенно превышает возможности имевшихся ранее программ квантовой химии “из первых принципов”(“ab initio”). Современные программы “ab initio” способны рассчитывать наносистемы, содержащие десятки тысяч молекул [21] - [24]. Наномасштаб - это промежуточный масштаб между единичными молекулами (где работает теория) и размерами устройств, которыми мы пользуемся (работает модель сплошной среды, для которой есть теория и возможно проводить расчеты в разумное время). Поэтому использование вычислительных моделей и расчетов для наносистем имеет принципиальное значение.
- Гетерогенность наносистем, наличие большого числа границ. Это определяет необходимость расчета не только химической кинетики, но и нелинейного,

глобального влияния границ.

- Нестабильность наносистем. Необходимость устойчивого расчета систем, близких к границе устойчивости.
- Расчет фазовых переходов с многими границами , узких слоев, окружающих движущиеся границы фазовых переходов.
- Необходимость решения задач многомерной оптимизации потенциальной энергии в условиях, когда надо разрешать близкие минимумы и находить седловые точки.
- Химические формулы неоднозначно определяют структуру молекулярного соединения. Математически это означает, что задача поиска молекулярной структуры, имеющей желаемые свойства, не обладает единственным решением. Пожалуй, это основная проблема вычислительных нанотехнологий, где было бы естественно ставить обратные задачи о восстановлении молекулярной структуры системы по требуемым свойствам системы.

С точки зрения моделирования наносистем требуется разработка эффективных многомасштабных пространственно- временных моделей. Соответственно, последовательное изложение этих многомасштабных моделей и определяют структуру учебного пособия, содержащую три основных части.

I. Квантовомеханический уровень.

Задача квантовомеханических вычислений из первых принципов состоит в решении уравнений квантовой механики и расчете поверхности потенциальной энергии системы, межмолекулярных связей, электронной конфигурации [2], [9], [17] - [49]. Потенциал взаимодействия между частицами соответствует закону Кулона и не содержит подгоночных параметров. Во многих случаях достаточно решить стационарную задачу для уравнения Шредингера. В приближении Борна-Оппенгеймера ядра считаются неподвижными или движущимися по классическим законам динамики. При моделировании электронной структуры молекул характерный пространственный масштаб $\sim 10^{-10}$ м и масштаб времени $\sim 10^{-15}$ с. С точки зрения матема-

тических формулировок, необходимо решить задачу на собственные значения для оператора второго порядка - уравнение Шредингера

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(\mathbf{r})]\psi = 0 \quad (1)$$

Собственные значения определяют уровни энергии электронных состояний, а собственные функции - электронную конфигурацию системы. Потенциал взаимодействия электронов и ядер определяется законом Кулона и ничем больше. Уравнение линейное, но его решение есть функция очень многих переменных - координат электронов, а параметрами в уравнении являются координаты ядер.

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e} | \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_I}) \quad (2)$$

Понятно, что прямое решение этого уравнения если и возможно, то только статистическими методами с соответствующей точностью. Поэтому вся дальнейшая теория и вычисления основаны на массе предположений относительно формы решения. Однако, сама специальная форма решения (даже найденного с высокой точностью) не гарантирует того, что нет другого решения. Представление решения в факторизованном виде - в виде произведения одноэлектронных волновых функций, приводит к уравнениям Хартри-Фока. Это уже нелинейные самосогласованные задачи, традиционно решаемые вариационными методами, методом Галеркина. Вычислительная сложность при этом масштабируется как $O(N^4)$ и возможен расчет лишь системы, содержащих порядка 200 атомов [17] - [20]. Использование теории функционала плотности (DFT) позволяет рассчитывать плотность электронов в основном состоянии. В последнее время появились методы расчета, масштабируемые как $O(N)$ в рамках различных аппроксимаций. Их реализации на терафлопсных компьютерах линейно масштабируются с числом атомов [21] - [23]. Создание и использование многомасштабных вычислительных моделей определяет успех моделирования наносистем. Степень подробности описания определяется пространственным масштабом элементов и их массой. Моделирование отдельных атомов позволяет рассчитать электронную структуру и понять возможность образования химических связей в молекуле, составленной из отдельных атомов. Взаимодействие различных электрон-

ных облаков разных атомов зависит от расположения ядер. Молекула соответствует такому расположению ядер, при котором потенциальная энергия системы минимальна, что соответствует устойчивому положению ядер. Получение поверхности потенциальной энергии последовательными расчетами как многомерной функции координат ядер

$$U = U(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_I}) \quad (3)$$

есть основная, но трудно выполняемая задача на квантовом уровне вычислений. Стационарные точки этой функции, расстояния между минимумами, высота барьеров полностью определяют молекулярную структуру в этом приближении.

Как только рассчитаны сильные связи атомов в молекуле, описание молекулярной системы может быть проведено на более крупном временном масштабе, где действует классическая динамика сложной молекулы, связи атомов в которой определены квантовыми законами.

Расчеты твердых тел осуществляются в рамках методов плоских волн и псевдопотенциалов вместо самосогласованного поля. Для таких постановок задач успешно применяются параллельные вычисления. Квантовые модели существенно используются для анализа создания новых материалов, полупроводниковых гетероструктур, квантовых точек, проволок.

II. Методы классической молекулярной динамики со связями и методы Монте-Карло.

Этот уровень моделирования используется в нанобиомедицине, дизайне лекарств, протеомике [50] - [84]. В этих моделях используются вычисленные силы связи между атомами, рассчитанными на предыдущем шаге моделирования. Движение ядер описывается классическими законами механики, а связи и силы определяются квантовомеханическими расчетами (приближение Борна-Оппенгеймера). Записываются уравнения Ньютона для каждого ядра, связанного с другими ядрами связями, определяемыми электронной структурой молекул. Силы определяются градиентами поверхности потенциальной энергии.

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = - \sum_j \frac{\partial U(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)}{\partial \mathbf{R}_i}. \quad (4)$$

Нам требуется найти оптимальное расположение ядер, при котором молекулярная структура будет иметь минимум потенциальной энергии. При движении ядер рельеф поверхности потенциальной энергии меняется. В этом методе такой поиск происходит с использованием собственной динамики частиц, которые представляют собой связанные структуры. В задаче появляется температура, которая и определяет термическую неопределенность в окончательном ответе. Температура есть средняя кинетическая энергия движения молекул вычисляется на каждом временном шаге. Специальной нормировкой скоростей (или алгоритмами взаимодействия с термостатом) добиваются сходимости процесса к системе с заданной температурой. После достижения термодинамического равновесия вычисляются термодинамические средние. Таким образом решается задача дискретной оптимизации энергии с использованием уравнений динамики Ньютона. В методе Монте Карло нет движения молекул, а анализируются вероятные расположения молекулярной системы - статистический ансамбль с заданным микроканоническим распределением. Температура в этом случае является параметром распределения. Для установления термодинамического равновесия и нахождения оптимальной, устойчивой молекулярной структуры обычно требуются сотни миллионов шагов процесса Монте-Карло. Вычисления длятся много часов даже на современных вычислительных машинах, поэтому параллельные методы здесь крайне необходимы. В методах “молекулярной динамики” временной шаг имеет порядок 10^{-15} сек и для моделирования процессов, протекающих даже в микросекундном диапазоне, требуются миллиарды временных шагов.

Принципиальным в определении молекулярной конструкции является та точность, с которой мы можем рассчитать равновесие молекулярной системы. Для одних систем, например протеинов, растворов полимеров рефлексная потенциальная поверхность имеет много слабо отличающихся минимумов. Это малое отличие может привести к нахождению неправильной и поэтому неустойчивой конфигурации. Для систем с жесткими межмолекулярными связями потенциальная функция хорошо определена и даже химические реакции могут быть включены в процесс моделирования. Если ошибки численной модели порядка величин локальных энерге-

тических барьеров, то ее использование может привести к неправильным выводам о функции проектируемого устройства.

Модели оптимизации геометрии систем молекул широко используются в настоящее время в, так называемых, молекулярных конструкторах.

III. Нелинейные модели сплошной среды.

В этом случае молекулярная система рассматривается как сплошная среда, эволюция которой определяется непрерывными макроскопическими функциями. Уравнения модели получают из общих законов сохранения. Материальные уравнения, уравнения состояния должны определяться либо из эксперимента, либо из молекулярного моделирования. Как правило, нелинейность зависимости коэффициента диффузии от плотности приводит к нелинейным уравнениям диффузии. Эти модели глобальны (в отличие от моделей кинетики молекул) и учитывают необходимые граничные условия.

Модели сплошной среды широко используются при описании процессов реакции-диффузии, движений границ фазовых переходов, движений стенок магнитных доменов в соответствующих наносистемах [65] - [68].

Использование математических моделей и вычислительных машин становится частью технологического процесса создания систем на молекулярном уровне, что мы и называем вычислительными нанотехнологиями.

2 Размерные эффекты в различных областях нанотехнологий.

Целью этого параграфа является описание влияния размерных эффектов на характеристики систем, участвующих в нанотехнологиях. Мы уже обсуждали то, что роль вычислений в разработке нанотехнологий особенно важна потому, что наноразмер для молекулярных систем - это переходной размер между атомными масштабами в ангстремы и микронными размерами. На самых малых размерах в системе имеется несколько атомов и такие системы могут быть изучены полуаналитически. Этому был посвящен 20 век, начиная с написания уравнения Шредингера и создания квантовой механики. С 90х годов начали появляться серьезные вычислительные машины, но создаваемые программы все еще носили характер квазианалитический. Вычислительная математика была тогда средством наведения моста между теорией и экспериментом. Масштаб микроуровня был делом теоретиков, создававших математические модели сложных систем, содержащих миллионы молекул. Важно было соблюдать термодинамический предел, когда число частиц можно считать бесконечным, а модели описывались нелинейными уравнениями в частных производных. Здесь сказывалось все искусство вычислителей при создании численных схем для таких уравнений. Но вычислителями справедливость написанных уравнений не подвергалась сомнению. Таким образом, по числу молекул в системе было два предела - предел нескольких атомов и предел миллионов атомов. Наносистемы имеют именно промежуточное число молекул и, в этом смысле, довольно тяжелы для теоретического исследования (хотя этот этап является совершенно необходимым). В итоге разработка наносистем должна опираться на вычислительные модели, причем с учетом бурного роста мощности компьютеров.

2.1 Наноматериалы

Основные проблемы в технологиях создания новых материалов состоят в создании материалов, имеющих улучшенную прочность, твердость и улучшенные магнитные и электрические свойства.

Опыт показывал, что зернистые структуры материалов приобретают улучшенные свойства при размерах зерна порядка 100 нм. Для каждого свойства переноса частиц, теплопроводности, упругости размер зерна должен быть согласован с характерными размерами физического процесса. По одному измерению материал должен иметь наноразмеры, т.е. быть тонкой пленкой. Обычно в этом случае материал приобретает зернистую структуру.

Обзор современных проблем создания наноматериалов можно найти в работах Р.А.Андреевского [69] - [72]. Приведем здесь часть этого обзора.

Впервые концепция наноматериалов была сформулирована Г. Глейтером [73], который ввел сам термин, сначала как нанокристаллические материалы, потом наноструктурные, а также нанофазные, нанокомпозитные и т.д. Главный акцент был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах как основе для существенного изменения свойств твердых тел как путем модификации структуры и электронного строения, так и в результате новых возможностей легирования элементами независимо от их химической природы и атомных размеров. В соответствии с этими принципами размер зерен (L) в наноматериалах определялся в интервале нескольких нанометров, т.е. в интервале, когда доля поверхностей раздела в общем объеме материала составляет примерно 50% и более. Эта доля приблизительно оценивается из соотношения $3s/L$, где s - ширина приграничной области; при разумном значении $s \sim 1$ нм 50%я доля достигается при $L=6$ нм. В [73] был предложен метод получения наноматериалов, заключающийся в сочетании изготовления ультрадисперсных порошков путем испарения-конденсации и последующей “in situ” вакуумной консолидации при высоких давлениях, что обеспечивало получение дискообразных образцов диаметром до 10-20 мм и толщиной до 0.1 -0.5 мм. Исключение контакта высокоактивных ультрадисперсных порошков с окружающей средой было крайне важным для получения высокочистых объектов исследования. В последние 20 лет идет всестороннее изучение ультрадисперсных сред, в том числе порошков, коллоидов, аэрозолей, пленок, кластеров и других малоразмерных объектов. Работы по молекулярно-лучевой эпитаксии полупроводниковых наногетероструктур начались в 70е годы.

Метод Глейтера был взят на вооружение во многих странах, прежде всего в США группой Р. Зигела в Арагонской Национальной лаборатории [74] и научными коллективами в ряде университетов. С 1992 г. регулярно каждые два года проводятся Международные конференции NANO [75]. С 1993 года в Санкт-Петербурге ежегодно проходят международные симпозиумы “Наноструктуры: физика и технология”

Отметим проблемы наноструктурного материаловедения.

В качестве факторов, определяющих свойства наноматериалов, связанных с определяющей ролью границ раздела, отмечаются также размерные эффекты и совпадение размеров кристаллитов с характерными размерами для различных физических явлений. Считается также, что верхний размерный предел составляет не несколько нанометров, как предполагалось ранее, а по условным соображениям принимается равным $\sim 100\text{нм}$. Многочисленные исследования выявили значительные изменения физико-механических свойств наноматериалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) в интервале размеров зерен от нескольких нанометров $\sim 100\text{нм}$. Изменение свойств в данном случае было обусловлено влиянием размерных эффектов. Так, для пластичных металлов и сплавов переход в нанокристаллическое состояние сопровождается повышением твердости в четыре-шесть раз по сравнению с твердостью обычных поликристаллических объектов, что связывается с влиянием границ зерен как барьеров для распространения дислокационных сдвигов.

Исследование размерных эффектов в наноматериалах выявило наличие особых точек на некоторых зависимостях типа “свойство-размер” зерна. На рис.1 приведенном в работе [69] представлены зависимости твердости а) (H_v) и б) коэрцитивной силы (H_c) от размеров кристаллитов. Немонотонный характер многих данных очевиден. Если для твердости, за исключением сплавов $Ni-P$, левые ветви зависимостей $H_v = f(L)$ соответствуют известному соотношению Холла-Петча для обычных поликристаллических материалов $H_v = L^{-1/2}$, то, начиная с некоторых значений L (например для сплава Fe-Mo-Si-B $L_{crit} \sim 50\text{нм}$), характер зависимостей меняется вплоть до обратного. Это может быть связано со стесненностью пластической

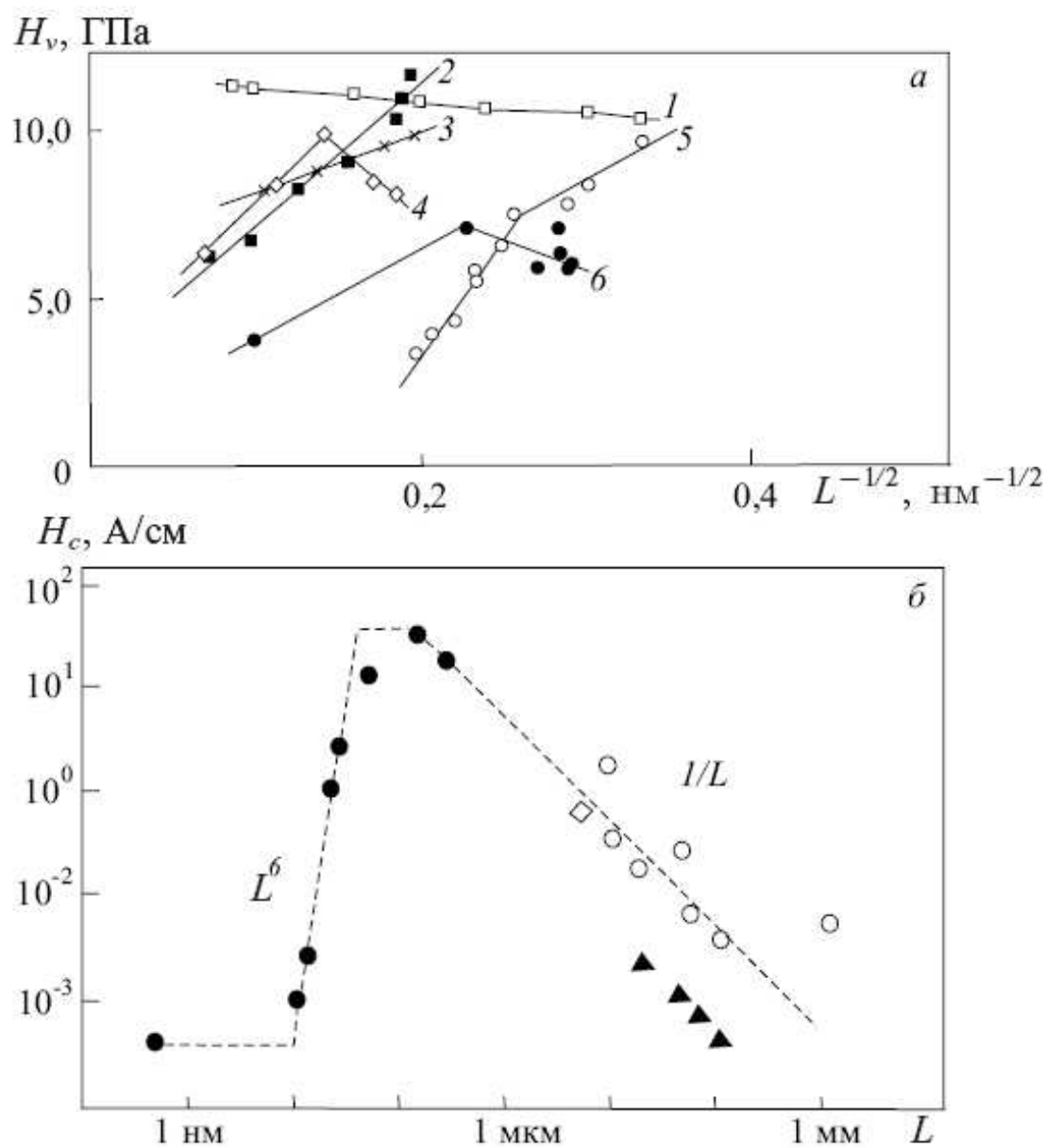


Рис. 1: Зависимости твердости а) H_v и б) коэрцитивной силы H_c от размеров кристаллитов .

деформации из-за истощения дислокаций в нанокристаллах и затрудненностью зернограницного проскальзывания.

Существенно немонотонный ход изменения H_c объясняется сменой механизма влияния межзеренных границ как барьеров, препятствующих движению доменов при переманчивании. Наконец, в промежуточной области, когда размер зерна соизмерим с междоменным промежутком, наблюдаются максимальные значения H_c . Размер зерна играет в данном случае роль своеобразного верхнего порога нанокристаллического состояния.

Идея о том, что особые точки на кривых типа “свойство-размер” зерна могут быть связаны с тем, что размер кристаллитов (толщина пленок) становится соизмеримым с характеристическими размерными параметрами некоторых физических явлений, имеет давнюю историю (Д.Томпсон). Пленочная идея была распространена и на ультрадисперсные среды. При этом предлагалось считать, например, размер частиц, соизмеримый с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной какого-либо процесса переноса, его верхним размерным пределом. Учитывая многочисленность объектов (металлы, сплавы, полупроводники, диэлектрики) и разнообразие физических явлений (перенос, деформация и др.), спектр значений L_{crit} становится необозримым и трудным для практического использования.

Дальнейшее выяснение роли размерных эффектов в формировании свойств наноматериалов представляется одной из наиболее важных проблем наноструктурного материаловедения. Здесь предстоит преодолеть многочисленные как теоретические, так и экспериментальные трудности, связанные, например, с выявлением энергетических параметров нанозерен и тройных стыков, применимостью статистико-термодинамических представлений и термодинамики необратимых процессов, природой деформации в нанообъектах и других факторов.

Практически все типы наноматериалов, за исключением супрамолекулярных, в силу условий получения и особенностей структуры являются неравновесными. В самом общем виде удаление от равновесия и соответственно избыточная свободная энергия Гиббса могут быть связаны с характерным для наноматериалов обилием

поверхностей раздела , наличием неравновесных фаз и пограничных сегрегаций. Рост зерен в наноматериалах и термическая стабильность их свойств зависят от протекания многих, накладывающихся друг на друга процессов. Поэтому необходимо развитие методов многофакторного компьютерного моделирования стабильности материалов, особенно с учетом технологической предистории.

Проблемы создания наноматериалов сформулированы в [69].

1. Какие новые неожиданные квантовые свойства могут быть у наноструктур, особенно при комнатных температурах?
2. Каковы основные отличия в свойствах поверхностей раздела наноматериалов от характеристик обычных объемных состояний?
3. Насколько широко может быть развита техника самосборки для элементов наноразмерных устройств с учетом возможных ошибок при укладке?
4. Какие технологические процессы могут быть экономически выгодными для изготовления наноматериалов с регулируемыми и заданными параметрами формы, состава, структуры и свойств?

Использование методов вычислительных нанотехнологий для изучения нано-морфологии проводится в целом ряде исследовательских центров.

В департаменте материалов Оксфордского университета проводятся фундаментальные исследования формы наноматериалов (наноморфология) и того, как она влияет на фазовые переходы и сосуществование фаз. В проектах используются термодинамика и компьютерное моделирование “из первых принципов”. Разрабатывается общая, многомасштабная теория наноморфологии, дающая возможность вычислять экспериментально измеряемые факторы, - такие, как размер, состав, температура, дефекты и поверхностная химия. Включены также исследования того, как эффекты формы влияют на устойчивость примесных и беспримесных углеродных наноматериалов, таких как наноалмаз, алмазные нити и гибридные нанокарбоны.

В публикациях [5] - [7] представлена разработка новой, зависящей от формы, модели, способной описывать термодинамику произвольного квази-ноль мерного нанокристалла (включая квантовые точки) и квази-одномерных структур (нано-

трубок и нанопроволок) с простой и сложной формами. В модели используются параметры, вычисляемые из первых принципов. Используя эту модель возможно исследовать равновесную форму наноматериалов как функцию числа экспериментально измеряемых параметров, таких, как размер, температура, поверхностная химия или химический потенциал. Одна из целей этой программы - создание диаграммы “форма-фаза”, и сравнение относительной устойчивости неравновесных форм в зависимости от желаемых условий.

2.2 Нанoeлектроника.

Это направление является особенным в том смысле, что именно здесь развитие нанотехнологий привело к выдающимся результатам. Для этого нам необходимо получить представление о том, что такое квантовые точки, нити и полупроводниковые гетероструктуры. Это даст понимание того, что разработка технологий существенно основана на квантовых эффектах. Электроны в полупроводниковых структурах ведут себя как квантовые объекты. Выделяют три основных типа наноструктур: квантовые ямы, нити и точки, причем последние называют искусственными атомами.

Квантовая точка - это фрагмент полупроводника, ограниченный по всем трем пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Квантовая точка создается из потенциальной ямы определенной ширины, когда квантовые эффекты являются существенными. В потенциальной яме уровни энергии дискретны. Квантовые эффекты в данном случае заключаются в наличии дискретных уровней энергии и возможности управления ими. В одной квантовой точке содержится много атомов и размер точки должен быть нанометровый, чтобы проявлялись квантовые эффекты. Такую точку называют искусственным атомом из-за возможности регулировки уровнями энергии за счет ширины и формы ямы. В отличие от настоящих атомов, частотами переходов в квантовых точках легко управлять, меняя размеры нанокристалла полупроводника.

Если потенциал имеет форму потенциального барьера, то при соответствующих ширинах этого барьера сильно возрастает вероятность прохождения электро-

на сквозь барьер (туннельный эффект). Такой фрагмент полупроводника называют квантовой антиточкой.

Создают квантовые структуры следующим образом. Ограничивают движение электрона в одном направлении, т.е. создают тонкую пленку полупроводника. Теперь надо ограничить движение в двух оставшихся направлениях и создать яму. Спектр полупроводника представляет разрешенные энергетические зоны (зона проводимости и валентная зона) и запрещенные зоны. Разные полупроводники обладают разной шириной запрещенной энергетической зоны. Контакт двух полупроводников с различной шириной запрещенной зоны создает потенциальную яму. Граница является гетероструктурой.

Часто для квантовых точек используют полупроводник $GaAs$ - арсенид галлия, и твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$, в котором часть атомов галлия замещена атомами алюминия (x - доля атомов галлия). Ширина запрещенной зоны растет с x .

Остановимся на двух приборах современной квантовой электроники.

Резонансный туннельный диод. Квантовый эффект прохождения электрона сквозь барьер называется туннельным эффектом и используется в туннельном диоде на основе полупроводника $AlGaAs$. В этой структуре два барьера ограничивают яму в середине. Если имеются электроны слева, у которых энергия совпадает с одним из энергетических уровней потенциальной ямы, тогда прозрачность туннелирования резко возрастает. Вследствие резонансного эффекта в яме сильно повышается туннельная прозрачность второго барьера.

Проблема создания таких структур состоит в том, что все квантовые точки в принципе разные. Как заставить собираться одинаковым точкам и, главное, заставить эти структуры устойчиво работать?

Одним из принципиальных вопросов в нанoeлектронике является понимание (например, с помощью вычислительных нанотехнологий) результатов, получаемых с помощью сканирующей туннельной микроскопии, в особенности, углеродных наносистем [76].

Углеродные нанотрубки ("CNT") впервые наблюдались более двух десятков лет назад. Они представляют собой строительные блоки для будущей нанoeлектроники

потому, что они могут быть проводящими или полупроводящими. Уже продемонстрированы преимущества транзисторов CNT или даже логических вентилях с субнанометровыми активными областями. Электронная структура одностеночной нанотрубки уникально определяется ее атомной структурой. Углеродные молекулы могут быть металлическими или полупроводящими, в соответствии с (n,m) обкруточными индексами графитового листа. Простая теория сильной связи воспроизводит это соотношение очень правильно, что было проверено вычислениями *ab initio* и экспериментами с помощью сканирующей туннельной микроскопии. **Наличие других объектов вблизи, однако, изменяет электронную структуру CNT, что является проблемой в понимании результатов эксперимента.** Наиболее сильные изменения происходят за счет электростатического легирующего эффекта, который действительно используется в CNT. Как было отмечено, контакты и поддерживающая поверхность могут оказывать сильное влияние на поведение электронных приборов на основе CNT.

Сканирующий туннельный микроскоп “STM” - это один из главных инструментов, используемых для изучения графитовых наноструктур и устройств построенных из них.

В принципе, концепция STM проста : атомно острая, металлическая игла помещается на расстояние нескольких десятков нанометров от проводящей поверхности. Благодаря квантовомеханическому поведению электронов, они могут туннелироваться от иглы к поверхности и наоборот.

Имеются два электронных потока: поверхность - игла и игла-поверхность. В равновесии потоки будут равны и будут уничтожать друг друга. В случае, когда приложен внешний электрический потенциал, в зависимости от полярности потенциала, одно из направлений туннелирования становится предпочтительным и может быть измерен электронный ток в цепи. Обычно потенциал смещения имеет порядок 1 V, и приводит к токам в диапазоне 1nA.

В практических инструментах STM позиционирование и сканирование иглы STM в большинстве случаев достигается с помощью пьезоэлектрических актуаторов. Ширина щели STM контролируется контуром обратной связи, который под-

держивает величину тока туннелирования в установленном значении, выбранном оператором. STM может работать в нескольких режимах, два из которых наиболее важны:

- Топографическое (постоянный ток) формирование изображения: петля обратной связи включена, изображение генерируется от значений напряжения, приложенного к “z” пьезо-актуатору, для поддержания постоянного тока туннелирования. Электронная структура на участке поверхности однородна и в результате будет генерироваться топографический профиль поверхности. Инородные атомы видны как яма или горб, в зависимости от их электронной структуры.
- Спектроскопия ток-напряжение, которая называется сканирующей туннельной спектроскопией. Сканирование и петля обратной связи выключены, значение туннелирующей щели фиксировано, и вольтаж смещения поднимается от $-U$ до $+U$. Записываются соответствующие вариации значений тока. Функция $\frac{dI}{dV}$ дает информацию о локальной плотности электронных состояний участка.

Объяснение беспрецедентной латеральной разрешающей способности STM лежит в экспоненциальной зависимости от расстояния вероятности туннелирования: ток туннелирования течет в узком канале между ближайшей точкой иглы и выбранным участком.

Создание устройств памяти с высокой плотностью записи.

Нобелевский лауреат Герд Бинниг предложил технологию миллипедов. Он обратил внимание на способность силового микроскопа формировать в полимерах ямки наноразмера, наличие которых в определенных точках вещества можно трактовать как единичное значение бита. Было продемонстрировано, что можно одновременно сканировать множество таких ямок. В результате нынешнюю плотность записи на жестких дисках (100Гб на 1 кв. см) IBM обещает повысить в десятки раз с помощью нескольких сотен параллельно работающих нанозондов. В компании Hitachi отрабатывается технология смены полярности наномагнитов, кодирующих биты. С ее помощью плотность записи данных можно будет увеличить в 100 раз.

2.3 Нанохимия. Химические свойства.

Обсуждение проблем нанохимии можно найти в книгах [77], [78]. Наночастицы металлов размером менее 10 нм являются системами, обладающими избыточной энергией и высокой химической активностью. Частицы размером около 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, приводящие к образованию наночастиц металлов, и в реакции с другими химическими соединениями, приводящими к получению веществ с новыми свойствами. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов, что может стать причиной возникновения необычных поверхностных явлений и реакций.

Практически все методы синтеза наночастиц приводят к их получению в неравновесном, метастабильном состоянии. С одной стороны, это осложняет их изучение и использование в нанотехнологии для создания стабильных устройств. С другой - неравновесность системы позволяет осуществлять необычные и трудно прогнозируемые новые химические превращения. Установление связи между размером частицы и ее реакционной способностью - одна из наиболее важных проблем нанохимии. Для наночастиц металлов принято различать два типа размерных эффектов. Один - собственный, или внутренний, обусловленный специфическими изменениями в поверхностных, объемных и химических свойствах частицы. Другой, - так называемый внешний, являющийся размерно-зависимым ответом на внешнее действие сил, которое не связано с внутренним эффектом. Зависимость активности от размера частиц, участвующих в реакции, может быть обусловлена изменением свойств частицы при ее взаимодействии с адсорбируемым реагентом, корреляцией между геометрической структурой и структурой электронной оболочки.

2.4 Нанобиомедицина

Создание новых лекарств и сверхмалых биосенсоров являются значительными направлениями в этой науке. Ведущие фармацевтические фирмы начинают переход к нанотехнологиям. **Молекулярная динамика является основным методом**

в вычислительном дизайне лекарств.

Дизайн лекарств в большинстве случаев включает анализ серий активных и неактивных молекул при поиске их моды действия. Так как химическая идентичность и структура рецепторного протеина часто неизвестны, то единственным ключом к пониманию механизма действия лекарства является использование самих молекул лекарств. На первом шаге, молекулы должны быть предписаны и это является одной из наиболее трудной и предметной операцией. Перед тем, как попытаться предписать молекулы, нужно выбрать критерий выстраивания молекул в ряд. Правила выстраивания переделываются в процессе изучения до тех пор, пока соответствие между правилами выстраивания и гипотезой действия лекарства не будет достигнуто. Основной дополнительной трудностью является гибкость, эластичность молекул. При комнатной температуре молекулы, содержащие цепочки единственной связи, существуют как смесь большого числа конформатов при очень близких энергиях. Углы кручения вокруг единственных связей обычно очень эластичны и обладают большой областью значений благодаря термическому движению. Более того взаимодействия с другими молекулами (раствор, макромолекулы, ионы,...) могут влиять на конформацию. По этой причине модель с твердыми связями дает основную информацию на ранней стадии анализа.

Существует несколько подходов к подгонке молекул. Подгонка обычно включает наложение выбранных атомов одной молекулы на соответствующие атомы другой молекулы. Имеются атомы, которые предполагаются целью для взаимодействия и соответствующие атомы в макромолекулярном рецепторе. Простейший подход заключается в том, что необходимо подогнать две молекулы А и В в том случае, когда каждая представляет собой объект с твердо связанными атомами (расстояния между атомами в каждой молекуле фиксированы, но координаты атомов молекулы В нужно определить). Программа подгонки будет требовать список пар атомов, которые должны быть соединены. Обычно одна молекула рассматривается как опорная, и сохраняется неподвижной, а вторая молекула реориентируется таким образом, чтобы сумма квадратов расстояний между атомными парами стала минимальной. Рассматриваются различные итерационные методы, однако, иногда они обращают

молекулу и изменяют ее хиральность. Вероятно, что наиболее эффективный, хотя наименее популярный, метод для подгонки твердых молекул основан на концепции квантерионов. Сейчас это наиболее быстрый неитеративный метод, который не изменяет хиральность подгоняемой молекулы. Твердая подгонка молекул ограничена только величиной приспособляемых молекул. Даже малое изменение торсионных углов может существенно улучшить качество подгонки. Например, для 5 торсионных углов число генерируемых конформаций есть $72^5 = 1,934,917,632$. Затем используются методы молекулярной динамики со связями и представлением потенциала в виде гармонических членов для описания внутримолекулярных взаимодействий.

Молекулярная динамика на основе DFT для задач вычислительной биологии.

Компьютерное моделирование в биологии начинает играть все более значительную роль [63], [64]. Есть несколько причин проведения моделирования в биологии на основе метода функционала плотности DFT [79]. Принципиальная мотивация заключается в использовании описания из первых принципов межатомных взаимодействий всякий раз, когда стандартный подход силового поля не дает разумных результатов. Это справедливо для таких проблем, как связывание леганд-протеиновых комплексов, структуры металлопротеинов или понимания механизмов, управляющих ферментными реакциями, которые включают перераспределение связей. Поэтому основанные на DFT методы молекулярной динамики представляются, в принципе, идеальными методами, которые объединяют точность DFT и мощность молекулярной динамики, необходимые для биологических систем, которые являются внутренне динамическими. Прежде всего, нужно отметить, что системы из биологического материала намного более сложные, чем традиционные материалы, на которых была показана возможность использования метода DFT. Характерные шкалы энергии в биохимических материалах в большинстве случаев имеют порядок kT и поэтому требуется более высокая точность, чем для традиционных материалов. Это в действительности трудность, которую DFT разделяет со всеми другими неимперическими методами. По сравнению с классическими

методами молекулярной динамики молекулярная динамика на основе DFT также имеет практические трудности в реализации, включая пределы в размерах (до 1000 атомов) и короткие временные шкалы моделирования (1-10ps). Предел размеров быстро повышается в течении последнего десятилетия (на два порядка величины) прежде всего из-за использования параллельных вычислений [22]. Ограничения на временной диапазон преодолеть сложнее. Более того, в принципе активированные процессы такие, как ферментные реакции, могут быть моделированы с использованием специфических условий, но эта возможность остается сильно зависимой от специфики системы.

Недавно была реализована как возможность явного рассмотрения протеинов размером в несколько сотен атомов так и изучение их электронных свойств.

2.5 Разработка молекулярного конструктора.

Возможность создания структур с помощью расположения атомов в основание, где скажет химик, была высказана Фейнманом. В настоящее время обсуждается возможность создания молекулярного ассемблера. Молекулярный ассемблер - это аналог фон Неймановского универсального конструктора, который оперирует в нормальном трехмерном мире и может выстраивать большие структуры с атомарной точностью с помощью манипулирования атомами и небольшими кластерами атомов. Э. Дрекслер опубликовал свою концепцию в 1981 году [80] и предложил детальный дизайн для таких устройств. Основной дизайн ассемблера Дрекслера состоит из (1) молекулярного компьютера, (2) одного или более устройств позиционирования, которые можно рассматривать как руки очень маленького робота и (3) хорошо определенного набора химических реакций, которые происходят на конце руки робота и способны конструировать широкий набор структур.

В настоящее время принято предсказывать будущие технические возможности путем включения возможности создания молекулярных машин с атомной точностью. Значение вычислительных нанотехнологий совершенно ясно. Проектирование новых молекулярных машин, проделанное с атомной детализацией, может быть промоделировано с помощью программ вычислительных нанотехнологий.

2.6 Наносенсоры

В работах [81] - [84] описываются три области исследований относящихся к разработке биосенсоров, наносенсоров и биочипов для химического, биологического и медицинского анализа: (1) наноструктурированные, основанные на плазмониках, датчики для биохимического анализа на основе поверхностно-усиленного комбинационного (рамановского) рассеяния, (2) наносенсоры для анализа в организме одиночной клетки, (3) многофункциональные биочипы для медицинских диагностик. В настоящее время в области использования фотоники наблюдается бурное развитие благодаря неинвазивной или минимально-инвазивной природе и применению в медицинской диагностике и терапии [82]

Датчики, основанные на плазмониках.

Первая область исследований включает разработку нанодатчиков, основанных на плазмониках, имеющих усиленные электромагнитные свойства в металлических наноструктурах. Термин “плазмоник” есть производная от “плазмоны”, который является квантом, связанным с продольными волнами, распространяющимися в веществе посредством коллективного движения большого числа электронов. Падающий свет, освещающий эти поверхности, возбуждает электроны проводимости в металле, индуцирующие возбуждение поверхностных плазмонов. Это приводит к гигантскому электромагнитному усилению, используемому для ультрачувствительного детектирования спектральных сигнатур: поверхностно усиленного рамановского рассеяния (“surface-enhanced Raman scattering - SERS”) и поверхностно усиленной флюорисценции (“surface-enhanced fluorescence - SEF”).

Показано, что рамановская спектроскопия является эффективной техникой для изучения наноструктур, частично благодаря неразрушающей природе и возможностям структурных отпечатков в очень узком и высоко-разрешимым диапазоном (0.1 нм). Кроме того, спектральные измерения являются быстрыми и требуют малой подготовки, что дает потенциальную возможность анализа в режиме on-line. Однако, традиционная рамановская спектроскопия часто требует мощных и дорогих лазеров для возбуждения. В конце 1970х годов, было установлено, что в случае,

когда молекулы адсорбированы на специфические твердые подложки, усиленный рамановский сигнал адсорбата получается с усилителем интенсивности порядка $10^6 - 10^{15}$. Этот эффект стал известен как поверхностно усиленная рамановская спектроскопия [82]. Усиление SERS является результатом комбинации интенсивных локализованных полей, возникающих от поверхностно-плазмонного резонанса в металлических наноструктурах, и химического эффекта. Технология нанодатчиков SERS была также применена к нескольким конструкциям фиброоптических датчиков для удаленного анализа. Была объявлена разработка SERS технологии генного датчика.

Оптические наносенсоры с датчиками, основанными на антителах.

Биология вошла в новую эру с недавними продвижениями в нанотехнологии, что привело к разработке устройств биосенсоров, имеющих наноразмеры и способных исследовать внутреннее пространство в единичной живой клетке. Наносенсоры предоставили новый и мощный инструмент для мониторинга процессов в живых организмах внутри живой клетки, приводя к новой информации о внутренних процессах полной клетки. Такие системы могут значительно улучшить наше понимание клеточных функций и революционизировать клеточную биологию. В работе [81] описана разработка нано-биосенсора для изучения одиночной ячейки с использованием биосенсоров, имеющих датчики, основанные на антителах и имеющие диаметр 40 нм.

2.7 Вычислительные проблемы оптической литографии.

Оптическая литография используется для нанесения образов на кремниевую подложку с целью создания электронных схем. Близость образов определяет степень компоновки схемы. Переход к нано-расстояниям между литографическими образами порядка 30 нм представляет собой некоторый предел компоновки схем и дальнейшее уменьшение этих расстояний приводит к необходимости поиска новых путей и материалов в оптической литографии.

Ясно, что при таких размерах нужны модели для полимерных макромолекул [59] - [62]. Молекулярные модели в оптической литографии появились сравнительно

но недавно [62]. В оптической литографии используется полимерная тонкая пленка - фоторезист, которую наносят на кремнивую подложку. Картина образов - элементов электронных схем - формируется путем освещения маски, находящейся на фоторезисте, ультрафиолетовым светом. В местах освещения полимер растворяется и смывается затем растворителем, а заданные маской образы закрепляются, вытравляются на кремнивой подложке. Края образов, при этом, нечеткие, молекулярно грубые. Количество элементов схемы- образов определяется этой нечеткостью и составляет несколько десятков нанометров. Возможность более плотного расположения зависит от проходящего процесса диффузии кислоты и скорости химической реакции. Для численного моделирования этого процесса диффузии-реакции используется метод Монте-Карло в решетчатой модели полимера. Предполагается, что все химические элементы (участники процесса) располагаются в узлах трехмерной решетки - латтиса. Полимерные цепочки молекул, отдельные молекулы кислоты, основания и пустоты находятся в узлах латтиса. Взаимодействия различных представителей решетки заданы матрицей взаимодействий и она определяет полную энергию системы. Для описания процессов, происходящих в фоторезисте, используется метод Монте-Карло. В методе Монте Карло случайным образом совершается перемещение отдельной молекулы на свободное место. После этого рассчитывается изменение потенциальной энергии системы. Если энергия понизилась, то такое движение считается достоверным и молекула остается на новом месте. Если это кислота и она оказывается рядом с молекулой полимера, то происходит химическая реакция, в результате которой соседняя молекула полимерной цепочки превращается в свободное место. На это свободное место может попасть теперь молекула кислоты и этим определяется процесс диффузии кислоты в полимере. Таким образом, знание матрицы взаимодействия различных компонент позволяет формировать систему молекул, имеющую наименьшую энергию. Так происходит моделирование процесса диффузии-реакции на молекулярном уровне. Модель позволяет рассчитывать степень грубости поверхностей образов на нано-уровне. Влиять на процесс создания схем и оптимизировать его можно меняя скорости процессов реакций и диффузии. Это может происходить выбором соответствующих компонент фоторезиста.

3 Модели квантовых наносистем с приближенными потенциалами.

3.1 Примеры точных решений уравнения Шредингера для модельных потенциалов и параметры квантовых наноструктур.

Поведение частиц в микромире описывается волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, t)$, которая носит вероятностный характер, даже для одной частицы. Величина $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$ играет роль функции распределения, так, что функция $|\Psi|^2 d^3x$ дает вероятность обнаружить частицу в объеме d^3x . В этом смысле волновая функция должна являться нормированной

$$\int \Psi^*\Psi d^3x = 1. \quad (5)$$

Квантовая механика позволяет определять лишь средние значения физических величин, независимо от того, имеется много частиц или одна частица. Вычисление средних производится как в статистике:

$$\langle \Psi^* | A | \Psi \rangle = \int \Psi^* A \Psi d^3x. \quad (6)$$

Например, среднее значение координаты частицы запишется следующим образом

$$\langle \Psi^* | x | \Psi \rangle = \int \Psi^* x \Psi d^3x, \quad (7)$$

при этом $\langle \Psi^* | x | \Psi \rangle$ будет координатой центра тяжести волнового пакета, соответствующего функции Ψ .

Перейдем теперь к выводу волнового уравнения. Строго логически его нельзя получить и формальные шаги, ведущие к нему, являются лишь остроумными догадками.

Начнем с движения свободной частицы, для описания которой вводится волновая функция

$$\Psi(x, t) = \exp(-2\pi i \nu t + 2\pi i k x) \quad (8)$$

Здесь ν и k обозначают частоту и волновое число, которые, согласно де-Бройлю, связаны с энергией и импульсом частицы уравнениями

$$E = \hbar 2\pi \nu \quad (9)$$

$$p = \hbar 2\pi k \quad (10)$$

Подставив в волновую функцию E и p вместо ν и k , получим

$$\Psi = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et + \frac{i}{\hbar}px\right). \quad (11)$$

Взяв частные производные по x и t , мы находим, что

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = p\Psi, \quad -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi. \quad (12)$$

Уравнения можно интерпретировать также следующим образом. Когда волновая функция Ψ известна, соответствующий импульс или его x -компоненту p_x мы получаем, беря частную производную волновой функции по x (12). Как принято говорить, x -компоненте импульса отвечает дифференциальный оператор

$$p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}. \quad (13)$$

Аналогичное верно и для y - и z -компонент. Соответственно, оператор, отвечающий энергии, есть

$$E = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}. \quad (14)$$

Физические величины энергии и импульса являются собственными значениями этих операторов.

Формализм Шредингера базируется на следующем правиле. Пусть задан гамильтониан $H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ - сумма кинетической и потенциальной энергии, тогда уравнение для энергии

$$H(p, x) - E = 0$$

определяет состояние системы. Запишем гамильтониан $H(p, x)$ как оператор, заменив везде p на $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$. Оператор, соответствующий членам с p^2 , получается повторением дифференцирования, а именно

$$p^2 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (15)$$

Оператором энергии $H = (\frac{p^2}{2m} + U(x))$ нужно действовать на волновую функцию Ψ .
Вместо уравнения для энергии

$$H(p, x) - E = 0$$

мы получаем временное дифференциальное уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U \Psi, \quad (16)$$

где кинетической энергии в трехмерном случае соответствует оператор

$$\frac{p^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (17)$$

Поиск решения уравнения Шредингера (16) в виде разделенных переменных

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (18)$$

приводит к стационарному уравнению

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(\mathbf{r})] \psi = 0 \quad (19)$$

Здесь ψ - действительная функция, $U(\mathbf{r})$ заданная функция, E - параметр.

Граничные и дополнительные условия следуют из условия нормировки. (5). Из условий сходимости несобственного интеграла (5) следует, что:

- а) вблизи сингулярной точки $U(\mathbf{r})$ функция ψ возрастает медленнее, чем $r^{-3/2}$;
- б) на бесконечности ψ стремится к нулю быстрее, чем $r^{-3/2}$.

Исключения из правила “б” существуют. Более подробно о свойствах решений уравнения Шредингера и их квантовомеханическом смысле [89]. Для стационарного уравнения Шредингера ставится **задача на собственные значения**: нужно найти те значения параметра E , при которых дифференциальное уравнение (19) обладает нетривиальными решениями, однозначными и конечными во всей области изменения переменных.

Если эта задача имеет с точностью до множителя только одно решение (собственную функцию), то собственное значение называют простым, или невырожденным. Если существует несколько различных решений, соответствующих одному

собственному значению, то такое собственное значение называют вырожденным. Возможные значения энергии (собственные значения задачи) образуют энергетический спектр. Если движение частицы неограниченно в пространстве, то энергетический спектр является непрерывным, если ограничено, то дискретным.

Рассмотрим несколько известных точных решений задачи на собственные значения для уравнения Шредингера для модельных потенциалов.

1. Свободная частица.

В этом случае $U = 0$. При любом $E \geq 0$ задача имеет конечные во всем пространстве решения - плоские волны. Для свободной частицы уравнение Шредингера (19) имеет вид:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E]\psi = 0 \quad (20)$$

Это уравнение имеет конечные во всем пространстве решения при любом положительном значении энергии, включая нуль. В одномерном случае ищем решение в виде:

$$\psi(x) = e^{i2\pi kx}. \quad (21)$$

Подставляя (21) в уравнение (20), получаем дисперсионное соотношение - связь волнового числа и энергии:

$$(2\pi)^2 k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad (22)$$

Эта связь, выраженная через частоту и волновое число, имеет вид:

$$\nu = \frac{\pi\hbar}{m} k^2, \quad (23)$$

В трехмерном случае в качестве этих решений можно взять общие собственные функции операторов трех компонент импульса. Полные волновые функции тогда будут иметь вид:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \text{const} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et + \frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\mathbf{r}\right), E = \frac{p^2}{2m}. \quad (24)$$

Каждая такая функция описывает состояние, в котором частица обладает определенными энергией и импульсом $\mathbf{p}$. Это есть плоская волна, распространяющаяся в направлении $\mathbf{p}$ и обладающая частотой $E/\hbar$ и длиной волны $2\pi\hbar/p$. Последнюю

называют де-бройлевской длиной волны частицы. Энергетический спектр свободно движущейся частицы оказывается непрерывным, простираясь от нуля до бесконечности. Каждое из этих собственных значений (за исключением только значения $E = 0$) вырождено, причем вырождение - бесконечной кратности. Действительно, каждому отличному от нуля значению E соответствует бесконечное множество собственных функций, отличающихся направлением вектора $\mathbf{p}$ при одинаковой его абсолютной величине.

2. Потенциальные ямы. Частица в бесконечно глубокой одномерной потенциальной яме.

В этом случае заданный потенциал имеет вид

$$U(x) = \begin{cases} 0, & \text{для } 0 \leq x \leq l \\ \infty, & \text{для } x < 0 \text{ и } x > l. \end{cases}$$

За пределы такой ямы частица не может попасть. Поэтому постановка задачи формулируется следующим образом.

Найти такие значения E , при которых уравнение

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U) = 0 \quad (25)$$

имеет нетривиальные решения, удовлетворяющие граничным условиям:

$$\psi(0) = \psi(l) = 0. \quad (26)$$

В области решения $U = 0$ ищем решение в виде (21), причем получаем такое же соотношение между волновым вектором и энергией, однако не все значения энергии допустимы в силу граничных условий. Учитывая граничные условия, получаем дискретный спектр собственных значений. Эта задача совпадает с задачей о колебании струны на отрезке. Поэтому сразу запишем собственные функции:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{\pi n x}{l}\right) \quad (27)$$

и собственные значения:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(\pi n)^2}{l^2} \quad (28)$$

Расстояние между энергетическими уровнями:

$$\Delta E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2}(2n+1) \simeq \frac{\pi^2 \hbar^2}{ml^2} \cdot n \quad (29)$$

Если взять массу молекулы $m \sim 10^{-23}$ г и $l = 10$ см (газ в сосуде), то получим $\Delta E_n \sim 10^{-32}$ эрг, что есть почти сплошной спектр и квантовые эффекты малы. Если взять электрон в металле с эффективной массой $m \sim 10^{-28}$ г, $l = 5$ нм, то $E_1 \sim 0.2$ эВ. Эта величина и определяет масштаб электрических явлений в квантовых структурах.

Сравним некоторые характерные параметры. Напомним, что 1 эВ равен энергии, которую приобретает электрон при ускорении в электрическом поле с разностью потенциалов в 1В, т.е. $1 \text{ эВ} = 1.610^{-19}$ Дж = 11605 К. Энергия ионизации атома водорода равна 13.6 эВ. Тепловая энергия поступательного движения одной молекулы при комнатной температуре равна 0.025 эВ, а электрон в квантовой точке при $l = 5 \text{ нм}$ имеет на первом уровне $E_1 = 0.2 \text{ эВ}$.

Квантовые эффекты в данном случае проявляются в наличии дискретных уровней энергии и возможности управления ими. Квантовые точки - это фрагменты полупроводника ограниченные по всем трем измерениям, способный удерживать электрон. В одной квантовой точке содержится много атомов и размер точки должен быть нанометровый, чтобы проявлялись квантовые эффекты. Такую точку называют искусственным атомом из-за возможности регулировки уровнями энергии за счет ширины и формы ямы.

Размер ямы “l” определяет локализацию собственных функций. Важным при моделировании нанотехнологий является вычисление зависимости спектра от размера и формы квантовой точки. В следующем параграфе мы рассмотрим математические постановки задач, которые формулируются при моделировании квантовых точек.

3. Осциллятор.

В этом случае потенциал определяется зависимостью:

$$U = \frac{kx^2\pi^2}{2} = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}. \quad (30)$$

Это пример ямы параболической формы с неограниченными по x размерами. Этот пример важен для оценки колебаний молекул. Уравнение Шредингера приобретает вид:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - \frac{m\omega_0^2 x^2}{2})\psi = 0 \quad (31)$$

Собственные функции ищутся в виде степенного ряда и выражаются через функции Чебышева-Эрмита [111]. Спектр дискретный:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_0 \quad (32)$$

В отличие от предыдущего примера зависимость значений энергии от n является линейной и E_n расположены через одинаковые промежутки. Здесь при $n = 0$ существует собственное значение с ненулевой энергией, называемой энергией нулевых колебаний:

$$E_0 = (\frac{1}{2})\hbar\omega_0 \quad (33)$$

4. Прохождение частицы через потенциальный барьер. Туннелирование.

В этом случае потенциал имеет вид:

$$U(x) = \begin{cases} U_0, & \text{для } 0 \leq x \leq a \\ 0, & \text{для } x < 0 \text{ и } x > a. \end{cases}$$

Обозначим области до барьера, в барьере и после барьера соответственно I, II, III.

В области I и III ($U = 0$):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E)\psi = 0 \quad (34)$$

и в области II ($U = U_0$)

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U_0)\psi = 0 \quad (35)$$

В каждой из областей ищем решение в виде:

$$\psi = \exp(ikx) \quad (36)$$

Подстановка (36) в уравнение (34) приводит к дисперсионному уравнению:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}E. \quad (37)$$

Его решения:

$$k = \pm \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE}. \quad (38)$$

Знак "+" соответствует волне, идущей слева направо, а знак "-" соответствует волне, идущей справа налево. Таким образом, приходим к решениям уравнений в каждой из областей:

$$\psi_{I,III} = A_{I,III} \exp(ikx) + B_{I,III} \exp(-ikx). \quad (39)$$

Подстановка решения в форме (36) в уравнение (35), справедливое внутри барьера, приводит к характеристическому уравнению для k' :

$$(k')^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0). \quad (40)$$

Его решения:

$$k' = \pm i \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)} = \pm i\beta \quad (41)$$

Таким образом, в области II решение имеет вид суммы затухающей и возрастающей экспонент:

$$\psi_{II} = A_{II} \exp(\beta x) + B_{II} \exp(-\beta x) \quad (42)$$

где $\beta = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}$.

Учтем граничные условия. В области (III) волна идет слева направо и поэтому граничное условие излучения [111] при $x = \infty$ дает $B_{III} = 0$ в ψ_{III} . Условия сшивки на границах барьера приводят к соотношению между коэффициентами

$$A_I, B_I, A_{II}, B_{II}, A_{III}. \quad (43)$$

Получим 4 уравнения для пяти неизвестных, один коэффициент произвольный в силу однородности уравнения. Положим $A_I = 1$. Условия сшивки имеют вид:

$$\psi_I(0) = \psi_{II}(0) \quad (44)$$

$$\psi'_I(0) = \psi'_{II}(0) \quad (45)$$

$$\psi_{II}(a) = \psi_{III}(a) \quad (46)$$

$$\psi'_{II}(a) = \psi'_{III}(a) \quad (47)$$

Отсюда получим следующую систему уравнений для коэффициентов:

$$1 + B_I = A_{II} + B_{II} \quad (48)$$

$$k(1 - B_I) = k'(A_{II} - B_{II}) \quad (49)$$

$$A_{II}e^{ik'a} + B_{II}e^{-ik'a} = A_{III}e^{ika} \quad (50)$$

$$A_{II}k'e^{ik'a} - B_{II}k'e^{-ik'a} = A_{III}ke^{ika} \quad (51)$$

Отношение квадратов модулей амплитуд отраженной и падающей волны

$$R = \frac{|B_I|^2}{|A_I|^2} \quad (52)$$

есть коэффициент отражения и определяет вероятность отражения частицы от потенциального барьера.

Отношение квадратов модулей прошедшей и падающей волны

$$D = \frac{|A_{III}|^2}{|A_I|^2} \quad (53)$$

определяет вероятность прохождения частицы через барьер (или коэффициент прозрачности). Разрешая систему уравнений для коэффициентов, найдем A_{III} :

$$\frac{A_{III}}{A_I} = \frac{4ik\beta e^{-ika}}{(k + i\beta)^2 e^{\beta a} - (k - i\beta)^2 e^{-\beta a}} \quad (54)$$

Отсюда, коэффициент прозрачности равен:

$$\frac{A_{III}^2}{A_I^2} = \frac{4k^2\beta^2}{(k^2 + \beta^2)^2 \sinh^2(\beta a) + 4k^2\beta^2}. \quad (55)$$

При $\beta a \gg 1$, $\sinh(\beta a) \simeq \frac{1}{2}e^{\beta a}$ и выражение (55) упрощается

$$D = \frac{16k^2\beta^2}{(k^2 + \beta^2)^2} e^{-2\beta a} = D_0 e^{(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(U_0 - E)}a)} \quad (56)$$

Вероятность прохождения барьера сильно повышается с уменьшением ширины барьера a и уменьшением $U_0 - E$.

Экспоненциальная зависимость увеличения вероятности туннелирования с уменьшением ширины барьера использована при создании сканирующего туннельного микроскопа ("STM"), где атомно-острая игла размещается на нанометровом

расстоянии от поверхности проводника, что значительно увеличивает ток туннелирования через барьер игла-проводник. В этом случае расстояние от иглы до образца играет роль ширины барьера и $a = 0.5nm$ и при высоте барьера $U_0 = 4ev$ создается заметный поток туннелирующих электронов от образца к игле $j \sim 10pA$. Мы вернемся к этому примеру при обсуждении теории СТМ.

5. Электрон в периодическом силовом поле. Кристалл.

Рассмотрим задачу для уравнения Шредингера с периодическим потенциалом.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U\psi = E\psi \quad (57)$$

с условиями периодичности решетки:

$$U(x+a, y, z) = U(x, y, z); U(x, y+b, z) = U(x, y, z); U(x, y, z+c) = U(x, y, z); \quad (58)$$

Блох доказал, что решение уравнения Шредингера с периодическим потенциалом имеет вид :

$$\psi_k = u_k(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (59)$$

где u_k имеет период потенциала - решетки. Общий случай сложен и мы к нему вернемся позднее.

Сейчас рассмотрим модель Кронига-Пенни [112], допускающую аналитическое решение. В этой модели периодическое поле аппроксимируется потенциалом типа "зубчатой стенки": за прямоугольной ямой с шириной "а" следует барьер с шириной "b" и так по всей оси x.

На рис. 2 изображен потенциал ядер в кристалле и аппроксимирующий потенциал в модели Кронига-Пенни.

Решение уравнения Шредингера для "n"- го участка имеет вид:

для потенциальной ямы

$$\psi_n^{hole} = A_n^{hole} \sin(kx_n) + B_n^{hole} \cos(kx_n), \quad (60)$$

для потенциального барьера

$$\psi_n^{bar} = A_n^{bar} \operatorname{sh}(\beta(x_n - c)) + B_n^{bar} \operatorname{ch}(\beta(x_n - c)) \quad (61)$$

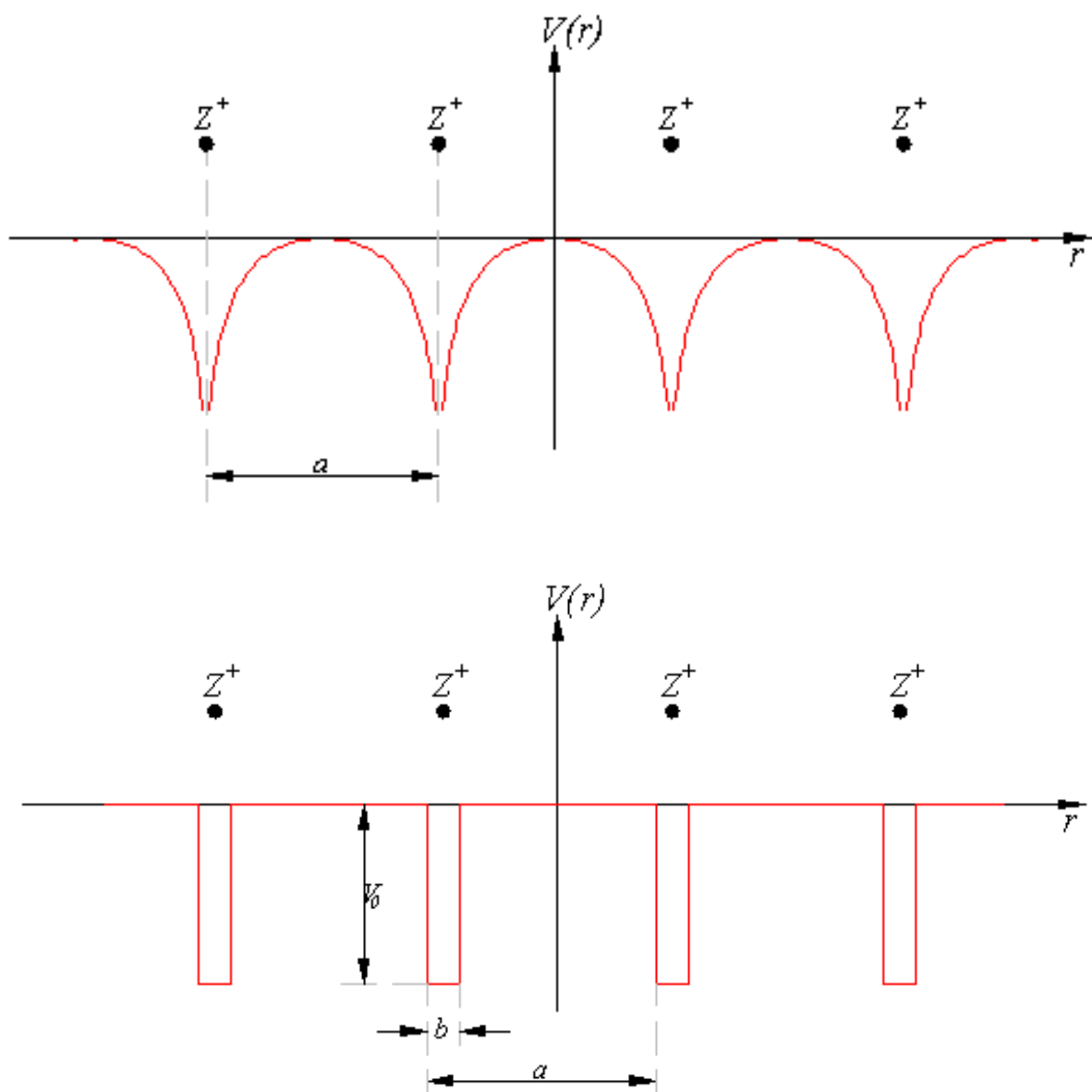


Рис. 2: Потенциал ядер в кристаллической решетке и его модельная аппроксимация Кронига-Пенни.

где

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \beta = \sqrt{\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2}}, x_n = x - cn, \quad (62)$$

координата x_n отсчитывается от начала n -го участка n -ой ямы. Далее сошьем решения на границах яма-барьер и получим уравнения для коэффициентов. Не будем приводить эти уравнения, а рассмотрим их решения в некотором приближении, допускающем ясную форму.

Допустим, что ширина зубца $b \rightarrow 0$ и $U_0 \rightarrow \infty$, однако величина, характеризующая площадь зубца, остается постоянной:

$$\frac{\beta^2 ba}{2} = P = const. \quad (63)$$

Тогда волновая функция в кристалле будет иметь вид:

$$\psi = C_0 U_n \exp(ik'x), \quad (64)$$

где U_n - функция, обладающая периодом кристалла,

$$U_n = \frac{1}{\sin(ka)} [\exp(-ik'(x_n - a)) \sin(kx_n) - \exp(-ik'(x_n)) \sin(k(x_n - a))] \quad (65)$$

Здесь k' определяется из трансцендентного уравнения:

$$\cos(k'a) = \frac{P}{ka} \sin(ka) + \cos(ka) \quad (66)$$

Это условие определяет возможные энергии электрона в кристаллической решетке. Из формулы (66) следует, что электрон сможет свободно двигаться в кристалле, если k' является вещественной величиной, т.е. когда правая часть меньше единицы.

В случае, когда $P = \infty$, получаем энергетический спектр изолированных атомов (для каждой ямы) - они отделены непроницаемым барьером. При этом уровни энергии равны:

$$k' = k = \frac{\pi n}{a}; E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (67)$$

Если P - конечно, то разрешенные ka такие, при которых функция справа по модулю меньше единицы. Изолированные уровни N атомов при образовании кристаллической решетки расщепляются на N уровней образуя, так называемые, зоны. Мы вернемся к обсуждению более общей модели при рассмотрении вычислительной модели электронных состояний в твердом теле.

3.2 Теория возмущений

Стационарная теория возмущений.

В квантовой механике при изучении движения электронов в атоме в качестве основных сил следует выбрать, например, силы, действующие между ядром и электроном. Возмущениями же при этом могут быть кулоновские силы взаимного отталкивания, действующие между электронами. Если атом помещен во внешнее электрическое или магнитное поле, то в том случае, когда оно мало по сравнению с электрическим полем ядра, тогда за возмущение может быть взята энергия электрона в этом электрическом или магнитном поле.

Пусть гамильтониан не зависит от времени и имеет вид:

$$H = H^0 + \tilde{H}, \quad (68)$$

причем, здесь энергия возмущения $\tilde{H} \ll H^0$, а основная часть энергии H^0 выбрана таким образом, чтобы описывающее систему уравнение Шредингера

$$(E - H)\psi = 0 \quad (69)$$

при отбрасывании возмущения ($\tilde{H} = 0$) имело точное решение, характеризуемое величинами E^0 , H^0 и ψ^0 . Тогда уравнение (69) принимает вид:

$$(H^0 - \tilde{H})\psi = E\psi \quad (70)$$

Задача заключается в том, чтобы из этого уравнения найти приближенно как значения энергии E_n , так и соответствующие им волновые функции ψ_n с учетом энергии возмущения $\tilde{H}$.

$$H^0\psi^{(0)} = E^{(0)}\psi^{(0)} \quad (71)$$

Решение возмущенного уравнения ищем в виде:

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k^{(0)} \quad (72)$$

Подставим эту сумму в возмущенное уравнение (70)

$$\sum_k c_k H^0 \psi_k^{(0)} + \sum_k c_k \tilde{H} \psi_k^{(0)} = \sum_k c_k E \psi_k^{(0)} \quad (73)$$

Учитывая уравнение нулевого приближения, получим

$$\sum_k c_k \tilde{H} \psi_k^{(0)} = \sum_k c_k (E - E_k^0) \psi_k^{(0)} \quad (74)$$

Умножим (74) на $\psi_m^{(0)*}$ и проинтегрируем по всему пространству

$$\sum_k c_k \int \psi_m^{(0)*} \tilde{H} \psi_k^{(0)} d^3x = \sum_k c_k (E - E_k^0) \int \psi_m^{(0)*} \psi_k^{(0)} d^3x. \quad (75)$$

В силу ортогональности системы функций в правой части останется только член с $k = m$

$$c_m (E - E_m^0) = \sum_k c_k \int \psi_m^{(0)*} \tilde{H} \psi_k^{(0)} d^3x. \quad (76)$$

Это выражение точное, здесь не использованы приближения. Обозначим

$$H_{mk} = \int \psi_m^{(0)*} \tilde{H} \psi_k^{(0)} d^3x. \quad (77)$$

Теперь представим приближенное решение в виде ряда по возмущениям

$$E = E^0 + E^1 + E^2 \dots \quad (78)$$

$$c_m = c_m^0 + c_m^1 + c_m^2 \dots \quad (79)$$

Найдем поправку к n-му уровню энергии

$$E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 \dots \quad (80)$$

В нулевом приближении волновая функция совпадает с $\psi_n^{(0)}$, поэтому

$$\psi = \sum_k c_k^{(0)} \psi_k^{(0)} = \psi_n^{(0)} \quad (81)$$

$$c_k^{(0)} = \delta_{kn} = \begin{cases} 1, & k = n \\ 0, & k \neq n. \end{cases} \quad (82)$$

Подставим (80) и (79) в уравнение (76) и оставим в левой и правой части только первый порядок

$$c_m^{(1)} (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) + \delta_{mn} E_n^{(1)} = \sum_k \tilde{H}_{mk} \delta_{kn} = \tilde{H}_{mn} \quad (83)$$

Полагая $m = n$, находим

$$E_n^1 = H_{nn} = \int \psi_n^{(0)*} \tilde{H} \psi_n^{(0)} d^3x. \quad (84)$$

Из уравнения (83) при $m \neq n$ находим поправку первого порядка для волновой функции

$$c_m^1 = \frac{\tilde{H}_{mn}}{E_n^0 - E_m^0}. \quad (85)$$

Если учесть второй порядок по возмущению, то энергия равна

$$E = E_n^0 + \tilde{H}_{nn} + \sum_k \frac{|\tilde{H}_{nk}|^2}{E_n^0 - E_k^0}, \quad (86)$$

а собственная функция в первом порядке имеет вид

$$\psi = \psi_n^{(0)} + \sum_k \frac{\tilde{H}_{nk}}{E_n^0 - E_k^0} \psi_k^{(0)}. \quad (87)$$

Разложение применимо, если

$$|\tilde{H}_{kn}| \ll |E_n^0 - E_k^0| \quad (88)$$

Невырожденный случай

Разобраный случай является невырожденным, т.к. каждому собственному значению энергии E_n^0 соответствует одна и только одна собственная функция ψ_n^0 . Собственные функции, коэффициенты C_n получаются из условия ортогональности правой части уравнения первого приближения решению соответствующего однородного уравнения и условия нормировки.

Вырожденный случай

Пусть теперь одному и тому же собственному значению энергии E_n^0 при отсутствии возмущения соответствует j собственных функций:

$$\psi_{n_1}, \psi_{n_2}, \dots, \psi_{n_j}. \quad (89)$$

Тогда любая линейная комбинация этих функций:

$$\psi_n^0 = \sum_{i=1}^j C_i^0 \psi_{n_i}^0 \quad (90)$$

будет являться решением волнового уравнения в нулевом приближении, имеющего собственное значение энергии E_n^0 .

В случае же, когда появляется возмущение $\tilde{H}$, такой произвол исчезает и коэффициенты C_i^0 могут стать связанными друг с другом. Из условия ортогональности решения однородного уравнения нулевого приближения правой части возмущенного уравнения получается однородная система уравнений для коэффициентов волновых функций и собственных значений. Эта система имеет решение только в том случае, когда ее определитель равен нулю. Из этого условия получаем уравнение для нахождения собственных значений E_n^1 :

$$\begin{vmatrix} (E_n^1 - \tilde{H}_{11}) & \tilde{H}_{12} & \cdots & \tilde{H}_{1j} \\ \tilde{H}_{21} & (E_n^1 - \tilde{H}_{22}) & \cdots & \tilde{H}_{2j} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \tilde{H}_{j1} & \tilde{H}_{j1} & \cdots & (E_n^1 - \tilde{H}_{jj}) \end{vmatrix} = 0 \quad (91)$$

Это вековое уравнение. Если это вековое уравнение имеет несколько корней (не обязательно j), то каждому из них будут соответствовать совершенно определенные коэффициенты C_i^0 , найденные из системы уравнений при $E_n^1 = E_{n_k}^1$, где $E_{n_k}^1$ - какой-либо из корней уравнения (91). Следовательно, и волновые функции для различных дополнительных энергий E_n^1 (даже в нулевом приближении) могут стать различными. Таким образом, если при отсутствии возмущения $\tilde{H}$ состояние системы было j -кратно вырожденным, то при его наличии кратность вырождения может понизиться или даже вообще исчезнуть (если уравнение (91) имеет j различных корней).

Теория нестационарных возмущений

Пусть возмущения, действующие на квантовомеханическую систему, имеют нестационарный характер. Оператор возмущения $\tilde{H}$ является явной функцией времени $\tilde{H}(t)$. Предположим, что стационарные состояния невозмущенной системы известны, т.е. известны волновые функции

$$\Psi_n^{(0)}(x, t) = \psi_n^{(0)}(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (92)$$

удовлетворяющие невозмущенному уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n^{(0)}(x, t)}{\partial t} = H_0 \Psi_n^{(0)}(x, t). \quad (93)$$

Если на систему действует малое возмущение, описываемое оператором $\tilde{H}(t)$, то волновая функция возмущенной системы Ψ удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (H_0 + H')\Psi. \quad (94)$$

Метод приближенного решения этого уравнения был разработан Дираком и часто называется теорией возмущения Дирака или методом вариации постоянных. Решение уравнения (94) представляется в виде разложения по собственным функциям невозмущенной задачи

$$\Psi(x, t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k^{(0)}(x, t). \quad (95)$$

Подставляя разложение (95) в уравнение (94), получим:

$$i\hbar \sum_k \left(\frac{dc_k}{dt} \Psi_k^{(0)}(x, t) + c_k \frac{\partial \Psi_k^{(0)}(x, t)}{\partial t} \right) = \sum_k (H_0 + \tilde{H}) \Psi_k^{(0)}(x, t) c_k. \quad (96)$$

Умножим уравнение (96) слева на $\Psi_m^{(0)*}(x, t)$ и проинтегрируем по всему пространству. Тогда, учитывая невозмущенное уравнение (93) и ортогональность волновых функций невозмущенной системы $\psi_k^{(0)}(x, t)$, получим:

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_k \tilde{H}_{mk} e^{i\omega_{mk}t} c_k, \quad (97)$$

где $\tilde{H}_{mk}$ - матричный элемент оператора возмущения

$$\tilde{H}_{mk} = \int \psi_m^{(0)*}(x) \tilde{H}(t) \psi_k^{(0)}(x) dV \quad (98)$$

и

$$\omega_{mk} = \frac{1}{\hbar} (E_m - E_k). \quad (99)$$

Система уравнений (97) является точной. Она эквивалентна исходному уравнению (94), поскольку совокупность коэффициентов c_k полностью определяет волновую функцию ψ . Для упрощения системы уравнений (97) мы должны воспользоваться тем, что возмущение, действующее на систему, является малым. Предположим, что

первоначально, при $t \simeq 0$, система находилась в некотором состоянии с волновой функцией $\psi_n^{(0)}$. Тогда при $t \simeq 0$ в разложении (95) все коэффициенты с индексом n , равны нулю, т.е.

$$c_k(0) = \delta_{kn}. \quad (100)$$

Начиная с момента времени $t = 0$, система подвергается действию малого возмущения. Предположим, что вследствие слабости возмущения волновая функция $\psi_n^{(0)}$ начального состояния мало меняется с течением времени. Соответственно, коэффициенты $c_k(t)$ в момент времени $t > 0$ ищем в виде

$$c_k(t) = c_k^{(0)}(t) + c_k^{(1)}(t) + c_k^{(2)}(t) + \dots, \quad (101)$$

где

$$c_k^{(0)} = c_k(0) = \delta_{kn}. \quad (102)$$

Подставляя разложение в уравнение (97), находим:

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}}{dt} = \sum_k \tilde{H}_{mk} e^{i\omega_{mk}t} c_k^{(0)} = \tilde{H}_{mn} e^{i\omega_{mn}t}. \quad (103)$$

При этом опущены все члены второго и более высокого порядка малости по возмущению. Интегрируя (103), получаем:

$$c_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \tilde{H}_{mn} e^{i\omega_{mn}t} dt. \quad (104)$$

Аналогично можно найти поправки к $c_m^{(0)}$ второго и более высокого порядка малости. Например:

$$c_m^{(2)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \int_0^t \tilde{H}_{mk} e^{i\omega_{mk}t} c_k^{(1)} dt. \quad (105)$$

3.3 Теория сканирующего туннельного микроскопа

Со времени изобретения сканирующего туннельного микроскопа в 1982 г. Биннигом и Рорером [12] и атомно силового микроскопа приблизительно два десятка лет назад эти инструменты показали себя как наиболее важные при исследовании поверхностей. Более того, они используются для производства поверхностных структур материалов в диапазоне от 100 нм и до атомных размеров. Рассмотрим

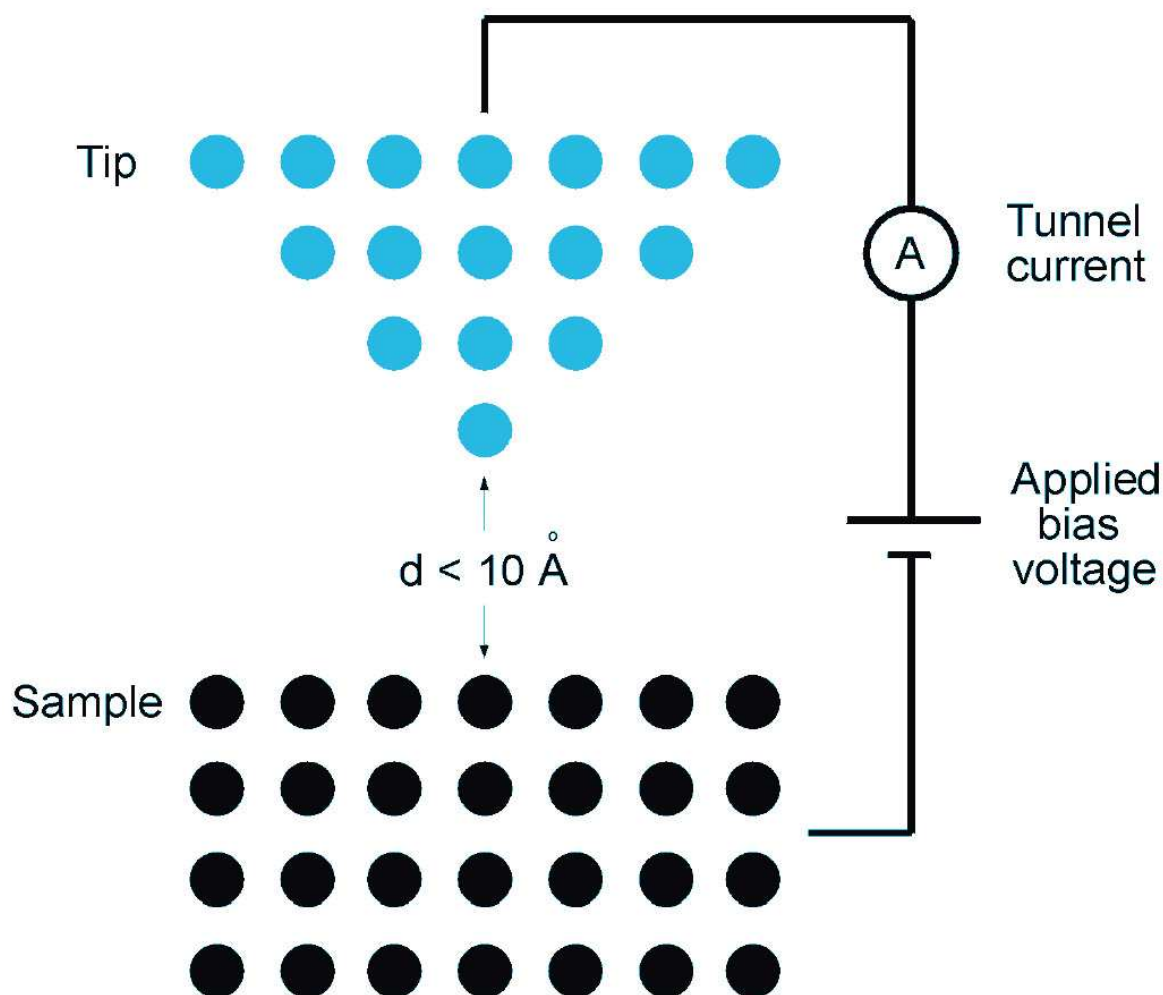


Рис. 3: Схема STM.

принципы работы и теорию лежащую в основе “STM”, аспекты разрешающей способности и требований на элементы STM.

В технике STM острая металлическая игла подводится очень близко ($< 1 \text{ nm}$) к проводящей поверхности (Рис. 3).

Когда внешнее напряжение прикладывается к промежутку игла-образец (разрыв в цепи), то электроны квантово-механически туннелируются через промежуток между иглой и образцом и возникает измеряемый электрический ток туннелирования, обычно от 10 pA до 10 nA . Величина этого тока имеет экспоненциальную зависимость от расстояния между иглой и образцом, обуславливая атомную разрешающую способность в исследовании свойств поверхности. В процессе получения картины игла сканирует образец по поверхности, используя (x,y) пьезоэлектриче-

ские элементы (иглу можно двигать во всех трех измерениях с точностью более чем 0.001 nm). Контур обратной связи подгоняет высоту (пьезоэлектрический элемент по z) для того, чтобы поддерживать постоянный ток. Затем сигнал высоты иглы высвечивает результирующий STM образ, который содержит информацию как о топографической, так и об электронной структуре. Амплитуда колебаний по z, измеряемая в STM, есть величина, которая определяется как разность между наибольшим и наименьшим расстоянием “игла-образец” в эксперименте с постоянным током. Из-за экспоненциальной зависимости тока туннелирования с шириной барьера, т.е. расстоянием “игла-образец”, используемая экспериментальная техника позволяет иметь высокое разрешение по вертикали к поверхности. Объединенная с высокой точностью позиционирования параллельно к поверхности, эта техника позволяет получать амплитуду колебаний меньше чем 0.001 nm. Ступеньки и островки легко отражаются в образе и, если экспериментальная настройка достаточно стабильна, то можно достигать атомного разрешения. Можно наблюдать отдельные атомы на самом поверхностном слое образца.

Одномерная модель прохождения электрона через прямоугольный барьер.

В качестве первого приближения может быть рассмотрена задача о туннелировании отдельного электрона через барьер (Рис. 4). Эту задачу мы обсуждали в примере прохождения частицы через потенциальный барьер.

Как и в разобранным примере в данном случае необходимо решить уравнение Шредингера в трех областях (I, II, III) до барьера, в области барьера и после барьера. Условия сшивки решений позволяют найти коэффициенты решений. После этого можно вычислить вероятность проникновения электрона через барьер.

В данном случае нас интересует вычисление плотности тока туннелирования:

$$j = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \psi). \quad (106)$$

Для интересующего нас параметра $D = \frac{j_{III}}{j_I}$ - отношения тока в зоне III и в зоне I получается выражение:

$$D = \frac{(2\beta)^2 k q}{\beta^2 (k + q)^2 + (\beta^2 + k^2)(\beta^2 + q^2) \operatorname{sh}(\beta d)}. \quad (107)$$

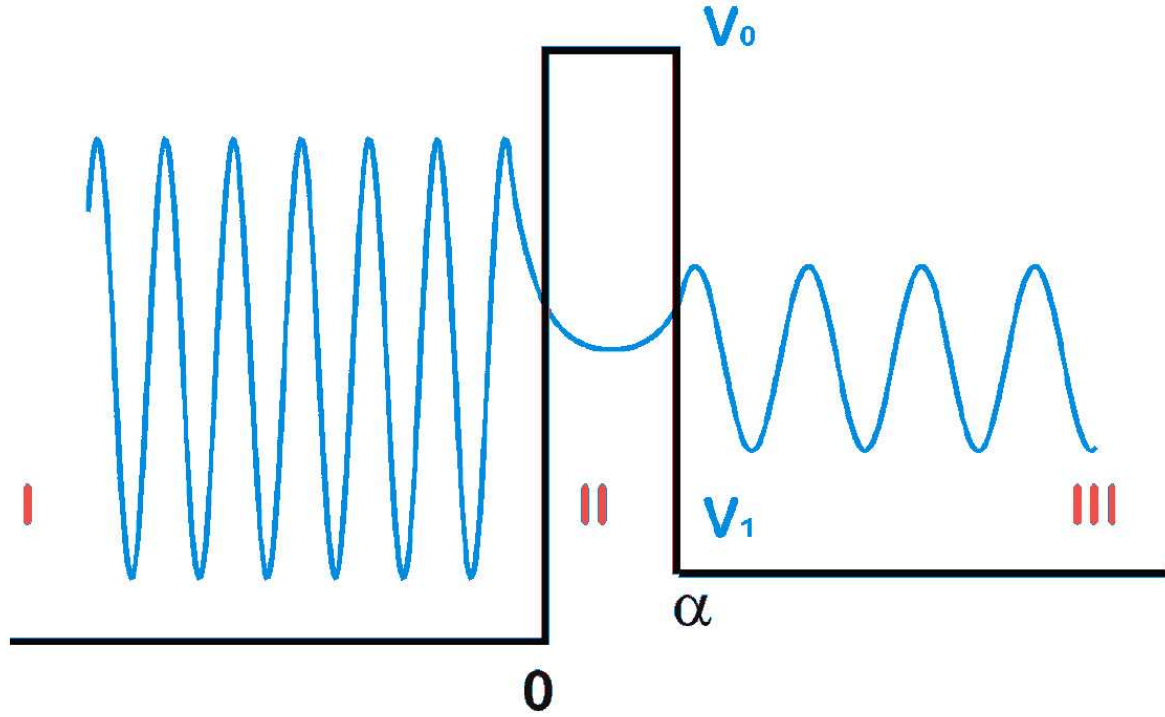


Рис. 4: Волновая функция, туннелирующая через одномерный прямоугольный потенциальный барьер шириной d .

Здесь $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$, $\beta = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$, $q = \sqrt{\frac{2m(E-V_1)}{\hbar^2}}$. Параметрами барьера являются V_0 , V_1 , d . Они зависят от материала образцов, приложенного напряжения и расстояния “игла - образец” d , представляющего ширину барьера. Когда модель используется для описания туннельного разрыва, высота барьера порядка работы выхода и ширина барьера соответствует расстоянию “игла-образец”. Для барьера с типичными параметрами высоты в 4eV и ширины 0.5 nm из формулы (107) можно видеть, что член с гиперболическим синусом доминирует приводя к следующему выражению для D :

$$D \simeq e^{-2\beta d}. \quad (108)$$

Отсюда видно, что проход через барьер очень чувствителен к ширине барьера и его высоте. Экспоненциальная зависимость от ширины барьера является общей для всех проблем туннелирования (для достаточно малой ширины).

Экспонента есть мера для высоты барьера и может быть определена с помощью STM путем записи тока туннелирования как функции расстояния “ игла - образец”.

Например, в исследованиях представляют интерес пространственные изменения высоты барьера от ступенек дефектов, и адсорбантов.

Общая модель.

Теперь получим общую формулу тунелирования. Хорошо известен результат, полученный в первом приближении временной теории возмущений (см. предыдущий параграф), который называется “золотым правилом Ферми”. Это правило устанавливает, что скорость перехода из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ дается формулой:

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (109)$$

где M_{fi} есть матричный элемент возмущенного потенциала между начальным и конечным состоянием.

В соответствии с “золотым правилом Ферми” можно написать ток, текущий от иглы к образцу и соответственно от образца к игле в виде:

$$I_{t \rightarrow s} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int |M_{ts}|^2 N_t(E - eV) N_s(E) f_t(E - eV) [1 - f_s(E)] dE, \quad (110)$$

$$I_{s \rightarrow t} = \frac{2\pi e}{\hbar} \int |M_{ts}|^2 N_t(E - eV) N_s(E) f_t(E - eV) f_s(E) dE, \quad (111)$$

где $f(E) = [\exp((E - E_F)/k_B T) + 1]^{-1}$ представляет распределение Ферми-Дирака, $N(E)$ обозначает плотность состояний. Занятые состояния N_t, f_t могут туннелироваться в незанятые состояния образца ($N_s[1 - f_s]$). Общий энергетический масштаб выбирается таким, как у образца, и поэтому энергетический масштаб иглы сдвинут на $\Delta E = eV$. Полный ток, текущий от иглы к образцу, есть:

$$I = I_{t \rightarrow s} - I_{s \rightarrow t} = -\frac{2\pi e}{\hbar} \int |M_{ts}|^2 N_t(E - eV) N_s(E) [f_s(E) - f_t(E - eV)] dE \quad (112)$$

При $T = 0$ распределение Ферми-Дирака есть ступенчатая функция и можно записать полный ток, текущий от иглы к образцу, как:

$$I(T = 0) \simeq \int_{E_F}^{E_F + eV} |M_{ts}|^2 N_t(E - eV) N_s(E) dE. \quad (113)$$

В зависимости от полярности напряжения заполненные состояния иглы туннелируют в свободные состояния образца ($V > 0$) или заполненные состояния образца туннелируют в свободные состояния иглы ($V < 0$) (Рис. 5).

Приближение Бардина.

Следующим шагом в вычислении тока туннелирования будет определение матричных элементов M_{ts} . Их вычисление должно относиться к перекрытию волновых функций “игла-образец”, которые имеют экспоненциально затухающие хвосты в области барьера, приводя к экспоненциальной зависимости от расстояния “игла-образец” (ширины барьера).

В приближении Бардина [95] используется временная теория возмущений и затем делаются некоторые дополнительные приближения. В этой схеме система состоит из двух независимых областей: одна область соответствует игле, а вторая - образцу.

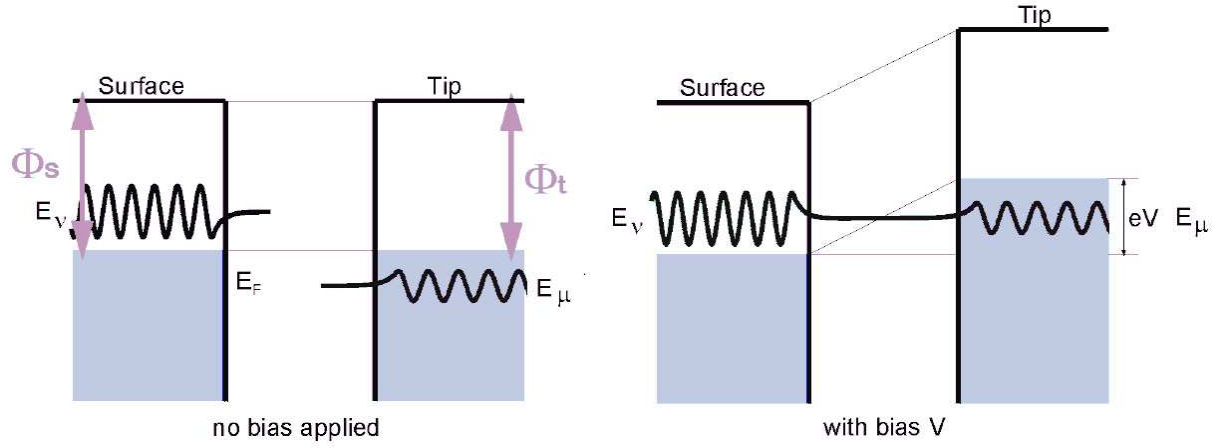


Рис. 5: Схема уровней энергии системы игла - образец.

Полное разделение систем иглы и образца приводит к двум независимым уравнениям Шредингера для двух систем:

$$(T + U_s)\psi_s = E_s\psi_s, \quad (114)$$

$$(T + U_t)\psi_t = E_t\psi_t, \quad (115)$$

T есть оператор кинетической энергии отдельного электрона, U_t и U_s есть потенциалы иглы и образца соответственно. Волновая функция одного электрона полной системы определяется полным Гамильтонианом

$$H = T + U_t + U_s \quad (116)$$

Действительная волновая функция ψ может быть разложена по любому набору базисных систем ψ_s или ψ_t , например, как $\psi = \sum_t a_t \psi_t$. Можно использовать временную теорию возмущений для описания туннелирования электрона от образца к игле. В случае туннелирования от иглы к образцу, образец может рассматриваться совершенно аналогично. Это используется во временной теории возмущений, где электрон в начальный момент $\tau = 0$ находится в состоянии образца. Волновая функция в момент τ записывается в форме:

$$\psi(\tau) = \psi_s e^{-i\omega_s \tau} + \sum_t a_t(\tau) \psi_t e^{-i\omega_t \tau}, \quad (117)$$

где $a_t(0) = 0$ и $E = \hbar\omega$. Теперь можно подставить ψ во временное уравнение Шредингера:

$$H\psi = (T + U_t + U_s)\psi = i\hbar\psi. \quad (118)$$

Отсюда получаются матричные элементы M_{ts} :

$$M_{ts} = \langle \psi_t | U_t | \psi_s \rangle = \int \psi_t^* U_t \psi_s dr. \quad (119)$$

Для вычисления матричных элементов Бардин ввел дополнительные приближения. Он предположил, что потенциал U_s должен быть нулем в области иглы, а потенциал иглы должен быть нулем в области образца. При этом вводится поверхность раздела S . Эта поверхность разделяет области, в которых эти два потенциала отличны от нуля. В любой области пространства получается $U_t U_s = 0$. Вообще аппроксимация будет становиться лучше, если потенциалы U_t и U_s малы перед и за разделяющей поверхностью. Это будет соответствовать случаю, когда разделяющая поверхность находится в вакууме. Можно сказать, что приближение Бардина справедливо для процесса туннелирования через широкий барьер (большое расстояние “игла - образец”) и становится несправедливым для очень маленькой ширины барьера.

Так как $U_t = 0$ вне области иглы, интегрирование можно выполнять только в области объема иглы и, полагая $U_s = 0$ в этой области, получим:

$$M_{ts} = \int_{\Omega_t} (\psi_s(E_t - T)\psi_t + \psi_t(T - E_s)\psi_s^*) dr. \quad (120)$$

Окончательно, интегрируя по частям этот объемный интеграл, можно привести его к поверхностному интегралу:

$$M_{ts} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\psi_s \nabla \psi_t^* - \psi_t \nabla \psi_s) dS, \quad (121)$$

где S есть разделяющая поверхность. Для вычисления эффективных матричных элементов M_{ts} нужно знать волновые функции иглы и образца. Но точная атомная структура иглы, а также химическая ее природа неизвестны, следовательно необходимо построить модельную волновую функцию иглы.

Модель Терсоффа и Хаманна.

Задача вычисления матричных элементов Бардина из “первых принципов” может быть значительно упрощена, если сделать некоторые предположения относительно иглы. Этот метод был предложен Терсоффом и Хаманном в 1983 г. и до сих пор используется для интерпретации образов, получаемых с помощью STM [96]. Терсофф и Хаманн предложили заменить неизвестную электронную структуру иглы простой моделью. В этой модели волновая функция внешнего атома иглы предполагается атомной волновой s-функцией (основное состояние). Так как ток туннелирования зависит от перекрытия волновых функций иглы и образца, и, следовательно, волновая функция экспоненциально затухает в вакууме, только орбитали локализованные на внешнем атоме иглы, будут важны для процесса туннелирования. В приближении низкой температуры (или нулевой) и малого приложенного напряжения полный ток текущий от иглы к образцу может быть записан в следующем виде:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} V \sum_s |M_{ts}|^2 N_t(E_F) \delta(E_s - E_F). \quad (122)$$

Для вычисления матричных элементов поверхностная волновая функция записывается в виде двумерного разложения по Блоховским волнам:

$$\psi_s(r) = e^{ik_{II} \cdot r_{II}} \sum_k a_k(z) e^{iK \cdot r_{II}}, \quad (123)$$

где K есть двумерный вектор обратной решетки. После подстановки волновой функции в уравнение Шредингера и предполагая, что потенциал V не зависит от r , волновая функция может быть записана в виде:

$$\psi_s(r) = \sum_k a_k(0) e^{-\sqrt{k^2 + (k_{II} + K)^2} z} e^{i(k_{II} + K) \cdot r_{II}}, \quad (124)$$

где $k^2 = \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}$. Для $E = E_F$ получим $k^2 = \frac{2m\Phi}{\hbar^2}$, Φ есть работа выхода поверхности.

Главная особенность теории Терсоффа и Хаманна заключается в выборе волновой функции иглы. Так как обычно не известна точная структура иглы, она может быть приближенно представлена как локальный сферический потенциал с кривизной R относительно центра r_0 . Асимптотически волновая функция иглы может быть выбрана в форме волновой s-функции:

$$\psi_t(r) = k R e^{kR} \frac{e^{K|r-r_0|}}{k|r-r_0|}. \quad (125)$$

Если записать волновую функцию как двумерную сумму Фурье и предположив, что разделяющая поверхность параллельна поверхности образца, можно найти, что матричные элементы пропорциональны волновой функции образца вычисленной в центре кривизны иглы:

$$M_{ts} = \psi_s(r_0). \quad (126)$$

Теперь полный ток, текущий от иглы к образцу, может быть записан так:

$$I = VN_t(E_F) \sum_s |\psi_s(r_0)|^2 \delta(E_s - E_F). \quad (127)$$

В этом выражении сумма есть локальная плотность состояний образца ρ на уровне Ферми, взятая в центре иглы. Тогда окончательное выражение может быть записано в следующей форме

$$I = VN_t(E_F)\rho(r_0, E_F). \quad (128)$$

Это уравнение дает простую формулу для интерпретации образов STM. Основная величина, которая дает картину есть локальная плотность состояний образца. Хотя модель Терсоффа-Хаманна была очень успешной, она становится неверной в некоторых случаях. Отмечается, что амплитуда осцилляций близко спакванных металлических поверхностей предсказывается этой моделью слишком маленькой при объяснении измеряемых атомных пространственных периодичностей. Чен [97] заметил, что это частично связано с ограничениями в теории, связанными с предположением о s-форме орбитали иглы. Интуитивно ясно, что состояния типа d_{Z^2} направленные к образцу могут приводить к более высоким амплитудам пространственных осцилляций. Чен использовал эту идею для расширения модели Терсоффа-Хаманна для других состояний иглы, не только для волновых функций s-типа. Включая другие орбитали иглы, направленные к образцу, можно получить уточнения в вычислении матричных элементов, которые остаются пропорциональными волновой функции в положении, где находится игла. Однако, множитель, стоящий перед таким выражением изменяет, повышает ток. Это означает, что при включении различных состояний иглы теоретические значения амплитуды пространственных осцилляций становятся ближе к экспериментально измеряемым.

Недавно вычисления “из первых принципов” объяснили остающиеся различия с экспериментом и теорией для металлических поверхностей включением эластичной деформации иглы и поверхности [98]. В экспериментах в этой работе амплитуда осцилляций объясняется химически модифицированной иглой, которая имеет нечеткую границу и поэтому легко деформируется.

3.4 Квантовые точки

3.4.1 Квантовое удержание в полупроводниках.

Квантовые точки - это наноразмерные кристаллики полупроводника, составляющие полупроводниковую гетероструктуру. В этой гетероструктуре свободные носители заряда удерживаются в малой области с помощью потенциальных барьеров, окружающих область квантовой точки по всем трем направлениям. Если размер области (квантовой точки) становится меньше, чем длина волны электрона, то электронные состояния становятся квантовыми, с дискретными уровнями энергии, как это имеет место у атома.

Большое значение в понимании электронного возбуждения кристалла имеет понятие **экситона**. Экситон - это квазичастица, возникающая при бестоковых возбуждениях в полупроводнике, связанных с образованием пары “электрон-дырка”. Экситоны представляют собой электронное возбуждение в полупроводнике, мигрирующее по кристаллу и несвязанное с переносом электрического заряда и массы. В молекулярных кристаллах экситон представляет элементарное возбуждение электронной системы отдельной молекулы, которое благодаря межмолекулярным взаимодействиям распространяется по кристаллу в виде волны. Можно рассматривать экситон как систему электрона и дырки, взаимодействующих по закону Кулона в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 и движущихся вокруг общего центра тяжести. Следствием является увеличение радиуса орбиты экситона в $\epsilon_0 n^2$ раз по сравнению с орбитой изолированного атома водорода, для которого радиус Бора равен $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.0529$ нм. Энергия связи экситона во много раз меньше, чем энергия связи электрона с протоном в атоме водорода. Радиус экситона огромен и может

составлять от сотен до тысяч ангстрем. Квантовая точка - это фрагмент полупроводника (квантовая яма), чьи экситоны удерживаются во всех трех направлениях. Как результат, они имеют промежуточные свойства между объемными полупроводниками и дискретными молекулами. В объемных полупроводниках, пара электрон-дырка (экситон) ограничен, как правило, характеристической длиной, называемой боровским радиусом экситона $a_{ex} = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2}$, где μ есть приведенная эффективная масса экситона. Если электрон и дырка связаны больше, то свойства полупроводника изменяются. Этот эффект есть форма квантового удержания и является ключевым свойством во многих электронных структурах.

Могут быть созданы другие типы полупроводниковых структур [93]: 1. Квантовые проволоки, которые удерживают электроны и дырки в двух пространственных измерениях и допускают свободное распространение в третьем измерении. 2. Квантовые пленки, которые удерживают электроны и дырки в одном направлении и допускают свободное распространение в двух измерениях.

В настоящее время изучаются квантовые точки в транзисторах, солнечных ячейках и диодных лазерах. Рассматривается также использование квантовых точек как агентов для медицинских диагностик. Надеются использовать их как кубиты в квантовых компьютерах.

Квантовые точки, известны как нанокристаллы или нетрадиционные полупроводники, чьи приложения неограничены в качестве материалов, используемых в разных индустриях. Выпускаемые промышленностью квантовые точки имеют специализированную, уникальную композицию и размер, которые дают им новые желаемые квантовые свойства.

Традиционные полупроводники имеют известные недостатки - отсутствие изменчивости, многосторонности. Подгонка их оптических и электронных свойств стоят дорого потому, что щель зонной структуры у них не может быть изменена просто. Их частоты излучения не могут быть легко изменены инженерами. Уникальная же технология квантовых точек позволяет делать полупроводники с заданными туннелируемыми запрещенными энергетическими зонами, создавая их уникальные оптические и электронные свойства и широкую область частот излучения.

Электроны в объемном (много большем чем 10 нанометров) полупроводнике имеют определенную область энергий. В объемном полупроводнике энергетические уровни очень близки друг к другу, так близки, что их можно воспринимать как континуум. Установлено, что некоторые энергетические уровни просто недостижимы для электронов. Эта область запрещенных электронных энергий называется запрещенной зоной и она различна для каждого объемного проводника. Электроны занимающие энергетические уровни ниже запрещенной зоны находятся в валентной зоне. Электроны, занимающие энергетические уровни выше запрещенной зоны, находятся в зоне проводимости.

В естественных объемных полупроводниках экстремально малый процент электронов занимает зону проводимости по сравнению с валентной зоной, которая почти целиком заполнена. Имеется только одна возможность для электрона в валентной зоне перейти в зону проводимости - это получить достаточно энергии для пересечения запрещенной зоны. Большинство электронов в объемном полупроводнике не имеют энергии для этого. Приложение таких стимулов, как тепло, электрическое напряжение или поток фотонов, может заставить некоторые электроны перейти через запрещенную зону в зону проводимости. Валентное положение временно освобождаемое электроном, называется дыркой и оставляет временно вакантное место в валентной зоне электронной структуры. Достаточно сильные стимулы будут заставлять электрон перейти из валентной зоны на место в зоне проводимости, обуславливая создание положительно заряженной дырки в валентной зоне. Образовавшаяся пара "электрон-дырка" называется экситоном. Существует минимальная энергия излучения, которую может поглотить объемный полупроводник для образования электронов в зоне проводимости, и она соответствует энергии запрещенной зоны. Установлено, что из-за непрерывности электронных уровней энергии так же, как и числа атомов в объеме, энергия запрещенной зоны объемного полупроводника данного состава фиксирована.

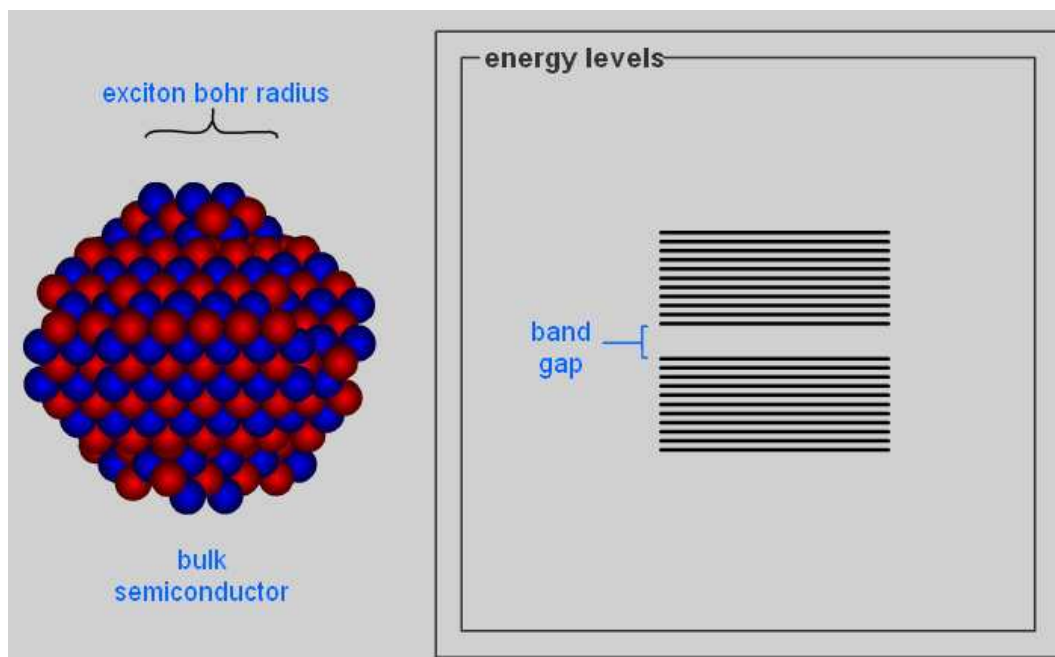
Электроны в естественных полупроводниках, попадающие в зону проводимости, остаются там только на момент, перед тем, как обратно перейти через запрещенную зону в их естественное положение в валентном энергетическом уровне. Так как элек-

трон возвращается обратно через запрещенную зону, электромагнитное излучение с длиной волны соответствует энергии, которую он потерял при переходе. Установлено, что множество электронов, попадающие из зоны проводимости обратно в валентную зону, стремятся прыгнуть из дна зоны проводимости на вершину валентной зоны. Другими словами, они путешествуют от одной границы запрещенной зоны к другой. Поскольку запрещенная зона объемного полупроводника фиксирована, то вследствие этого перехода определена и частота излучения при переходе.

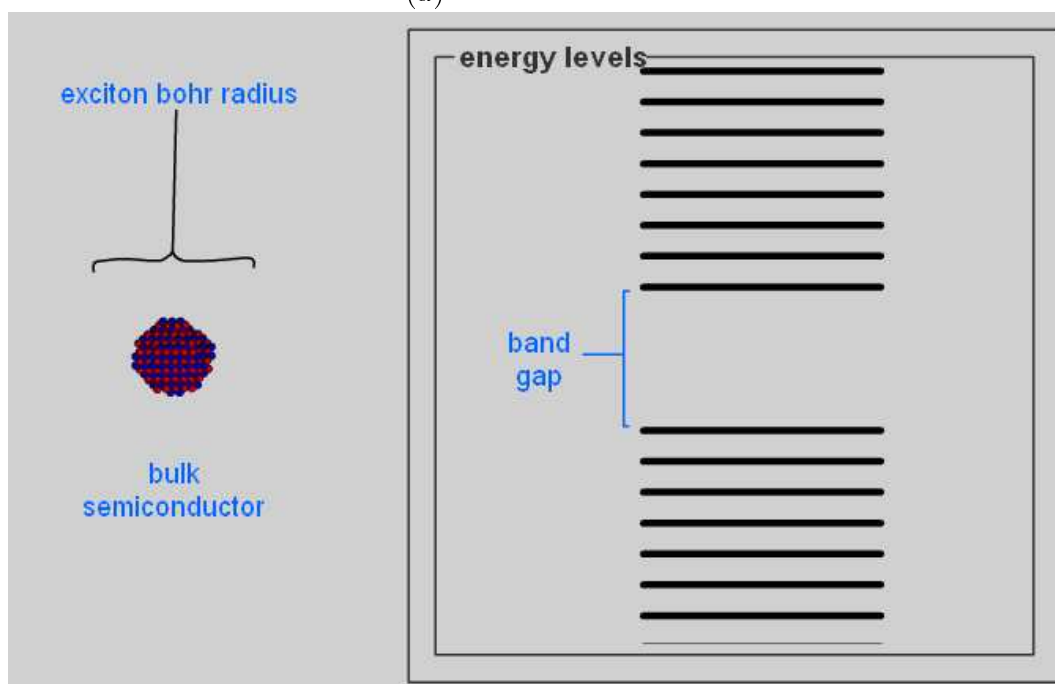
Квантовые точки производятся из полупроводящего материала. Электроны в квантовых точках имеют некоторый диапазон энергий. Все еще применимы концепции энергетических уровней, запрещенной зоны и валентной зоны. Однако имеется большое различие. Экситоны имеют среднее физическое расстояние между электронами и дырками, называемое боровским радиусом экситона, и это физическое расстояние разное для каждого материала. В объемном полупроводнике (рис. 6 (а)) размеры полупроводникового кристалла много больше, чем боровский радиус экситона, позволяя экситону расширяться до его естественного предела. Однако, если размер полупроводникового кристалла становится достаточно маленьким, таким, что он приближается к размеру боровского радиуса экситона данного материала, то электронные уровни энергии не могут уже трактоваться как непрерывные - они должны рассматриваться как дискретные (рис. 6 (b)). Эта ситуация с дискретными уровнями энергии называется квантовым удержанием. В этих условиях полупроводниковый материал перестает походить на объемный полупроводник и вместо этого может быть назван квантовой точкой. В результате получается большое влияние на поглощающие и излучательные свойства полупроводникового материала.

Из за того, что энергетические уровни квантовых точек дискретные, а не непрерывные, добавление или удаление только нескольких атомов в квантовую точку имеет эффект изменения границ запрещенной зоны.

Изменяя геометрию поверхности квантовой точки, также изменяют и энергию запрещенной зоны, возникающей из-за малого размера точки. Запрещенная зона в квантовой точке будет всегда энергетически больше поэтому мы относим излучение от квантовой точки как сдвиг в “голубую сторону”, отражая тот факт, что электро-



(a)



(b)

Рис. 6: Эффект размера полупроводникового кристалла по сравнению с боровским радиусом экситона на дискретность электронных уровней энергии: а) объемный полупроводник, б) квантовая точка [93].

ны должны перемещаться на большее расстояние в терминах энергии и производить излучение коротких и поэтому “голубых” длин волн.

Как и в объемном полупроводнике, электроны имеют тенденцию переходов между границами запрещенной зоны. Однако, для квантовых точек размер запрещенной зоны контролируется просто подгонкой размера квантовой точки. Так как частота излучения точки зависит от запрещенной зоны, поэтому возможно контролировать выходную длину волны точки с экстремальной точностью. Как эффект для технологий, имеется возможность настраивать запрещенную зону точки и поэтому специфицировать “цвет” выходного света в зависимости от необходимого применения.

3.4.2 Математическая постановка задачи расчета массивов квантовых точек на основе модельных кусочно-постоянных потенциалов.

Приведем здесь модель, в которой используется непараболическая аппроксимация эффективной массы.

В теории твердого тела **эффективной массой** частицы называется динамическая масса, которая появляется при движении частицы в периодическом потенциале кристалла. Электроны и дырки в кристалле реагируют на электрическое поле так, как если бы они свободно двигались в вакууме, но с некоторой эффективной массой. Ее определяют в единицах массы покоя электрона $m_0 = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг. Ускорение частицы во внешнем электрическом поле $\mathbf{E}_f$ определяется силой $\mathbf{F} = e\mathbf{E}_f$ следующим образом:

$$\mathbf{a} = \mathbf{F} \cdot \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}, \quad (129)$$

где $E(k)$ представляет закон дисперсии, связывающий энергию с волновым вектором. Отсюда определяется эффективная масса частицы:

$$m^* = \hbar^2 \left[\frac{d^2 E(k)}{dk^2} \right]^{-1}. \quad (130)$$

Для свободной частицы уравнение Шредингера имеет вид:

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} E\psi = 0. \quad (131)$$

Поиск решения в виде плоской волны $\psi = e^{ikx}$ приводит к дисперсионному соотношению:

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m_0} k^2, \quad (132)$$

имеющему параболическую форму и в этом случае эффективная масса совпадает с массой покоя $m^* = m_0$. Только в экстремумах кривой дисперсии там где можно аппроксимировать закон дисперсии параболой можно использовать понятие массы. Если этого нельзя сделать, то масса будет зависеть как от энергии, так и от точки в пространстве. В общем трехмерном случае кристалла эффективная масса представляет собой тензор:

$$m_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{k} \frac{dE}{dk} \delta_{ij} + \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} - \frac{1}{k} \frac{dE}{dk} \right) \frac{k_i k_j}{k^2}. \quad (133)$$

Так, для кремния Si эффективная масса электрона равна $m_e^* = 1.08m_e$ и эффективная масса дырки $m_{hole}^* = 0.56m_e$, а для арсенида галлия GaAs получено $m_e^* = 0.067m_e$ и $m_{hole}^* = 0.45m_e$. Скорость носителей заряда обратно пропорциональна эффективной массе частицы. Производительность электронных схем зависит от скоростей носителей и, тем самым, от эффективной массы.

Вернемся к задаче о расчете спектра квантовых точек. Нам нужно найти решение уравнения Шредингера с периодическим потенциалом кристалла. Прямая постановка задачи только из первых принципов сложна для решения и существующие компьютерные подходы мы обсудим позже. Сейчас обратимся к приближенной модели, в которой используется непараболическая аппроксимация эффективной массы. Электронная волновая функция удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + U(r) \right) \Psi = E \Psi, \quad (134)$$

где $p = -i\hbar\nabla$ - импульс. $U(r)$ есть периодический потенциал, имеющий период решетки. Теорема Блоха утверждает, что решение следует искать в форме:

$$\Psi(r) = e^{ik \cdot r} \psi, \quad (135)$$

где $\psi(r)$ периодическая функция, имеющая период решетки. Подставляя это пред-

ставление в уравнение (134), получим:

$$H\psi(r) = \left(\frac{p^2}{2m_0} + U(r) + \frac{\hbar}{m_0}k \cdot p\right)\psi(r) = \left(E(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}\right)\psi(r). \quad (136)$$

Будем считать $\tilde{H} = \frac{\hbar}{m_0}k \cdot p$ возмущением гамильтониана $H_0 = \frac{p^2}{2m_0} + U(r)$. Во втором порядке теории возмущения для n-ой зоны получим:

$$E_n(k) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0}k \cdot p_{nn} + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|k \cdot p_{nn'}|^2}{E_n(0) - E_{n'}(0)}, \quad (137)$$

где

$$p_{nn'} = \int (\psi_n^{(0)})^* \cdot p \cdot \psi_{n'}^{(0)} dr^3, \quad (138)$$

и собственные значения невозмущенного гамильтониана H_0 вычисляются в середине зоны Бриллюэна ($k = 0$):

$$H_0\psi_n^{(0)}(r) = E_n(0)\psi_n^{(0)}(r). \quad (139)$$

Так как $k = 0$ есть экстремальная точка $E(k)$, то $p_{nn} = 0$. Более того, членом связанным со свободной частицей $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$ можно пренебречь по сравнению со вкладом внутри зоны и поэтому можно разложение энергии записать в виде:

$$E_n(k) - E_n(0) = \frac{\hbar^2}{m_0} \sum_{n' \neq n} \frac{|k \cdot p_{nn'}|^2}{E_n(0) - E_{n'}(0)} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{m(E_n(0))}, \quad (140)$$

используя базисные функции Блоха для вычисления матричных элементов импульса для зоны проводимости и для валентной зоны. Из закона дисперсии получается эффективная масса:

$$\frac{1}{m_j(E)} = \frac{P_j^2}{\hbar^2} \left(\frac{2}{E + E_{g_j} - U_j} + \frac{1}{E + E_{g_j} + \delta_j - U_j} \right), \quad (141)$$

где j нумерует d-ю квантовую точку в m -ом элементе матрицы, P_j есть импульсный матричный элемент Кане, E_{g_j} есть главная энергетическая щель, δ_j - спин-орбитальное расщепление и U_j - удерживающий потенциал. Параметры изменяются по гетероструктуре, давая эффективную аппроксимацию массы гетероструктуры

$$m(r, E) = \begin{cases} m_d(E), & r \in \Omega_d \\ m_m(E), & r \in \Omega_m \end{cases} \quad (142)$$

которая разрывна на поверхности квантовой точки. Здесь трехмерная область Ω_d соответствует области квантовой точки, а Ω_m соответствует области матрицы, окружающей квантовую точку.

Математическая постановка задачи определения спектра массивов квантовых точек.

Требуется решить задачу об определении собственных значений $\lambda = E$, при которых имеются нетривиальные решения (волновые функции) трехмерного уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_j(\lambda)}\Delta\psi + U_j\psi = \lambda\psi, \quad (143)$$

где λ - полная электронная энергия, ψ - волновая функция, $m_j(\lambda)$ и U_j - эффективная масса электрона и удерживающий потенциал в j -ой области массива (квантовой точки или матрицы). Непараболическая аппроксимация эффективной массы дается выражением [32]:

$$\frac{1}{m_j(\lambda)} = \frac{P_j^2}{\hbar^2} \left(\frac{2}{\lambda + G_j - U_j} + \frac{1}{\lambda + G_j - U_j + \delta_j} \right), \quad (144)$$

где P_j, G_j, δ_j есть константы (в каждой области свои) и представляют момент, главную энергетическую щель и спин-орбитальное расщепление в j -ой области, соответственно.

Для уравнения (143) ставятся условия сшивки на границе раздела двух материалов (квантовой точки и матрицы). Решения непрерывны на границах раздела, а нормальные производные терпят разрыв [33]:

$$\frac{\hbar^2}{2m_{dot}(\lambda)} \frac{\partial \psi_{dot}}{\partial n} = \frac{\hbar^2}{2m_{matr}(\lambda)} \frac{\partial \psi_{matr}}{\partial n}. \quad (145)$$

Граничные условия Дирихле ставятся на верхних и нижних границах большой цилиндрической области матрицы.

Мы получили операторную задачу с нелинейным вхождением собственного параметра. Параметр входит полиномиально (кубично в уравнение и квадратично в условия сшивки). Коэффициенты в простейшем случае кусочно-постоянны (постоянны в каждой подобласти гетероструктуры и терпят разрыв на границах подобластей). Интересны, прежде всего, наименьшие собственные значения, соответствующие основному состоянию. Необходимы исследования зависимости спектра от

числа квантовых точек, расстояния между слоями квантовых точек. Исследования зависимости спектра от формы точки и ее удерживающего потенциала дают уникальные сведения о квантовой точке и позволяют использовать эту информацию в технологиях создания сенсоров на квантовых точках.

3.4.3 Численные схемы для моделирования массивов квантовых точек.

Основная задача, возникающая при моделировании трехмерных массивов квантовых точек, состоит в решении очень большой многомасштабной задачи на собственные значения для определения всего лишь нескольких собственных значений, представляющих интерес. Рассмотрим “QDA” (Quantum Dots Array), представляющую собой цилиндрическую область, заполненную дискообразными InAs квантовыми точками, которые собраны по вертикали в цилиндрическую матрицу GaAs.

В работе [34] предлагается следующая численная схема решения задачи на собственные значения для трехмерного уравнения Шредингера. Необходимо вычислить электронные уровни энергии и соответствующие волновые функции системы.

Расчетная область покрывается разностной сеткой. По азимутальному углу θ строится однородная сетка. Неоднородная сетка используется по радиальной координате r и по естественной аксиальной координате z с рассмотрением следующих двух специальных подходов. Во-первых, в области стыков используется подробная сетка для улавливания быстрого изменения волновых функций. Во-вторых, половина сеточного шага сдвинута по радиальной координате (потокосеточная сетка) для избежания проблем в нуле системы координат. Разностные уравнения имеют форму 3D центрированной семи-точечной схемы:

$$\begin{aligned} & \frac{-\hbar^2}{2m_l(\lambda)} \left(\frac{\psi_{i+1,j,k} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i-1,j,k}}{(\Delta r)^2} + \frac{1}{r_i} \frac{\psi_{i+1,j,k} - \psi_{i-1,j,k}}{2(\Delta r)} + \right. \\ & \left. \frac{1}{r_i^2} \frac{\psi_{i,j+1,k} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i,j-1,k}}{(\Delta \theta)^2} + \frac{\psi_{i,j,k+1} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i,j,k-1}}{(\Delta z)^2} \right) + c_l \psi_{i,j,k} = \lambda \psi_{i,j,k}, \quad (146) \end{aligned}$$

где $\psi_{i,j,k}$ - приближенное значение волновой функции в точке сети (r_i, θ_j, z_k) для $l = 1, 2, i = 1, \dots, \rho, j = 1, \dots, \mu, k = 1, \dots, \zeta$. На границах сшивки - границах квантовых точек, используются двухточечные конечные разности. Численные граничные значения для матрицы в z -направлении и в r -направлении равны нулю в соответствии

с условиями Дирихле.

Полная конечно-разностная аппроксимация приводит к трехмерной задаче на собственные значения размером $\rho \cdot \mu \cdot \zeta X \rho \cdot \mu \cdot \zeta$. Переупорядочивая неизвестные вектора и используя Быстрое Фурье преобразование к трехдиагональным матрицам $T_k(\lambda)$ (для $k = 1, \dots, \zeta$), мы получаем μ независимых задач на собственные значения размером $\rho \zeta X \rho \zeta$ и имеющим форму

$$\tilde{T}_j(\lambda) \tilde{\psi}_j = \tilde{D}_j(\lambda) \tilde{\psi}_j, \quad (147)$$

для $j = 1, \dots, \mu$, где $\tilde{T}_j(\lambda)$ и $\tilde{D}_j(\lambda)$ есть матрицы размером $\rho \zeta X \rho \zeta$. Каждая из задач на собственные значения в форме (147) называется двумерной задачей на собственные значения, так как сеточные точки в неизвестных $\tilde{\psi}_j$ имеют тоже значение θ . Умножая на общий знаменатель уравнение (147), получаем кубический λ -матричный полином:

$$\mathbf{A}(\lambda)\psi = (\lambda^3 A_3 + \lambda^2 A_2 + \lambda A_1 + A_0)\psi = 0 \quad (148)$$

где A_0, A_1, A_2 и A_3 не зависят от λ . Эта задача на собственные значения может быть решена методом Якоби-Дэвидсона [94] для нахождения наименьшего положительного собственного значения, представляющего основное энергетическое состояние. В дальнейшем мы обсудим алгоритмы более подробно. Основная идея методов состоит в линеаризации нелинейного уравнения на собственные значения (например, с помощью метода Ньютона) и использовании метода обратной итерации для решения полученных уравнений.

В качестве примера метода решения задачи на собственные значения с нелинейно входящим собственным параметром рассмотрим одномерную задачу с нулевыми граничными условиями:

$$-P^2 \left(\frac{2}{\lambda + a} + \frac{1}{\lambda + a + \delta} \right) \psi'' + U\psi = \lambda\psi, \quad (149)$$

$$\psi(0) = \psi(L) = 0. \quad (150)$$

Уравнение можно переписать в виде:

$$a_3\psi\lambda^3 + a_2\psi\lambda^2 + (a_1\psi + \tilde{a}_1\psi'')\lambda + (a_0\psi + \tilde{a}_0\psi'') = 0. \quad (151)$$

Это уравнение может быть линеаризовано использованием итераций метода Ньютона для решения уравнения $f(\lambda) = 0$:

$$\lambda^{s+1} = \lambda^s - \frac{f(\lambda^s)}{f'_\lambda(\lambda^s)}, \quad (152)$$

или

$$f'_\lambda(\lambda^s)\lambda^{s+1} = f'_\lambda(\lambda^s)\lambda^s - f(\lambda^s). \quad (153)$$

Подставим вместо функции $f(\lambda)$ левую часть уравнения (151), тогда получим:

$$\begin{aligned} & [(3a_3(\lambda^s)^2 + 2a_2(\lambda^s) + a_1)\psi + \tilde{a}_1\psi'']\lambda^{s+1} = \\ & [(3a_3(\lambda^s)^2 + 2a_2(\lambda^s) + a_1)\psi + \tilde{a}_1\psi'']\lambda^s - \\ & [a_3\psi(\lambda^s)^3 + a_2\psi(\lambda^s)^2 + (a_1\psi + \tilde{a}_1\psi'')\lambda^s + (a_0\psi + \tilde{a}_0\psi'')]. \end{aligned} \quad (154)$$

Теперь введем конечно-разностную сетку по x и аппроксимируем производные конечными разностями. Введем вектор конечно-разностного решения:

$$\mathbf{\Psi} = \{\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_N\}. \quad (155)$$

Граничные условия определяют значения $\psi_0 = 0$ и $\psi_N = 0$. Тогда полученную систему уравнений можно записать в матричной форме. Например, систему конечно-разностных уравнений

$$\alpha\psi_i + \beta \frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{\Delta^2} = \Phi_i \quad (156)$$

можно представить в форме

$$\hat{A}\mathbf{\Psi} = \mathbf{\Phi}. \quad (157)$$

В одномерном случае матрица $\hat{A}$ трехдиагональна. Наша задача (уже линейная) примет вид:

$$\hat{A}\mathbf{\Psi} = \mathbf{B}\mathbf{\Psi}. \quad (158)$$

Для решения этой задачи используем метод обратной итерации для нахождения собственной функции, который можно записать в форме:

$$(\hat{A}\lambda^* - \hat{B})\Psi^{t+1} = \hat{A}\lambda^*\Psi^t. \quad (159)$$

Индекс t обозначает номер итерации. λ^* - параметр метода и представляет значение, около которого мы хотим найти собственное значение. Метод требует обращения матрицы (в данном случае может быть использован метод прогонки):

$$\Psi^{t+1} = (\hat{A}\lambda^* - \hat{B})^{-1}\hat{A}\lambda^*\Psi^t. \quad (160)$$

После каждой итерации решение нормируется:

$$\Psi^{t+1} = \frac{\Psi^{t+1}}{\|\Psi^{t+1}\|}. \quad (161)$$

Собственное значение находится с использованием вариационной формы уравнения:

$$\lambda^{t+1} = \frac{(\Psi^{t+1}, \hat{B}\Psi^{t+1})}{(\Psi^{t+1}, \hat{A}\Psi^{t+1})}. \quad (162)$$

Таким образом, задача решается двумя вложенными итерационными циклами: итерациями Ньютона (154) и внутри каждого этого цикла итерациями метода обратной итерации (160).

Приведем некоторые результаты вычислений, описанные в работе [34]. Предполагалось, что высота и радиус квантовых точек равны H_{dot} и R_{dot} и составляют 3 и 7.5 nm, соответственно. Для матрицы $R_{mtx} = 37.5nm$ и предполагалось, что существуют $6nm$ матричные слои над вершиной и ниже дна матрицы квантовых точек. Параметры материалов, используемые в численных экспериментах, равны $c_1 = 0.0000, g_1 = 0.4200, \delta_1 = 0.4800, P_1 = 0.7730, c_2 = 0.7700, g_2 = 1.5200, \delta_2 = 0.3400, P_2 = 0.8071$. Найдено, что энергия основного состояния массива квантовых точек зависит от числа квантовых точек и расстояния между слоями d_0 . Получено, что чем больше квантовых точек в массиве, тем меньше энергия основного состояния для фиксированного d_0 . Более того, для фиксированного числа квантовых точек меньшие расстояния между слоями приводят к более низким энергиям основного состояния. Для различных $d_0 = 1, 2, 3$ nm, энергии основного состояния уменьшаются экспоненциально.

3.4.4 Индустриальные применения квантовых точек.

Квантовые точки не имеют себе равных в многосторонности, изменчивости и возможности подгонки по форме [93]. Представляя собой маленькие кристаллы, они могут быть смешаны в жидкий раствор, что делает квантовые точки идеальными для производства флуоресцентных маркеров в биологических приложениях. Как квантовая пыль, они выполняют роль секретной маркировки. Квантовые точки могут быть созданы в пленках демонстрируя нелинейные свойства, важные для таких приложений как фотонные переключатели, оптически возбуждаемые сигналы, лазеры с синхронизируемыми волнами. Помещенные в волокнистую структуру, они могут использоваться как устройства безопасности, определяя радиацию и помогая бороться с терроризмом.

Квантовые точки - это нанокристаллические полупроводники, составленные из материалов периодических групп II-VI, III-V, или IV-VI. Полупроводники - основа современной электронной индустрии и важны для таких приложений, как светодиоды и персональные компьютеры. Полупроводники важны еще и потому, что их электрическая проводимость может сильно изменяться под действием внешних стимулов (электрическое поле, поток фотонов, и т.д), делая полупроводники ключевой частью многих типов электрических цепей и оптических приложений. Квантовые точки - уникальный класс полупроводников малого размера в диапазоне от 2 до 10 нанометров в диаметре.

4 Вычислительные квантовые модели “из первых принципов”

Моделями “из первых принципов” или “ab initio” называют модели, не содержащие свободных, подгоночных параметров. Они содержат много взаимодействующих частиц, и потенциал взаимодействия которых является кулоновским. В результате модель содержит только мировые константы.

4.1 Точное решение уравнения Шредингера для атома водорода. Атомные орбитали как базисные функции приближенных решений.

В атоме водорода один электрон с зарядом $-e$ находится в кулоновом электростатическом поле ядра (протона) с зарядом $+e$. Поместим ядро в начало координат. Тогда потенциальная энергия равна:

$$U(r) = -\frac{e^2}{r}, \quad (163)$$

где r есть расстояние электрона до ядра. Стационарное уравнение Шредингера в этом случае примет вид

$$\Delta\psi + \left(\epsilon + \frac{1}{r}\right)\psi = 0 \quad (164)$$

Уравнение записано в безразмерных единицах и в качестве масштабов приняты “атомные единицы”.

За единицу длины принимается радиус первой боровской орбиты - $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529 \cdot 10^{-10}$ м или 0.0529 нм. В этом случае атомная безразмерная единица длины равна 1.

Единицей энергии является удвоенная энергия электрона на первой боровской орбите - $E_0 = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} = \frac{e^2}{a} = 27.2$ эв = $4.35981 \cdot 10^{-18}$ Дж

Действие (константа Планка) $h = 6.62617610 \cdot 10^{-34}$ Дж · сек, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} 6.626 \cdot 10^{-27}$ эрг · сек

Заряд электрона равен $4.80 \cdot 10^{-10}$ ед СГСЭ = $1.602189 \cdot 10^{19}$ Кл.

Масса электрона $m_e = 9.11 \cdot 10^{-28}$ г = $9.10953 \cdot 10^{-31}$ кг.

Единицей скорости будет величина $\frac{e^2}{h}$, равная $\frac{1}{137}$ скорости света. Эта скорость электрона на первой боровской орбите = $2.18769 \cdot 10^6$ м/сек.

Время одного оборота по первой боровской орбите, деленное на 2π , равно $t_0 = 2.41888 \cdot 10^{-17}$ сек

Безразмерные переменные длины и времени примут вид

$$\rho = r/a, \epsilon = E/E_0, (\epsilon < 0). \quad (165)$$

Задача заключается в отыскании таких значений ϵ , для которых уравнение (164) допускает нетривиальное решение, непрерывное во всем пространстве и удовлетворяющее условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx dy dz = 1. \quad (166)$$

Граничные условия следуют из условия нормировки (166). В случае кулоновского потенциала $U(\mathbf{r})$ (163) это ограничения на поведение решения в нуле и на бесконечности. Если подставить функцию $\psi(r) = \frac{1}{r^\alpha}$ в несобственный интеграл (166), то получим, что он будет сходиться на бесконечности, если $\alpha > 3/2$, и в нуле, при $\alpha < 3/2$. Таким образом, от решения надо потребовать стремление решения к нулю на бесконечности быстрее степени $3/2$ расстояния и ограниченности решения в нуле:

$$\psi(0) < \infty \quad (167)$$

$$\psi(\infty) \asymp r^{3/2}. \quad (168)$$

Ограниченное решение в нуле существует, учитывая рост потенциала как r^{-1} при стремлении к нулю (особой точки оператора). В этом случае особенность оператора в нуле является правильной. В сферической системе координат уравнение примет вид

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho}) + \frac{1}{\rho^2} \Delta_{\theta, \phi} \psi + (\epsilon + \frac{1}{\rho}) \psi = 0. \quad (169)$$

Ищем решение в виде разделенных переменных

$$\psi(\rho, \theta, \phi) = \chi(\rho) Y_l^{(m)}(\theta, \phi), \quad (170)$$

принимая во внимание дифференциальное уравнение для сферических функций $Y_l^{(m)}(\theta, \phi)$:

$$\Delta_{\theta, \phi} Y_l^{(m)}(\theta, \phi) + l(l+1) Y_l^{(m)}(\theta, \phi) = 0, \quad (171)$$

решения которого имеют вид

$$Y_l^{(m)} = P_l^{(m)}(\cos\theta) \cdot (A_{lm} \cos m\phi + B_{lm} \sin m\phi) \quad (172)$$

с квантовыми числами m и l по координатам ϕ и θ , возникающими из условий периодичности по угловым координатам.

Для радиальных функций получаем

$$\frac{d^2 \chi}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d\chi}{d\rho} + (2\epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}) \chi = 0. \quad (173)$$

С учетом граничных условий (167) и (168)- условий скорости убывания на бесконечности и ограниченности в нуле, следующих из условия нормировки и условий однозначности волновой функции, вычисляются собственные значения при поиске решения в виде обобщенного степенного ряда [111] :

$$\frac{1}{\sqrt{-2\epsilon}} = n_r + l + 1 = n. \quad (174)$$

Целое число n называется главным квантовым числом, l - азимутальным квантовым числом. Используя (165), получаем квантованные значения энергии (в размерных переменных)

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{1}{2n^2}. \quad (175)$$

Они зависят только от главного квантового числа n . Положим E равным энергии кванта $E = -2\pi\hbar\nu$, тогда:

$$\nu = \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3} \frac{1}{n^2} = \frac{R}{n^2}, \quad (176)$$

где $R = \frac{m_e e^4}{4\pi\hbar^3} = 3.27 \cdot 10^{15}$ 1/сек - так называемая постоянная Ридберга.

Нормированные собственные функции имеют вид

$$\psi_{mnl} = A_{lm} \chi_{nl}(\rho) Y_l^{(m)}(\theta, \phi), \quad (177)$$

где радиальные функции $\chi_{nl}(\rho)$ выражаются через обобщенные полиномы Чебышева-Лагерра:

$$\chi_{nl}(\rho) = C_{nl} \left(\frac{2\rho}{n}\right)^l \exp\left(-\frac{\rho}{n}\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2\rho}{n}\right). \quad (178)$$

Нормировочные коэффициенты имеют следующую форму

$$A_{lm} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2\delta_m\pi(l+m)!}}, C_{nl} = \left(\frac{2}{n}\right)^{5/2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}}, \quad (179)$$

где $\delta_m = \begin{cases} 2, & m=0 \\ 1, & m \neq 0 \end{cases}$. Каждому заданному n и соответствующему значению энергии E_n отвечают $n-1$ значение азимутального квантового числа $l=0,1,2,\dots,n-1$. Квантовое число l не может быть больше $n-1$. Каждому l соответствует $2l+1$ значений магнитного квантового числа m : ($m = 0, = \pm 1, \pm 2, \dots \pm l$).

Отсюда следует, что заданному значению энергии E_n , т.е. заданному значению n , соответствует n^2 различных собственных функций. Таким образом, каждый уровень энергии имеет вырождение кратности n^2 . Найденный дискретный спектр отрицательных собственных значений энергии E_n состоит из бесконечного множества чисел с точкой сгущения в нуле.

Основное состояние соответствует $n = 1, l = 0$ и в этом состоянии электрон обладает энергией

$$E_{1s} = -\frac{m_e e^4}{\hbar^2} \frac{1}{2} = -0.5 \text{Hartree} = 2 \cdot 10^{-18} \text{J}. \quad (180)$$

Отличительной чертой рассматриваемой задачи является наличие непрерывного спектра положительных собственных значений (всякое положительное число E является собственным значением уравнения (164). В этом случае электрон уже не связан с ядром, но все еще находится в его поле (ионизированный атом водорода).

Атомные орбитали.

Ортонормированные собственные функции уравнения Шредингера называются атомными орбиталями. Обсудим их смысл, необходимый для кватовых расчетов. В большинстве численных моделей используется именно разложение решения по базисным функциям, являющимися локальными атомными орбиталями, и от их приближенного представления зависит точность результата и эффективность численного метода.

Волновая функция, описывающая стационарное состояние электрона в поле центральной силы с определенным значением квадрата момента количества движения и его проекции на ось Z , характеризуется тремя квантовыми числами n, l, m :

$$\psi_{nlm_l}(\rho, \theta, \phi) = \chi(\rho)_{n,l} \Theta(\theta)_{l,m_l} \Phi(\phi)_{m_l}. \quad (181)$$

Символ атомного состояния (или символ атомной орбитали) записывается обычно с учетом квантовых чисел n и l . Это объясняется тем, что именно n и l характеризуют поведение электрона в отсутствии внешнего поля: n определяет энергию и среднее расстояние электрона от ядра, l - форму электронного облака или симметрию орбитали. Главное квантовое число n обозначается цифрой, а азимутальное квантовое число - строчной буквой латинского алфавита:

символ орбитали s p d f

Например, орбиталь $\chi_{3,2,1}(n=3, l=2, m_l=1)$ обозначается символом 3d. Выпишем аналитические выражения нескольких волновых функций, соответствующих двум значениям главного квантового числа $n=1$ и $n=2$ (для водородоподобного атома с зарядом ядра Ze):

символ АО сферические координаты декартовы координаты

$$2p_x \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}}(r) \exp - \frac{Zr}{2a_0} \sin\theta \cos\phi \quad \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}}x \exp - \frac{Zr}{2a_0} \quad (185)$$

$$2p_y \quad \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}}(r) \exp -\frac{Zr}{2a_0} \sin\theta \sin\phi \quad \frac{(Z/a_0)^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}}y \exp -\frac{Zr}{2a_0} \quad (186)$$

Рассмотрим d-орбитали. Кривая радиальной составляющей плотности вероятности 3d-орбиталей $D = r^2|\chi|^2$ напоминает по виду кривые для 1s и 2p-орбиталей, $r_{max} = 9a$. Угловая составляющая 3d-орбиталей Y_{l,m_l} определяется квантовыми числами $l = 2$ и $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$. Волновые функции d-электронов могут быть записаны следующим образом:

$$\chi_{d_{z^2}} = \frac{1}{3}(3z^2 - r^2)f(r) \quad (187)$$

$$\chi_{d_{(x^2-y^2)}} = (x^2 - y^2)f(r) \quad (188)$$

$$\chi_{d_{xy}} = 2xyf(r) \quad (189)$$

$$\chi_{d_{xz}} = 2xz f(r) \quad (190)$$

$$\chi_{d_{yz}} = 2yz f(r) \quad (191)$$

Отметим, что число нулей радиальной волновой функции χ_{nl} совпадает со значением радиального квантового числа n_r . На больших расстояниях радиальная волновая функция имеет вид

$$\chi_{nl}(r) \sim \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^{n-1} \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right). \quad (192)$$

Вычисленная с помощью этой функции плотность вероятности быстро спадает на расстояниях порядка $\frac{na_0}{Z}$. Отсюда видно, что величина $\frac{na_0}{Z}$ характеризует размеры атома, так как вероятность обнаружить электрон на больших расстояниях весьма мала.

При численном моделировании многоэлектронных атомов или молекул часто используют представление базисных функций-орбиталей именно в декартовых координатах типа (187) - (191), например,

$$\chi = x^i y^j z^k f(r), \quad (193)$$

причем в качестве функции $f(r)$ часто используется функция f в виде гауссиана вместо $\exp(-r/n)$.

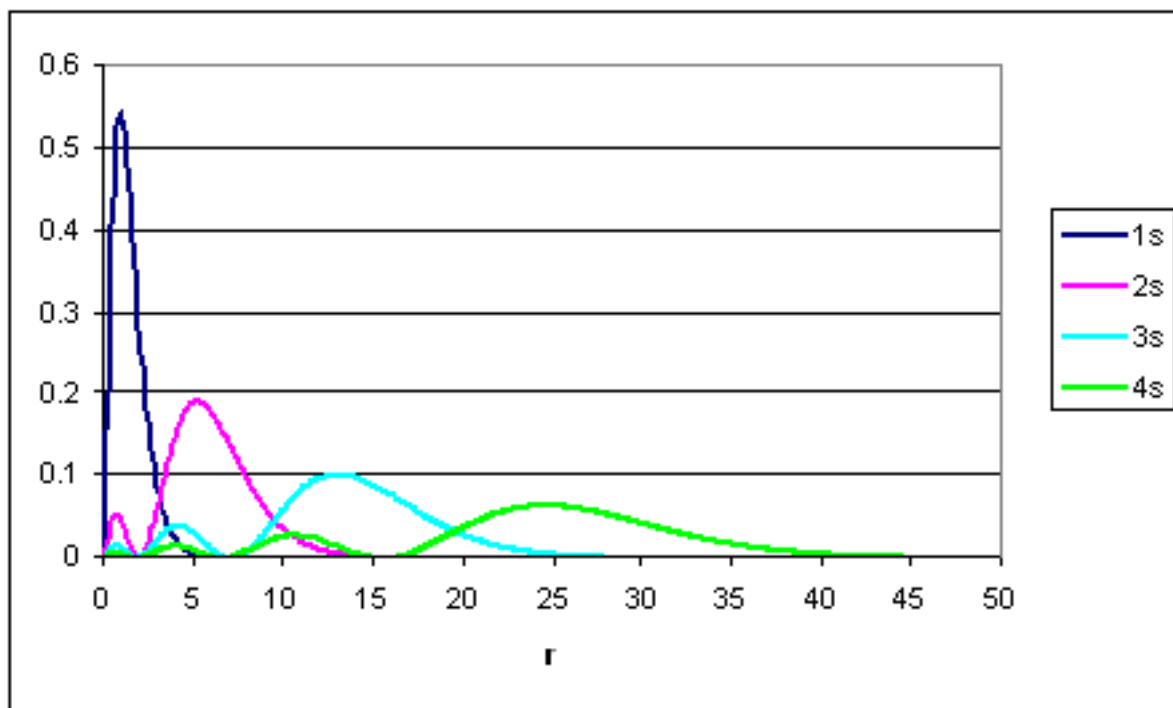


Рис. 7: Плотность вероятности обнаружения электрона вокруг ядра для четырех состояний.

Вычисление средних величин.

Радиальная составляющая или радиальная амплитуда вероятности позволяет рассчитать вероятность нахождения электрона в зависимости от расстояния его от ядра; угловая составляющая - вероятность нахождения электрона в зависимости от углов θ и ϕ , т.е. от направления радиус-вектора. Квадрат модуля $|\chi|^2$ дает плотность вероятности нахождения электрона в любом участке пространства вокруг ядра. При этом надо помнить, какой смысл вкладывается в это понятие, ибо электрон не облако, а частица, имеющая заряд и импульс. Понятию электронного облака можно дать и другое толкование. Практически внутри граничной сферы сосредоточен заряд электрона, равный e . Произведение заряда электрона e на плотность вероятности $|\chi|^2$ представляет собой плотность электрического заряда в данной точке. Поэтому картина электронного облака - понятие статистическое, описывающее усредненное положение электрона, усредненное распределение электронного заряда.

В заключении следует отметить, что для целей вычислительной нанотехнологии

важен именно расчет плотности электронного заряда, позволяющий рассчитывать потенциальную функцию и рассчитывать межмолекулярные силы. При помощи волновой функции ψ можно вычислить средние значения механических величин системы в стационарном состоянии. Среднее значение величины A равно

$$\langle A \rangle = \int_{\tau} \psi^* A \psi d\tau. \quad (194)$$

Если ψ - действительная функция, то

$$\langle A \rangle = \int_{\tau} A \psi^2 d\tau. \quad (195)$$

Плотность вероятности радиального распределения распределения электрона в состоянии $1s$ равна

$$|\chi|^2 = C e^{-2Zr/a_0}. \quad (196)$$

По такому же закону с радиусом меняется и квадрат амплитуды вероятности

$$|\psi_{100}|^2 = |\chi_{10}|^2 |Y_{00}|^2. \quad (197)$$

Радиальная амплитуда вероятности быстро убывает и для атома Н уже на расстоянии $r = 1,5A$ величина $\chi(r) = 0.002$ от своего первоначального значения. Плотность вероятности нахождения электрона спадает практически до нуля уже на расстоянии 2-3 А. Поэтому атомные взаимодействия происходят при очень коротких расстояниях. Вероятность нахождения электрона в шаровом слое на расстоянии от r до $r + dr$ равна

$$\|\chi^2\|^2 d\tau = 4\pi r^2 |\chi|^2 dr = D dr, \quad (198)$$

где $D = 4\pi r^2 |\chi|^2$ и D - плотность вероятности нахождения электрона в бесконечно тонком шаровом слое на расстоянии r от ядра.

$$D = 16\pi r^2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{2Zr}{a_0}}. \quad (199)$$

Максимум плотности достигается на расстоянии $r_{max} = a_0/Z$. На рис.8 наглядно изображено распределение электронного облака - распределение вероятности обнаружения электрона в различных стационарных состояниях водородоподобного атома.

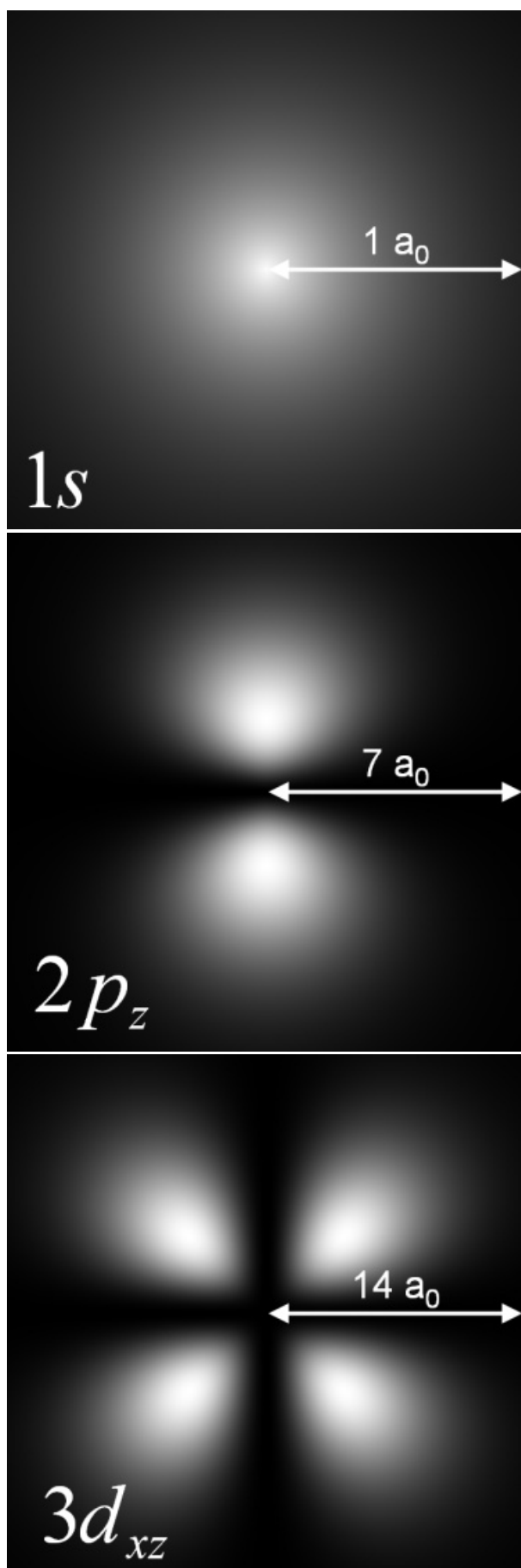


Рис. 8: Электронное облако вероятности первых s-, p-, d-состояний.

Среднее значение расстояния электрона от ядра в состоянии $1s$ равно

$$\langle r \rangle = \int_{\tau} \chi_{1s}^* r \chi_{1s} d\tau = \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z}. \quad (200)$$

Среднее расстояние электрона от ядра обратно пропорционально заряду ядра. Для водородоподобного атома в любом квантовом состоянии

$$\langle r \rangle = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \left(1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right) \right) \right]. \quad (201)$$

Отсюда следует, что среднее расстояние электрона от ядра в разных стационарных состояниях тем больше, чем больше главное квантовое число АО, следовательно, n характеризует помимо энергии и протяженность атомной орбитали. Среднее значение потенциальной энергии атома водорода в состоянии $1s$

$$\langle U_{1(H)} \rangle = -e^2 \langle \frac{1}{r} \rangle = -e^2 \int_0^\infty \frac{1}{r} \chi_{1s}^2 d\tau = -e^2 \frac{1}{a_0}. \quad (202)$$

Сумма средних потенциальной и кинетической энергии всегда равна $\frac{-e^2}{2a_0}$.

4.2 Численные методы определения собственных функций и собственных значений.

Атом водорода является одной из нескольких теоретических моделей, для которых может быть получено аналитическое решение уравнения Шредингера. Это очень важно для вычислительных моделей, так как позволяет использовать эти точные решения в качестве тестов для численных моделей. Кроме того, это простейший случай, в котором принимаемые приближения наиболее четко видны, вернее, видно влияние численных аппроксимаций на точность решения. Но прежде выясним, какая точность вычислений должна быть. Это определяется прежде всего сравнением с экспериментом.

Из (176) определяются частоты спектральных линий. Наблюдаемая в спектральной линии частота ν_{nn_1} соответствует переходу из состояния с энергией E_n в состояние с энергией E_{n_1} .

Частота ν_{nn_1} кванта, излучаемого при таком квантовом переходе, равна

$$\nu_{nn_1} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (203)$$

В спектроскопии принято характеризовать спектральные числа не частотой, а величиной, обратной длине волны

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c} = R' \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (204)$$

Постоянная Ридберга имеет в этом случае значение $R' = 109737,309 \pm 0,012 \text{ cm}^{-1}$. Количество достоверных значащих цифр характеризует точность измерений, достигнутую в спектроскопии.

Полагая $n_1 = 1$ и давая n значения $n = 2, 3, \dots$, получим ряд линий, составляющих, так называемую, серию Лаймана

$$\nu_{nn_1} = R \left(1 - \frac{1}{n^2} \right). \quad (205)$$

Далее, значения $n_1 = 2, n = 3, 4, \dots$ дают серию Бальмера

$$\nu_{nn_1} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (206)$$

Значения $n_1 = 3, n = 4, 5, \dots$ - серию Пашена

$$\nu_{nn_1} = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right). \quad (207)$$

Постоянная Ридберга при вычислениях определяется через фундаментальные физические константы, а точность вычислений определяется воспроизведением последовательности собственных значений, определяемых формулой $\frac{1}{2n^2}$. Из аналитически найденных собственных значений видно, что разница между двумя последовательными собственными значениями уменьшается как $\Delta\epsilon \sim \frac{1}{n^3}$, а относительная разность - как $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \sim \frac{2}{n}$. Это означает, что при численном определении собственных значений абсолютная ошибка вычислений должна быть меньше $\frac{1}{n^3}$, а относительная ошибка должна уменьшаться как $\frac{2}{n}$.

Проекционный метод Галеркина. Разложение решения по базисным функциям.

Рассмотрим численное решение задачи на собственные значения для радиальных функций

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d\chi}{d\rho} + \left(2\epsilon + \frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \chi = 0. \quad (208)$$

Точное решение этой задачи известно. В этом уравнении l задано. Собственные значения точного решения равны

$$\epsilon_n = -\frac{1}{2} \frac{1}{n^2}. \quad (209)$$

Собственные функции точного решения выражаются через обобщенные полиномы Чебышева-Лагерра ([111]). В вариационном подходе численное решение ищется в виде разложения по некоторым базисным функциям

$$\chi(\rho) = \sum_{n=1}^{N_f} C_n \chi_{nl}, \quad (210)$$

где χ_{nl} - известные базисные функции, а C_n - искомые коэффициенты. Подставим предполагаемое решение в уравнение, умножив его на ρ^2 ,

$$\sum_{n=1}^{N_f} C_n \left[\frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d\chi_{nl}}{d\rho} + \rho^2 2\epsilon \chi_{nl} + (2\rho - l(l+1)) \chi_{nl} \right] = 0. \quad (211)$$

Умножим теперь уравнение на χ_{ml} и проинтегрируем по всему интервалу.

$$\sum_{n=1}^{N_f} C_n \left[\int_0^\infty \chi_{ml} \frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d\chi_{nl}}{d\rho} d\rho + \epsilon \int_0^\infty \rho^2 2 \chi_{ml} \chi_{nl} d\rho + \int_0^\infty (2\rho - l(l+1)) \chi_{ml} \chi_{nl} d\rho \right] = 0 \quad (212)$$

Соответствующие интегралы можно вычислить, так как функции известны. Введем обозначения интегралов

$$H_{mn}^{(1)} = \int_0^\infty \chi_{ml} \frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d\chi_{nl}}{d\rho} d\rho \quad (213)$$

$$H_{mn}^{(2)} = \int_0^\infty (2\rho) \chi_{ml} \chi_{nl} d\rho \quad (214)$$

$$H_{mn}^{(3)} = \int_0^\infty (-l(l+1)) \chi_{ml} \chi_{nl} d\rho \quad (215)$$

$$S_{mn} = \int_0^\infty \rho^2 2 \chi_{ml} \chi_{nl} d\rho \quad (216)$$

$$H_{mn} = H_{mn}^{(1)} + H_{mn}^{(2)} + H_{mn}^{(3)} \quad (217)$$

Тогда уравнения для коэффициентов запишутся следующим образом:

$$\sum_{n=1}^{N_f} H_{mn} C_n = -\epsilon \sum_{n=1}^{N_f} S_{mn} C_n. \quad (218)$$

Отсюда получаем обобщенную задачу на собственные значения в матричной форме

$$\hat{H}\mathbf{C} = -\epsilon\hat{S}\mathbf{C}. \quad (219)$$

Если только две функции участвуют в разложении решения, то получаем два собственных значения, соответствующих двум значениям: энергии

$$\epsilon_{1,2} = -\frac{H_{11} + H_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H_{11} + H_{22}}{2}\right)^2 - H_{11}H_{22} + H_{12}^2}. \quad (220)$$

Точность вычислений собственных значений и собственных функций определяется в этом методе следующими приближениями:

1. Числом базисных функций. Ясно, что если мы хотим восстанавливать состояния с высокими квантовыми числами, то число базисных функций должно увеличиваться.
2. Выбором формы базисной функции. Чем ближе форма к форме точных собственных функций, тем меньше потребуется базисных функций и тем точнее определение собственных значений.
3. Точностью расчета интегралов от базисных функций - интегралов, дающих матричные элементы.
4. Методами обрыва квадратурных сумм, представляющих приближения для интегралов по бесконечной области.

В аналитическом примере с атомом водорода эти проблемы можно исследовать наиболее ясно и независимо.

Разностный метод.

В этом случае для нахождения собственных функций и собственных значений не требуется задание базисных функций. Уравнение аппроксимируется на конечно-разностной сетке по ρ . Задача сводится к отысканию собственных функций конечно-разностной (алгебраической) задачи и последующему определению собственных значений.

Перепишем (208) в виде

$$-\epsilon 2\rho^2 \chi = \frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d\chi}{d\rho} + (2\rho - l(l+1))\chi = 0. \quad (221)$$

Граничные условия, сформулированы для конечного интервала $(0, L)$:

$$|\chi(0)| < \infty. \quad (222)$$

Граничное условие, имитирующее условие на бесконечности,

$$\chi(L) = 0 \quad (223)$$

и условие нормировки

$$\int_0^L \rho^2 \chi(\rho)^2 d\rho = 1. \quad (224)$$

Введем сетку по пространству $\rho_i = i \cdot h, i = 1, 2, \dots, N$, где N - число пространственных узлов. Напишем разностную схему:

$$\frac{1}{h_i} \left[\rho_{i+\frac{1}{2}}^2 \frac{\chi_{i+1} - \chi_i}{h_{i+1}} - \rho_{i-\frac{1}{2}}^2 \frac{\chi_i - \chi_{i-1}}{h_i} \right] + [2\rho_i - l(l+1)]\chi_i = -2\rho_i^2 \epsilon \chi_i. \quad (225)$$

Обозначим $\lambda = -2\epsilon$. Таким образом, получается матричная задача на собственные значения:

$$\hat{D}\chi = \lambda\chi, \chi_0 = 0, \chi_N = 0. \quad (226)$$

Итерационные методы нахождения собственных функций.

Пусть надо разыскать собственные значения и собственные вектора матричной задачи:

$$\hat{H}\psi = \lambda\psi, \psi_0 = 0, \psi_N = 0. \quad (227)$$

Матрица $\hat{H}$ имеет размер $N \cdot N$ и существует N собственных значений λ_n , которые определяются уравнением:

$$|\hat{H} - \lambda I| = 0 \quad (228)$$

Конечно, раскрывать определитель, а затем решать алгебраическое уравнение степени N не очень разумно и требует слишком большого количества операций. Поэтому использование итерационных методов более предпочтительно.

Метод прямых итераций. Вычисление наибольшего по модулю собственного значения

Пусть $\mathbf{V}$ - приближенное решение. Тогда прямые итерации определяются уравнением:

$$\mathbf{V}^{(s)} = \hat{H}\mathbf{V}^{(s-1)} \quad (229)$$

Для того, чтобы понять к чему приводит такой процесс, применим процедуру s раз.

$$\mathbf{V}^{(s)} = \hat{H}^s \mathbf{V}^{(0)} \quad (230)$$

Представим начальный вектор $\mathbf{V}^{(0)}$ в виде разложения по собственным векторам оператора:

$$\mathbf{V}^{(0)} = \sum_{n=1}^N \alpha_n \psi_n \quad (231)$$

Подставим это представление в уравнение (230).

$$\mathbf{V}^{(s)} = \hat{H}^s \sum_{n=1}^N \alpha_n \psi_n = \sum_{n=1}^N \alpha_n \hat{H}^s \psi_n = \sum_{n=1}^N \alpha_n \lambda_n^s \psi_n. \quad (232)$$

После s умножений вектор $\mathbf{V}^{(s)}$ имеет компоненту вдоль каждого собственного вектора, пропорциональную s -ой степени соответствующего собственного значения λ_n . Отсюда следует, что если λ_m - наибольшее по модулю собственное значение, то после многократного умножения на матрицу $\hat{H}$ вектор $\mathbf{V}^{(s)}$ будет почти коллинеарен собственному вектору ψ_m . $\mathbf{V}^{(s)}$ нормируют на каждом шаге, чтобы избежать чрезмерного возрастания:

$$\mathbf{V}^{(s)} = \frac{\mathbf{V}^{(s)}}{\sqrt{\|\mathbf{V}^{(s)}\|^2}}. \quad (233)$$

Метод обратных итераций. Нахождение любого собственного значения.

Пусть $\mathbf{V}$ - приближенное решение. Тогда обратные итерации определяются уравнением:

$$(\hat{H} - \lambda^*) \mathbf{V}^{(s)} = \mathbf{V}^{(s-1)}, \quad (234)$$

где λ^* - число близкое к желаемому собственному значению. Чтобы понять, к чему приводят итерации, выразим $\mathbf{V}^{(s)}$ через $\mathbf{V}^{(0)}$, которое представим его в виде разложения по собственным векторам

$$\mathbf{V}^{(s)} = (\hat{H} - \lambda^* \hat{I})^{-s} \sum_{n=1}^N \alpha_n \psi_n = \sum_{n=1}^N \alpha_n (\hat{H} - \lambda^* \hat{I})^{-s} \psi_n = \sum_{n=1}^N \alpha_n (\lambda_n - \lambda^*)^{-s} \psi_n. \quad (235)$$

При большом s вектор $\mathbf{V}^{(s)}$ состоит, в основном, из собственного вектора $\mathbf{V}^{(m)}$, имеющего собственное значение, наиболее близкое к λ^* . Для оборачивания матрицы на каждой итерации используются прямые методы.

Неявная разностная схема и метод обратной итерации

Организацию обратной итерации в разностном методе можно записать следующим образом. В случае разыскания действительного спектра положим $-\epsilon = \frac{\partial \chi}{\partial t}$. Тогда получим операторную задачу с искусственным временем t , представляющим итерационный процесс, и зададим некоторую функцию в качестве начального условия.

$$2\rho^2 \frac{\partial \chi}{\partial t} = \hat{H}\chi, \quad (236)$$

где

$$\hat{H}\chi = \frac{d}{d\rho} \rho^2 \frac{d\chi}{d\rho} + (2\rho - l(l+1))\chi. \quad (237)$$

Произвольное начальное условие (начальная итерация)

$$\chi(\rho, t=0) = \Phi(\rho). \quad (238)$$

Граничные условия сформулированы для конечного интервала $(0, L)$:

$$|\chi(0, t)| < \infty. \quad (239)$$

Граничное условие, имитирующее условие на бесконечности:

$$\chi(L, t) = 0. \quad (240)$$

Условие нормировки:

$$\int_0^L \rho^2 \chi(\rho, t)^2 d\rho = 1. \quad (241)$$

Временная производная заменяется конечной разностью, соответствующей дискретному времени $t^s = s \cdot \tau$. Шаг τ специально выбирается для нахождения определенной собственной функции. Теперь напомним неявную разностную схему для этого уравнения и получим итерационно-разностную задачу, представляющую метод обратной итерации для нахождения собственных функций. В этом случае, задавая разностную сетку по ρ , для сеточной функции получаем уравнение

$$\frac{1}{h_i} \left[\rho_{i+\frac{1}{2}}^2 \frac{\chi_{i+1}^{s+1} - \chi_i^{s+1}}{h_{i+1}} - \rho_{i-\frac{1}{2}}^2 \frac{\chi_i^{s+1} - \chi_{i-1}^{s+1}}{h_i} \right] + [2\rho_i - l(l+1)]\chi_i^{s+1} - 2\rho_i^2 \frac{1}{\tau} \chi_i^{s+1} = -2\rho_i^2 \frac{1}{\tau} \chi_i^s.$$

На каждой итерации решение нормируется в соответствии с условием (241)

$$\hat{\chi}_i^{s+1} = \frac{\chi_i^{s+1}}{\sum_{i=1}^N \rho_i^2 (\chi_i^{s+1})^2 h_i} \quad (242)$$

На каждой итерации решается полученная алгебраическая система прямым методом, в данном случае прогонкой. В процессе итераций выделяется собственная функция, соответствующая собственному значению наиболее близкому к $\frac{1}{\tau}$. Удобно графически представлять процесс выделения собственной функции и собственного значения в процессе итераций. После того, как собственные функции получены, собственные значения определяются из интегрального соотношения, соответствующего стационарному уравнению.

В случае разностного метода требуется большое число точек сетки для достижения нужной точности. Точность также определяется искусственным граничным условием, имитирующим бесконечность. Универсальность этого метода состоит в отсутствии необходимости знания базисных функций и в более сложных ситуациях он может показывать лучшие результаты, чем метод разложения решения по базисным функциям.

Использование библиотек программ

Для решения задачи на собственные значения можно использовать математические библиотеки, в том числе, параллельные. Например, в математической библиотеке ESSL для вычислительных систем IBM для вычисления собственных значений действительных, симметричных, положительно определенных матриц H и S имеются подпрограммы SSYGV и DSYGV. Подпрограммы вычисляют собственные значения и собственные функции обобщенной задачи на собственные значения

$$\hat{A}\mathbf{Z} = -\mathbf{W}\hat{B}\mathbf{Z} \quad (243)$$

4.3 Численное моделирование многоэлектронных атомов на основе уравнений Хартри-Фока.

Нано-системы содержат много частиц. Поэтому необходимо разобраться, как численно моделируются системы многих частиц. Полная система может быть описана волновой функцией с координатами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ всех частиц системы:

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (244)$$

Эта волновая функция удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$\mathbf{H}\psi = E\psi. \quad (245)$$

E равно полной энергии системы и играет роль собственного значения, а $\mathbf{H}$ - полный гамильтониан, равный сумме операторов потенциальной и кинетической энергии всех частиц:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (246)$$

H_i представляет собой отдельный гамильтониан для каждого электрона:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_{nuc}(\mathbf{r}_i), \quad (247)$$

где $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ есть кинетическая энергия данного электрона и $U_{nuc}(\mathbf{r}_i)$ есть потенциальная энергия электрона в поле неподвижного заряженного ядра, расположенного в начале координат.

$$U_{nuc}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i|}. \quad (248)$$

Двойная сумма в (246) описывает электростатическое отталкивание между $\frac{1}{2}N(N-1)$ парами электронов. Задача состоит в определении из уравнения (245) собственных функций, отвечающих собственному значению E .

Возможности прямого численного решения этой задачи очень ограничены. Незвестная функция ψ зависит от $3N$ независимых переменных. Поэтому для определения ψ - функции только при десяти значениях каждого аргумента потребуются вычислить 10^{3N} значений функции. Это означает, что если число независимых взаимодействующих частиц больше двух или трех, то необходимость упрощенного описания очевидна.

4.4 Упрощенное описание системы многих частиц. Уравнения Хартри

В приближении Хартри предполагается, что волновая функция может быть представлена в виде функции с разделенными переменными:

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N). \quad (249)$$

Полная волновая функция записывается как произведение индивидуальных волновых функций для каждого электрона. Заметим, что это есть ограничение на форму решения и означает, что возможны и другие решения, не представимые в такой форме. Уравнения Хартри можно получить из вариационного принципа, но мы запишем их эвристически. Рассмотрим систему N уравнений Шредингера для каждого из N электронов системы:

$$\left\{ H_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N eU_j(\mathbf{r}_i) \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i, 1 \leq i \leq N, \quad (250)$$

где

$$U_j(\mathbf{r}_i) = e \int \frac{\psi_j^* \psi_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_j \quad (251)$$

есть ожидаемый потенциал $U_j(\mathbf{r}_i)$, создаваемый электроном j , который действует на электрон i , находящийся в точке $\mathbf{r}_i$. Полный эффективный гамильтониан, действующий на волновую функцию каждого электрона, состоит из операторов кинетической и потенциальной энергии в поле ядра и суммы ожидаемых потенциалов U_{ji} от каждого из остальных $N-1$ электронов. Члены U_{ji} описывают электростатическое отталкивание между всеми парами электронов, и, тем самым, самосогласованное поле системы.

Система уравнений Хартри, описывающая ансамбль многих частиц, представляет собой систему N интегро-дифференциальных уравнений, причем, как и в классическом случае, они нелинейны, т.к. оператор Гамильтона, действующий на каждую электронную волновую функцию, зависит от состояния всех остальных электронов системы.

U_{ji} - это электростатический потенциал, создаваемый электроном j и действующий на электрон i в точке x_i . Формулу для него можно переписать в виде:

$$U_{ji} = \int \frac{\rho_j}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} d\mathbf{r}_j, \quad (252)$$

где $\rho_j = e\psi_j^*\psi_j$ - плотность заряда. Выражение (252) есть интегральная форма решения уравнения Пуассона:

$$\Delta U_j = -4\pi\rho_j. \quad (253)$$

С вычислительной точки зрения использование уравнения Пуассона более эффективно, чем использование интегральной формы. С помощью электростатических самосогласованных потенциалов U_j уравнения Хартри можно переписать в виде:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_{nuc}(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1, j \neq i}^N eU_j(\mathbf{r}_i) \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (254)$$

$$\Delta U_j = -4\pi e\psi_j^*\psi_j, \quad 1 \leq j \leq N. \quad (255)$$

4.5 Тожественность частиц и обменный потенциал. Уравнения Хартри-Фока

Уравнения Хартри не удовлетворяют условиям симметрии полной волновой функции- перестановочной симметрии точечных собственных состояний. Учет условий симметрии был проведен Фоком и уравнения, которые мы хотим написать, называются уравнениями Хартри-Фока. Здесь мы опять предполагаем новую форму решения. Полный гамильтониан инвариантен по отношению к перестановкам координат отдельных электронов. Электроны в системе неразличимы в том смысле, что если поменять местами два электрона, система никак не изменится. Волновая функция (249) не удовлетворяет этому требованию. Рассмотрим два электрона: пусть электрон 1 в состоянии ψ_α и электрон 2 в состоянии ψ_β . Перестановочная симметрия приводит к условию:

$$\psi = \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \text{ должна быть эквивалентна } \tilde{\psi} = \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2). \quad (256)$$

Правильная запись полной волновой функции, составленной из одночастичных функций и удовлетворяющей условию неразличимости, имеет вид:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi_\alpha(1)\psi_\beta(2) \pm \psi_\beta(1)\psi_\alpha(2)\}. \quad (257)$$

Волновая функция для электронов должна быть анти-симметрична (отрицательный знак). Частицы, которые в системе одинаковых частиц описываются антисимметричными волновыми функциями, называются фермионами.

Обобщение на систему N неразличимых фермионов можно записать в виде определителя, составленного из одночастичных волновых функций:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (258)$$

Этот определитель называется детерминантом Слейтера. Принцип исключения Паули следует из (258): нет двух одинаковых волновых функций для одной частицы в атоме. Не может быть двух одинаковых одночастичных волновых функций. Принимая во внимание формулу решения (258), уравнения Хартри-Фока могут быть переписаны в виде:

$$H_i\psi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \{\psi_j(\mathbf{r}_j)\psi_i(\mathbf{r}_i) - \psi_j(\mathbf{r}_i)\psi_i(\mathbf{r}_j)\} d\mathbf{r}_j = \epsilon_i\psi_i. \quad (259)$$

Представим интеграл в этом выражении в виде двух интегралов:

$$H_i\psi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^N \left(\int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) - \sum_{j=1}^N \left(\int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \psi_j(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (260)$$

Эта система N уравнений для N одноэлектронных состояний называется системой уравнений Хартри-Фока. Вторая сумма определяет обменный потенциал, который возникает из-за того, что электрон не взаимодействует сам с собой. Члены в первой сумме выражают полный электростатический потенциал системы электронов.

Полезно выразить интегралы через потенциалы частиц, которые в свою очередь можно найти как решения уравнения Пуассона:

$$\left\{ -\frac{\hbar}{2m}\Delta_i + U_{nuc} + eU(\mathbf{r}_i) \right\} \psi_i - \sum_{j=1}^N eU_{ij}\psi_j(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (261)$$

Уравнение для полного потенциала электронов:

$$\Delta U = -4\pi e \sum_{j=1}^N \psi_j^* \psi_j \Rightarrow U(\mathbf{r}_i). \quad (262)$$

Оно соответствует интегральной форме $\sum_{j=1}^N \left(\int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right)$. Уравнения для обменных потенциалов U_{ji} :

$$\Delta U_{ij} = -4\pi e \psi_j^* \psi_i \Rightarrow U_{ij}(\mathbf{r}_i) \quad (263)$$

Оно соответствует интегральной форме $\sum_{j=1}^N \left(\int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right)$. Уравнения Хартри-Фока образуют систему N нелинейных уравнений, которая описывает N одночастичных состояний системы. Уравнения нелинейны и связаны самосогласованным потенциалом. В системе существует $\frac{1}{2}N(N-1)$ взаимодействий между всеми парами частиц, которые описываются обменными потенциалами U_{ji} и мы можем рассматривать такое описание как “точное” в том смысле, что оно описывает все пары. Однако и в этом случае есть большие проблемы с вычислениями из-за необходимости определять $\frac{1}{2}N(N-1)$ взаимодействий. Поэтому полные уравнения Хартри-Фока применимы только для систем нескольких электронов - атом, простая молекула. Для многоэлектронной системы (например, электроны в кристаллической решетке) нужно ввести средний самосогласованный потенциал. Строго говоря, можно усреднить обменный потенциал, учитывая, что его влияние значительно только на коротких расстояниях. Слейтер предложил заменить точный обменный потенциал усредненным обменным потенциалом в виде

$$U_{exch} = 3|e| \left(\frac{3}{4\pi} \rho_e \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (264)$$

где ρ_e - плотность электронов. При этом нет парных взаимодействий и остается одно уравнение поля.

Приближение Слейтера для многоэлектронного атома.

Перед тем как мы рассмотрим методы решения уравнений Хартри-Фока для многоэлектронного атома, полезно рассмотреть приближенные формулы для энергетического спектра и атомных орбиталей, предложенные Слейтером на основе анализа спектрометрических данных.

Можно приближенно заменить реальное силовое поле, действующее на электрон в атоме, на поле, создаваемое потенциалом ядра и усредненным потенциалом всех остальных электронов, на поле атомного остова, в котором движется рассматриваемый электрон. Суммарный положительный заряд остова, действующий на этот электрон, называют эффективным зарядом Z_{eff} . Он меньше заряда ядра Z на величину σ , называемую константой экранирования:

$$Z_{eff} = Z - \sigma. \quad (265)$$

Для расчета Z_{eff} проще всего принять σ равной числу экранирующих электронов. На самом деле $Z_{eff} > 1$ и определяется различными способами, основанными на изучении рентгеновских спектров. В таблице приведены Z_{eff}, σ , рассчитанные по правилам Слейтера для первых атомов периодической системы элементов.

Атом	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na
Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
σ	0	0.30	1.70	1.95	2.40	2.75	3.10	3.45	3.80	4.15	8.80
Z^*	1	1.70	1.30	2.05	2.60	3.25	3.90	4.45	5.20	5.85	2.2

Слейтером предложено аналитическое выражение для атомных орбиталей, являющихся хорошим приближением к ХФ-орбиталям:

$$\psi = Ar^{n^*-1} \cdot e^{-\frac{(Z-\sigma)r}{na_0}} \cdot Y_l^m, \quad (266)$$

где Y_l^m - шаровые функции. Функции Слейтера хорошо описывают внешнюю область электронного облака и часто используются для расчета энергий и других свойств многоэлектронных систем.

В отличие от атома с одним электроном энергия электрона в многоэлектронном атоме зависит от двух квантовых чисел, главного и азимутального n и l . Поэтому

при данном значении n энергия электронов может изменяться в довольно широких пределах при изменении квантового числа l . Совокупность электронов с данным значением n в многоэлектронном атоме называют квантовым слоем и обозначают символом в соответствии с главным квантовым числом:

квантовый слой (уровень):

$K \quad L \quad M \quad N \quad O \quad P \quad Q$

главное квантовое число:

$1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7$

Внутри слоя или уровня электроны разделяются на подуровни $s, p, d, f, ..$ в соответствии с квантовым числом l . Различие по энергии электронов внутри слоя в зависимости от величины азимутального квантового числа l связано с тем, что поле перестало быть кулоновским и энергия зависит от распределения электронной плотности. Например, для электрона в четвертом квантовом состоянии в одноэлектронном атоме существует вырождение относительно квантового числа l и энергия $4s - 4p - 4d - 4f$ -состояний одинакова. Другое дело в многоэлектронном атоме. У $s - p - d - f$ - электронов разное угловое распределение, они движутся неодинаково в поле других электронов, поэтому по-разному взаимодействуют с ними, и энергия в этих состояниях различная, даже при одном и том же n . На то есть две причины:

1. Поляризация остова (нарушение его центральной симметрии, форма электронного облака) электронами с разными l не одинакова.

2. Проникновение электронов в остов не одинаково.

Уровень энергии с данным n (слой) в многоэлектронном атоме расщепляется на подуровни. Расщепление бывает очень значительным. Для атома $Na(Z = 11)$ $E(3p) - E(3s) = 2.10$ эв, для атома $Mg(Z = 12)$ уже 2.7 эв, а для атома $Cl(Z = 17)$ около 10 эв.

В данном квантовом состоянии наиболее низколежащими уровнями обладают наиболее проникающие орбитали, т.е. s -орбиталь лежит ниже всех, затем следуют $p - d - f$ - орбитали. В связи с зависимостью энергии от n и l привычный порядок

энергетических уровней изменяется (например, 4s-уровень лежит ниже, чем 3d). На основании изучения спектров атомов установлена такая последовательность атомных орбиталей по энергии для многоэлектронных атомов:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < \dots$$

Уровни проникающих орбиталей с более высокими n лежат ниже, чем у непроникающих с более низкими n .

Для запоминания последовательности АО удобно пользоваться правилом Клечковского: АО располагаются в последовательности возрастания суммы квантовых чисел $n+l$, причем в группе уровней с данным значением $n+l$ первыми следуют уровни с меньшими значениями квантового числа n . Энергия электрона в многоэлектронном атоме E_i , согласно Слейтеру, вычисляется по формуле, аналогичной формуле для водородоподобного атома, но с заменой Z на Z_{eff} , а главного квантового числа n на n_{eff} , учитывающего, что в многоэлектронном атоме E_i зависит от n и от l :

$$E_i = \frac{Z_{eff}^2}{2n_{eff}^2}. \quad (267)$$

Эта энергия приведена в атомных единицах. Имеется следующее соответствие между n и n_{eff} :

n	1	2	3	4	5	6
n_{eff}	1	2	3	3.7	4.0	4.2

Энергия атома E , т.е. энергия, необходимая для полного отрыва от него электронов, определяется суммированием энергий всех электронов

$$E = \sum_i E_i \quad (268)$$

Изменение энергии в процессе отрыва электрона от атома, иона или молекулы в основном состоянии при нулевой температуре

$$A \rightarrow A^+ + e \quad (269)$$

называется энергией ионизации. Наиболее точно энергия ионизации атомов определяется из атомных спектров по пределу схождения. Энергия кванта, вызывающего

ионизацию, т.е. энергия ионизации связана с частотой предела схождения $h\nu_{limit}$ соотношением:

$$I = h\nu_{limit}. \quad (270)$$

Энергию ионизации I можно определить также методом электронного удара по величине потенциала V ускоряющего поля, вызывающего ионизацию: $I = eV$, и энергия выражается в электрон-вольтах.

4.6 Атомная структура в приближении центрального поля

В случае атома электростатический потенциал ядра имеет простую центральную форму. Положим, что ядро располагается в начале сферической системы координат (r, θ, ϕ) . Введем безразмерные переменные. Атомная единица длины - это радиус Бора $\frac{\hbar^2}{me^2}$ и единица энергии $\frac{me^4}{\hbar^2}$. Прямое использование метода конечных разностей для (261)-(262) дает плохую точность. Другой численный подход состоит в аналитическом отделении угловых переменных (θ, ϕ) с последующим применением метода конечных разностей по координате r . В этом случае уравнения Хартри-Фока приводятся к связанной цепочке одномерных дифференциальных уравнений для радиальной переменной. Центральный потенциал ядра имеет основной эффект на внутренние состояния электронов. Теперь потенциал сильно зависит от радиуса и имеет слабую зависимость от угловых переменных (θ, ϕ) . Каждое решение уравнений Хартри-Фока может быть записано как:

$$\psi = R_{nl}(r)P_l^m(\theta)e^{m\phi} = R_{nl}Y_l^{(m)}(\theta, \phi), \quad (271)$$

где P_l^m есть присоединенная функция Лежандра. Если обменным потенциалом можно пренебречь, тогда радиальная волновая функция удовлетворяет обыкновенному дифференциальному уравнению :

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(rR_{nl}) - \left\{ 2\tilde{U}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - 2\epsilon_{nl} \right\} R_{nl} = 0. \quad (272)$$

4.7 Определение самосогласованного решения уравнений Хартри-Фока

Все решения уравнения Шредингера с центральным потенциалом имеют форму (271). Требуется найти потенциалы самосогласованного поля и обменные потенциалы, определяемые волновыми функциями центрального поля. Уравнения для обменных потенциалов

$$\Delta U_{ij} = 4\pi\psi_j^*\psi_i \quad (273)$$

и в приближении центрального поля примут вид

$$\left\{\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\Delta_{\theta,\phi}\right\}rU_{nl,n'l'} = 4\pi R_{nl}R_{n'l'}Y_{l'm'}^*Y_{lm}. \quad (274)$$

Возникающие произведения могут быть упрощены при использовании теоремы суммирования для сферических функций :

$$P_l(\cos \gamma) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta', \phi')Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (275)$$

где $\cos \gamma = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi - \phi')$

Таким образом, обменные потенциалы электронов, которые составляют заполненные “ nl -под-оболочки”, не зависят от азимутального угла ϕ . Обменные потенциалы электронных состояний, составляющих заполненные под-оболочки могут быть выражены через функции Лежандра:

$$U_{nl,n'l'} = \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} \hat{U}_{nl,n'l',k}(r)P_k. \quad (276)$$

Для конфигураций с заполненными под-оболочками система уравнений Хартри-Фока приводится к виду

$$\left\{\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r - \frac{k(k+1)}{r^2}\right\}U_{nl,n'l',k}(r) = (2k+1)R_{nl}(r)R_{n'l'}(r) \quad (277)$$

для всех nl , $n'l'$ и k , $0 \leq k \leq l+l'$. Соответственно, для каждой nl -под-оболочки

существует m уравнений Хартри-Фока для m волновых функций:

$$\left\{ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2 \left[\frac{Z}{r^2} - \sum_{n'l'} 2(2l' + 1) \hat{U}_{n'l', n'l', 0} \right] + 2\epsilon_{nl} \right\} R_{nl} = \quad (278)$$

$$= 2 \sum_{n'l'} \sum_{k=0}^{l+l'} \beta_{l'l'k} \hat{U}_{nl, n'l', k}(r) R_{n'l'}(r),$$

где ϵ_n - собственное значение энергии,

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r & \text{ радиальная кинетическая энергия,} \\ \frac{l(l+1)}{r^2} & \text{ орбитальная кинетическая энергия,} \\ \frac{Z}{r} & \text{ ядерный потенциал,} \\ 2(2l' + 1) \hat{U}_{n'l', n'l', 0} & \text{ потенциал электронов в } nl\text{- под-оболочке,} \\ \beta_{l'l'k} \hat{U}_{nl, n'l', k}(r) & \text{ эффективный обменный потенциал,} \end{aligned}$$

$$\text{и } P_l P_k = \sum_{l'} \beta_{l'l'k} P_{l'}.$$

4.8 Последовательное определение потенциалов и волновых функций

Система редуцируется к системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Все электроны, заполняющие nl -под-оболочку, могут быть описаны радиальной волновой функцией R_i , где индекс i относится к nl -под-оболочке. Теперь можно применить конечно-разностный метод по дискретной радиальной координате r_p , $1 \leq p \leq P$. Система уравнений может быть записана в матричной форме:

$$(H_i + 2\epsilon_i) R_i = \sum_j h_{ij} R_j, \quad 1 \leq i \leq m \quad (279)$$

$$L_k \hat{U}_{ijk} = R_i R_j, \quad \forall i, j, k,$$

где m - полное число nl -под-оболочек в атоме. Дифференциальная форма операторов следующая:

$$H_i = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2 \left\{ \frac{Z}{r} - \sum_{j=1}^m 2(2l' + 1) \hat{U}_{jj0} \right\}, \quad (280)$$

$$L_k = \left\{ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{k(k+1)}{r^2} \right\} \frac{1}{2k+1}, \quad (281)$$

$$h_{ij} = \sum_{k=0}^{l+l'} \beta_{l'k} \hat{U}_{ijk}. \quad (282)$$

Дифференциальные операторы H_i и L_k имеют форму трехдиагональных матриц и h_{ij} есть диагональная матрица на сетке r_p . Задача является нелинейной из-за того, что $H_i = H_i(U_{jj})$ нелинейно зависит от потенциалов.

Теперь необходимо найти радиальную волновую функцию R_i , которая удовлетворяет следующим граничным условиям:

$$|R_i(0)| < \infty; \quad R_i(r) \rightarrow 0, r \rightarrow \infty \quad (283)$$

и условию нормировки

$$\int_0^\infty R_i^2 r^2 dr = 1. \quad (284)$$

Граничные условия для потенциала:

$$U_{ij}(r) \rightarrow 0 \text{ при } r \rightarrow \infty \quad (285)$$

$$\frac{dU_{ij}}{dr} = 0 \text{ при } r = 0. \quad (286)$$

Эти граничные условия определяют собственные значения для неоднородных уравнений. Основная сложность решения этой системы уравнений состоит в нелинейной зависимости гамильтониана от потенциалов. Для нахождения самосогласованного решения необходимо использовать итерационный метод. Система состоит из m уравнений для радиальных волновых функций и большого числа уравнений для радиальных компонент потенциалов и обменных потенциалов. Полное число пар оболочек составляет $\frac{1}{2}m(m-1)$ и для каждой пары число компонент потенциала имеет степень $k = |l - l'|$.

Итерационный процесс

- На шаге s радиальные функции $R_i^{(s)}$ и соответствующие собственные значения $\epsilon_i^{(s)}$ известны
- Потенциалы и обменные потенциалы находятся из уравнений:

$$L_k \hat{U}_{ijk}^{(s)} = R_i^{(s)} R_j^{(s)} \quad (287)$$

методом прогонки.

- Гамильтонианы и операторы обменных потенциалов строятся по потенциалам:

$$H_i^{(s)} = H_i(\hat{U}_{ij0}^{(s)}), h_{ij}^{(s)} = h_{ij}(\hat{U}_{ijk}^{(s)}) \quad (288)$$

- Новые радиальные волновые функции находятся из уравнения Шредингера:

$$\left\{ H_i^{(s)} + 2\epsilon_i^{(s+1)} \right\} R_i^{(s+1)} = \sum_j h_{ij}^{(s)} R_j^{(s)} \quad (289)$$

и условий нормировки:

$$\sum_p (R_{ip}^{(s+1)})^2 r_p^2 \Delta r_p = 1. \quad (290)$$

Условия нормировки определяют собственные значения $\epsilon_i^{(s+1)}$ для неоднородных уравнений (289). На каждом шаге s сначала решаются трехдиагональные уравнения. Собственные значения находятся снова с учетом условия нормировки. Процедура повторяется пока совместное решение не будет найдено. Другой подход использует разложение решения по радиальным базисным функциям.

5 Расчет электронной структуры молекул

Молекулой химики называют наименьшую частицу данного вещества, обладающую его основными химическими свойствами и способную к самостоятельному существованию. Можно дать более широкое определение, охватывающее помимо обычных молекул также молекулярные ионы (H_2^+ , LiH^+ , $C_7H_7^+$ и др.) и радикалы (OH , CH_3 и др.): молекула - физически устойчивая система из определенного числа ядер и электронов.

Говоря о физической устойчивости молекулы АВ, понимают под этим то, что объединение атомов А и В в молекулу сопровождается понижением энергии системы: энергия молекулы ниже суммарной энергии невзаимодействующих атомов.

5.1 Потенциальная поверхность.

Энергия молекулы связана с тремя видами движения: электронного (движение электронов в поле ядер), колебательного (колебания ядер около положения равновесия), вращательного (вращение молекулы вокруг оси, проходящей через центр масс). Эти три вида движения связаны, т.е. влияют друг на друга, но в приближении Борна-Оппенгеймера можно пренебречь их взаимным влиянием, и тогда энергия молекулы может быть представлена как сумма электронной, колебательной и вращательной энергии:

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot}, \quad (291)$$

при этом $E_e \gg E_{osc} \gg E_{rot}$. Остановимся на электронной энергии. Так как масса электронов в тысячи раз меньше массы ядер, скорость движения ядер очень мала по сравнению со скоростью электронов. Поэтому движение электронов в молекуле можно рассматривать считая, что в каждый момент ядра неподвижны. Данному фиксированному расположению ядер будет отвечать определенное значение электронной энергии. Она включает кинетическую энергию движения электронов, энергию взаимодействия электронов друг с другом и энергию притяжения электронов к ядрам. Если положение ядер изменится, то изменится и поле, в котором движутся электроны и в этом смысле электронная энергия будет функцией межъядерного

расстояния. Обозначим ее как $U(R)$. Если удалить атомы А и В на бесконечное расстояние, то электронная энергия системы будет равна сумме электронных энергий невзаимодействующих атомов в основном состоянии:

$$U_e(\infty) = E_A + E_B. \quad (292)$$

При сближении ядер электронная энергия системы понижается и проходит через минимум при $R = R_e$, $U_e(R_e) = E_e$, где E_e - определенная энергия основного электронного уровня молекулы. Межъядерное расстояние R_e , отвечающее минимуму кривой, называется равновесным.

Сила, действующая между атомами, связана с потенциальной энергией соотношением

$$f(R) = -\frac{dU_e}{dR}. \quad (293)$$

На участке $R > R_e$ преобладают силы притяжения, а на участке $R < R_e$ - силы отталкивания. Кривая $U_e(R)$ называется потенциальной кривой, а роль потенциальной энергии играет

$$U(R) = U_e(R) - E_e. \quad (294)$$

Разность электронной энергии невзаимодействующих атомов (292) и E_e представляет собой энергию диссоциации молекулы:

$$D_e = U_e(\infty) - U_e(R_e). \quad (295)$$

Необходим учет колебания ядер и вычисление поправки в энергию диссоциации. В возбужденном состоянии молекула обладает иным межъядерным расстоянием. Итак, образование молекулы из атомов сопровождается понижением энергии на величину, равную D_0 . Соответствующая энергия при этом выделяется или в виде тепла или в виде излучения. Обозначение D_0^0 означает, что молекула в основном состоянии (верхний индекс) и при нулевой температуре (нижний индекс). Обычно принято в литературе приводить величину, умноженную на число Авогадро, т.е. относить энергию к одному молю вещества и выражать в джоулях. Для молекулы водорода $D_0(H_2) = 432,0670$ кДж/моль. При строгом расположении ядер молекула должна быть жесткой системой в равновесной конфигурации. Для двухатомных

молекул единственный параметр - это межъядерное расстояние. Межъядерное расстояние для разных молекул находится в пределах 0.75-3.5 ангстрем. Обычно в ряду сходных молекул межъядерное расстояние тем короче, чем прочнее связь. Рассмотренные молекулярные параметры: D_0 , R_e и симметрия молекулы определяют термодинамические свойства газообразных веществ и их реакционную способность.

5.2 Стационарное уравнение Шредингера для молекулы.

Пусть в молекуле имеется N ядер и N_e электронов. Обозначим через $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ координаты ядер и через $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}$ - координаты электронов. Будем также использовать следующие обозначения:

$R_{IJ} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$ - расстояние между I-ым и J - ым ядром,

$R_{Ii} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|$ - расстояние между I-ым ядром и i-ым электроном,

$R_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ - расстояние между i-ым и j-ым электроном.

Волновая функция зависит от координат электронов и координат ядер:

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N). \quad (296)$$

Эта волновая функция удовлетворяет стационарному уравнению Шредингера

$$H\Psi = E\Psi, \quad (297)$$

в котором оператор Гамильтона записывается в виде:

$$\begin{aligned} H &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ &+ \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \sum_j \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} + \sum_I \sum_J \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \end{aligned} \quad (298)$$

В приближении Борна-Оппенгеймера пренебрегается кинетической энергией ядер при расчете электронных состояний молекулы. Вследствии того, что масса ядер в тысячи раз превышает массу электрона, при расчете электронной структуры можно пренебречь медленным движением ядер. Будем считать, что в стационарных

электронных уравнениях положения ядер фиксированы и поэтому являются параметрами в уравнениях. Электронная структура получается для каждой молекулы решением стационарного уравнения:

$$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi, \quad (299)$$

а электронный гамильтониан в атомных единицах примет вид:

$$H_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \sum_j \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} + \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (300)$$

Прямое решение этого уравнения Шредингера слишком сложно. Поэтому предполагают более простую форму решения. Вычисление молекулярной электронной структуры состоит в выборе аппроксимации волновой функции. Предложено множество аппроксимационных форм. Простейшие из них приводят - к более простому решению уравнения Шредингера, а более сложные аппроксимации к более сложному решению, но более близкому приближению к реальному решению.

Здесь мы будем использовать приближение Хартри-Фока.

5.3 Уравнения Хартри-Фока для расчета электронной структуры молекулы.

В приближении Хартри-Фока многоэлектронная волновая функция ищется в виде детерминанта Слейтера, составленного из одночастичных волновых функций:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (301)$$

Принимая во внимание форму решения (301), уравнения Хартри-Фока могут быть переписаны в виде:

$$\begin{aligned} & \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \psi_i(\mathbf{r}_i) - \\ & - \frac{\Delta_i}{2} \psi_i(\mathbf{r}_i) - \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} \psi_i(\mathbf{r}_i) + \\ & + \sum_{j=1}^N \left(\int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) - \sum_{j=1}^N \left(\int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \psi_j(\mathbf{r}_i) = \\ & = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i). \end{aligned} \quad (302)$$

Эта система N уравнений для N одноэлектронных состояний называется системой уравнений Хартри-Фока. Вторая сумма определяет обменный потенциал, который возникает из-за того, что электрон не взаимодействует сам с собой. Члены в первой сумме выражают полный электростатический потенциал системы электронов. Волновая функция выбирается как произведение одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i). \quad (303)$$

Эти одноэлектронные волновые функции также называются молекулярными орбиталями. Аппроксимация молекулярными орбиталями эквивалентна предположению о том, что электроны ведут себя независимо друг от друга. Вероятность обнаружить электрон на орбитали i в данной точке r_i не зависит от того, где находятся остальные электроны:

$$P(e_i, r_i) = \psi_i^2(r_i) \int \{ \prod_{j \neq i} \psi_j^2(r_j) \} dr = \psi_i^2(r_i). \quad (304)$$

В результате, вероятность обнаружить любой электрон в данной точке пространства просто есть сумма вероятностей обнаружить один электрон на каждой из орбиталей. Орбитальная аппроксимация также эквивалентна предположению о том, что электронный гамильтониан может быть представлен как сумма одноэлектронных гамильтонианов:

$$\hat{H}_e \simeq \sum_{i=1}^N h_e^i. \quad (305)$$

Для сравнения полный правильный электронный гамильтониан дается выражением (300). Как видно, первый и второй члены, которые соответствуют кинетической

энергии индивидуальных электронов и взаимодействию каждого электрона с ядром соответственно, есть действительно сумма по всем электронам. Последний член есть константа, которая добавлена отдельно к сумме одноэлектронных членов. Третий член, который соответствует отталкиванию между электронами, не может быть точно разделен на одноэлектронные члены. Накладывая условие разделимости, аппроксимация молекулярных орбиталей неизбежно приводит к неправильному взаимодействию электронов между собой.

5.4 Энергия детерминанта Слейтера

Для вычисления энергии волновой функции в виде детерминанта Слейтера мы должны просто подставить выражение для волновой функции в выражение для энергии (для нормированных функций)

$$E = \int \Psi \hat{H}_e \Psi dx. \quad (306)$$

Для энергии нормированных молекулярных орбиталей получим:

$$\begin{aligned} & \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} - \\ & - \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \frac{\Delta_i}{2} \psi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i - \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} \psi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i + \\ & + \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \sum_{j=1}^N \left(\int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_j(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i - \\ & \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \sum_{j=1}^N \left(\int \psi_j^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_i(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \right) \psi_j(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i = \\ & = \epsilon_i. \end{aligned} \quad (307)$$

Оператор Гамильтона дается выражением:

$$H_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_j \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \sum_j \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} + \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (308)$$

Прежде всего полезно заметить, что гамильтониан есть сумма трех слагаемых.

I. $\sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$. Этот первый член не зависит от любых электронных координат.

II. $\sum_{i=1}^n \hat{h}_i$ Это есть сумма одноэлектронных операторов $\hat{h}$, так называемых потому, что каждый зависит от координат одного электрона и дается выражением

$$\hat{h}_i = -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_I^N -\frac{Z_I}{r_{iI}}.$$

III. $\sum_i^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \frac{1}{r_{ij}}$. Это есть сумма $\frac{N_e(N_e-1)}{2}$ парных вкладов, каждый из которых зависит от координат двух электронов. Гамильтониан, таким образом, может быть переписан как сумма ноль-, одно- и дву-электронных членов:

$$H_e = \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^n \hat{h}_i + \sum_i^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (309)$$

Подстановка этого выражения в выражение для энергии приводит к следующему:

$$E = \int \Psi \left\{ \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \right\} \Psi dx + \int \Psi \left\{ \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \right\} \Psi dx + \int \Psi \left\{ \sum_i^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \Psi dx. \quad (310)$$

Первый член в этой сумме есть интеграл от константы, так как энергия парного отталкивания ядер не зависит от электронных координат. Поэтому просто получаем:

$$V_{NN} = \int \Psi \left\{ \sum_I \sum_J \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \right\} \Psi dx = \sum_I^N \sum_J^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}. \quad (311)$$

V_{NN} есть потенциальная энергия кулоновского отталкивания ядер. Два следующих члена - оба интегралы от сумм, которые могут быть переписаны как суммы интегралов, приводя к следующему выражению для энергии:

$$E = V_{NN} + \sum_{i=1}^{Ne} \left\{ \int \Psi \hat{h}_i \Psi dx \right\} + \sum_i^{Ne} \sum_{j>i}^{Ne} \left\{ \int \Psi \frac{1}{r_{ij}} \Psi dx \right\}. \quad (312)$$

Каждый одноэлектронный оператор $\hat{h}$ действует только на очень малую часть волновой функции, что приводит к значительному упрощению. Этот член также очень просто понять - это сумма одноэлектронных энергий h_{ii} каждой орбитали:

$$\sum_{i=1}^{Ne} \left\{ \int \Psi \hat{h}_i \Psi dx \right\} = \sum_{i=1}^{Ne} \left\{ \int \chi_i \hat{h} \chi_i dr d\omega \right\} = \sum_{i=1}^{Ne} h_{ii}. \quad (313)$$

Заметим, что одноэлектронный оператор h включает часть, соответствующую кинетической энергии электрона, и другой - потенциальной энергии, создаваемой кулоновским притяжением электрона к ядру. Поэтому одноэлектронная энергия орбитали есть сумма кинетической и потенциальной части:

$$h_{ii} = \int \chi_i \frac{-\nabla_i^2}{2} \chi_i dr d\omega + \int \chi_i \left(\sum_I^N \frac{-Z_I}{r_{iI}} \right) \chi_i dr d\omega = T_{e,i} + V_{N_{e,i}} \quad (314)$$

и

$$\sum_{i=1}^{N_e} h_{ii} = \sum_{i=1}^{N_e} T_{e,i} + V_{N_{e,i}} = T_e + V_{N_e}. \quad (315)$$

T_e есть электронная кинетическая энергия, а V_{N_e} есть потенциальная энергия притяжения электрона ядром.

Второй набор интегралов, двухэлектронные члены, более сложные, потому, что их больше и из-за антисимметризации волновой функции. Для того, чтобы понять, что они оба означают надо переписать их в терминах пространственных орбиталей и координат (термин спин не очень важен здесь), и переставить их. Беря сначала первый член, получим:

$$\int \int \psi_i^2(r_i) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^2(r_j) dr_i dr_j. \quad (316)$$

Теперь, $\psi^2(r)$ есть вероятность обнаружить электрон в данной точке пространства. Так что этот первый член есть просто энергия кулоновского взаимодействия между электроном на орбитали i и электроном на орбитали j . По этой причине этот интеграл называют “кулоновским” интегралом и кратко обозначают как J_{ij} . Так как величина $\frac{1}{r}$ всегда положительна и $\psi^2(r)$ тоже, этот член вносит положительную энергию, т.е. дестабилизацию - это то, что можно ожидать от кулоновского отталкивания между электронами.

Другие интегралы имеют вид:

$$- \int \int \psi_i(r_i) \psi_j(r_j) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(r_j) \psi_j(r_i) dr_i dr_j. \quad (317)$$

Этот интеграл называется **обменным интегралом** и обозначается как K_{ij} . В отличие от кулоновского интеграла, здесь нет классической интерпретации. Название

“обменный интеграл” происходит из-за того, что два электрона обмениваются их положениями слева и справа как интегранты. Причина кроется в принципе Паули.

Вспомним, что плотность вероятности обнаружить два электрона очень отличается в антисимметризованном детерминанте Слейтера от простого произведения Хартри. Полная плотность не есть просто сумма плотностей, ассоциированных с каждой молекулярной орбиталью. Выражение для энергии отталкивания между электронами, даваемая кулоновским интегралом предполагает, что полная плотность есть сумма плотностей - это пренебрежение всеми эффектами антисимметризации плотности.

Обменный интеграл подправляет кулоновские интегралы, учитывая антисимметрию волновых функций. Мы видели, что электроны (особенно с одинаковым спином) стремятся избежать друг друга в форме решения в виде детерминанта Слейтера, чего нет в модели произведений Хартри, так, что кулоновские интегралы должны преувеличивать кулоновское отталкивание электронов. Обменные интегралы отрицательны и компенсируют эту силу и имеют величину обычно порядка 25 % величины кулоновских интегралов.

Вклад потенциальной энергии электрон-электронного кулоновского отталкивания V_{ee} в полную энергию представляет разность двух членов:

$$V_{ee} = J_{ee} - K_{ee} = \sum_i^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (318)$$

Для общего случая с матричными элементами, выраженными как спин-орбитали, мы получаем следующее выражение:

$$E = V_{NN} + \sum_i^{N_e} h_{ii} + \sum_i^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (319)$$

Слегка другое выражение, которое часто встречается в книгах, получается, если рассматриваются матричные элементы для системы с заполненными оболочками (где все занятые орбитали имеют два электрона на них):

$$E = V_{NN} + 2 \sum_i^{N_{orb}} h_{ii} + \sum_i^{N_{orb}} \sum_{j>i}^{N_{orb}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (320)$$

или

$$E = V_{NN} + T_e + V_{Ne} + V_{ee}. \quad (321)$$

Это выражение, вычисленное для волновой функции Хартри-Фока, называется полной энергией V_{tot} (т.е. для Слейтеровского детерминанта, полученного минимизацией энергии по отношению ко всем коэффициентам c_{ij}). В некоторых книгах можно найти, что E не включает V_{NN} , так, что полная энергия дается как $E + V_{NN}$.

Пример

Для того, чтобы почувствовать как все включенные члены изменяются при формировании молекулы, рассмотрим связи в молекуле воды [45].

	О	Н	О+2Н	H_2O	Разница
T_e	195,695	1,339	198,373	198,630	275
V_{Ne}	-466,698	-2,647	-471,991	-519,965	-47,973
V_{ee}	74,671	0	74,671	98,646	23,976
V_{NN}	0	0	0	23,105	23,105
V_{tot}	-196,332	-1,308	-198,948	-199,583	-635

Сделаем замечание о единицах. Мы используем атомные единицы. Атомная единица энергии равна $4.35 \cdot 10^{-18} J$ и очень мала, эквивалентна $2625 kJ/mol$. Значения в таблице выражены в kJ/mol . Заметим также, что нулевая энергия - это состояние, в котором все ядра и электроны бесконечно удалены друг от друга и находятся в покое.

Полезно подумать о происхождении химических связей в терминах четырех вкладов, показанных здесь. Член V_{Ne} - аккумулярование электронной плотности между ядрами. Он понижает общую потенциальную энергию (самые низкие по энергии значения). Как видно, V_{Ne} не падает так сильно при формировании связи, но T_e и V_{ee} увеличиваются (электроны удерживаются в меньшем пространстве) и V_{NN} ведет себя также. Общий эффект получается сбалансированным. Действительно, даже в ситуации антисвязи V_{Ne} будет уменьшаться, но не достаточно, чтобы компенсировать возрастание других членов.

Заметим, что разница по экспериментальным данным по энергии есть $-930 kJ/mol$. Разница между этим значением и вычисленным по методу Хартри-

Фока обусловлена приближениями в этой теории.

5.5 Вариационный метод решения уравнений Хартри-Фока для молекул

Наиболее распространенный подход к решению многоэлектронного уравнения Шредингера состоит в выборе аппроксимации молекулярных орбиталей. Волновая функция выбирается как произведение одноэлектронных волновых функций:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i). \quad (322)$$

Эти одноэлектронные волновые функции также называются орбиталями, которые в случае молекул, приближенно разлагаются по базисному набору атомных функций:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N_{basis}} c_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}). \quad (323)$$

Или при более подробной записи используем атомные орбитали в виде базисных функций для молекулярных орбиталей.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_I^N \sum_{n_{ao}=1}^{N_{ao}} c_{i,I,n_{ao}} \Phi_{i,I,n_{ao}}(\mathbf{r}). \quad (324)$$

Например, первая базисная функция для i -го электрона около I -го ядра будет иметь вид

$$\Phi_{i,I,n_{ao}}(\mathbf{r}) = \exp(-R_{Ii}). \quad (325)$$

Важным вопросом в выборе молекулярных орбиталей является симметрия геометрии молекулы. Как можно определить форму молекулярных орбиталей? Вообще говоря, необходимо решить уравнение Шредингера. Однако, часто можно предсказать качественную форму орбиталей без вычислений. Здесь мы покажем, как возникают орбитали в этом подходе из линейной комбинации атомных орбиталей. Это сводится к вопросу о молекулярной симметрии. Действительно, если взять достаточно функций Φ атомных орбиталей, то любая функция может быть записана как их линейная комбинация. На практике часто обнаруживается, что качественная форма молекулярных орбиталей может быть воспроизведена из очень малого числа атомных орбиталей. Если просто взять занятую валентность и основные

орбитали выбранных атомов, то обычно этого достаточно для понимания формы молекулярных орбиталей.

Есть три качественных правила для предсказания как атомные орбитали смешиваются, давая молекулярные орбитали:

1. Орбитали с близкими энергиями наиболее взаимодействуют между собой.
2. Чем более орбитали перекрываются, тем более они смешиваются.
3. Молекулярные орбитали должны принадлежать к одному из неприводимых представлений молекулярной точечной группы.

Третье правило есть некоторое следствие из второго. Приведем пример молекулы воды.

Пример. Молекулярные орбитали воды

Проанализируем основные и валентные атомные орбитали атомов О и Н. Они показаны на рис. 9. Заметим, что следуя обычному соглашению, ось симметрии молекулы выбирается как ось z , и плоскость молекулы выбирается как плоскость yz .

Индивидуальные Н $1s$ орбитали не принадлежат ни к какой молекулярной точечной группе. Для того, чтобы принадлежать к одному из неприводимых представлений, объект или функция должен быть либо симметричен либо антисимметричен по отношению ко всем операциям симметрии точечной группы.

Можно сказать, что МО молекулы не получается прямо из атомных орбиталей, а из линейных комбинаций АО, удовлетворяющим условиям симметрии. Они показаны на рис. 10 для молекулы воды и классифицированы по неприводимым представлениям, к которым они принадлежат.

Имена групп неприводимых представлений для атомов: $s, p, d, f, \dots$; и для двухатомных (или, по другому, линейных) молекул: $\sigma, \pi, \delta, \dots$. Узнать больше о точечных группах, неприводимых представлениях, метках симметрии и других аспектах молекулярной симметрии можно в учебниках по квантовой химии. На рис. 11 представлена грубая диаграмма, показывающая как осуществляется смесь.

Заметим, что О $1s$ орбиталь не смешивается с остальными. Это происходит по-

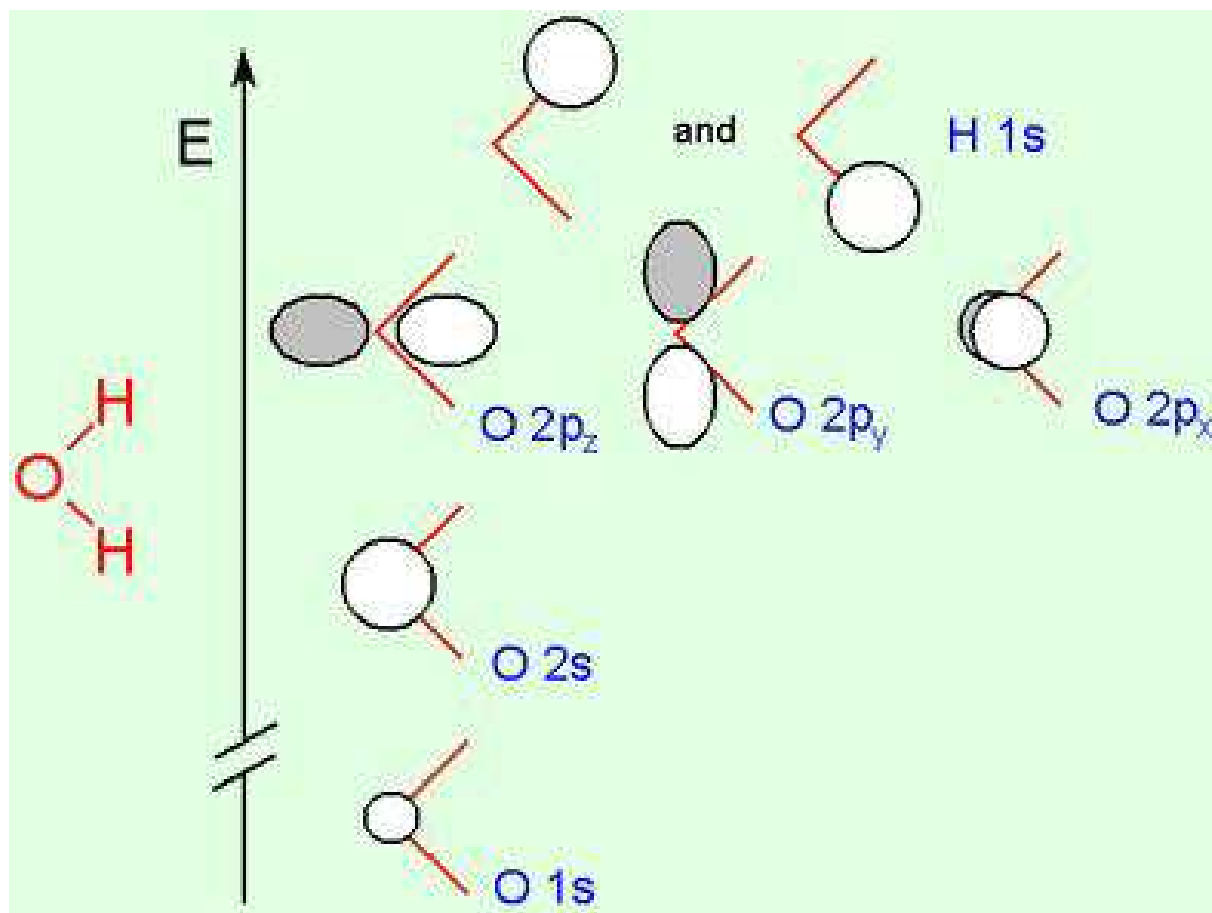


Рис. 9: Основные и валентные орбитали молекулы воды [45].

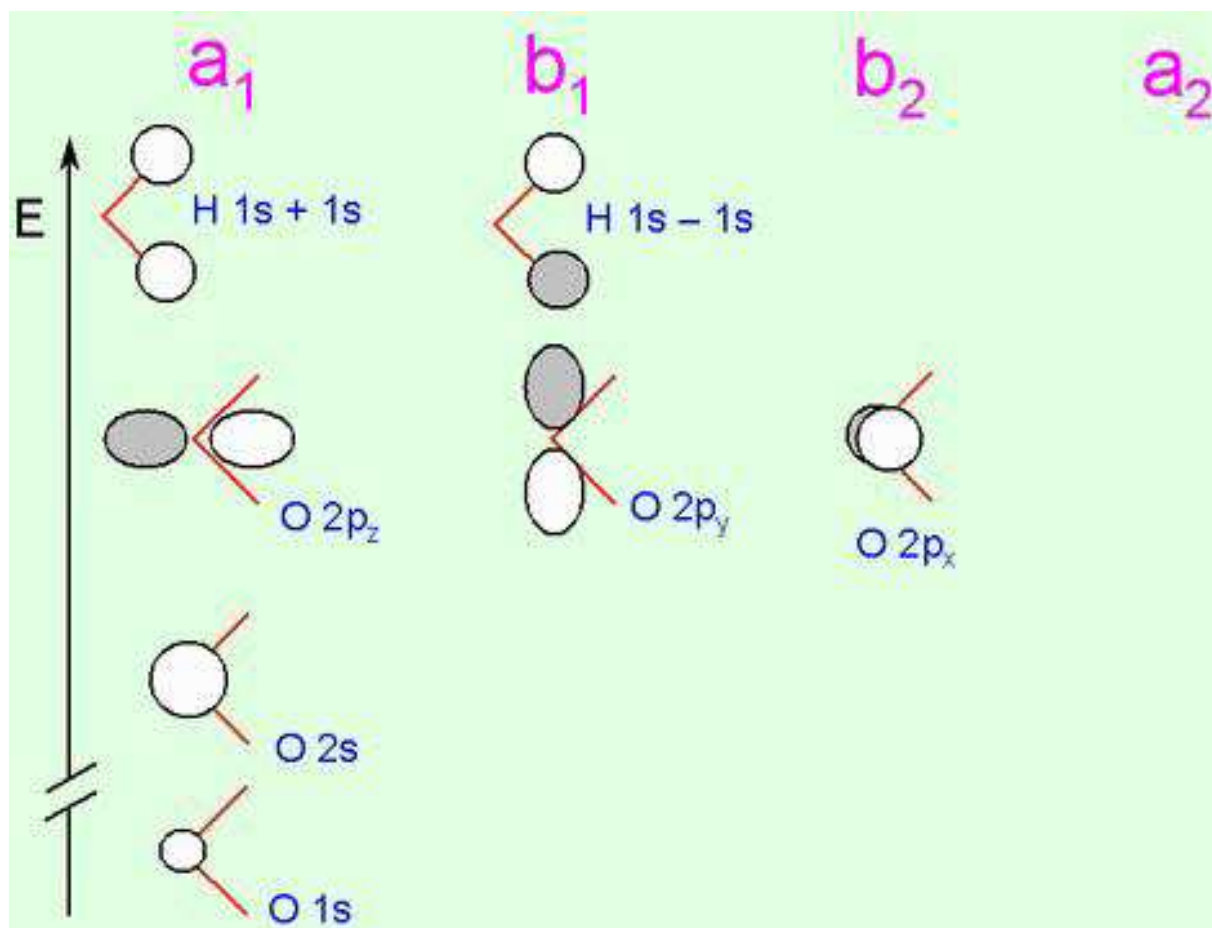


Рис. 10: Симметрично адаптированные линейные комбинации атомных орбиталей [45].

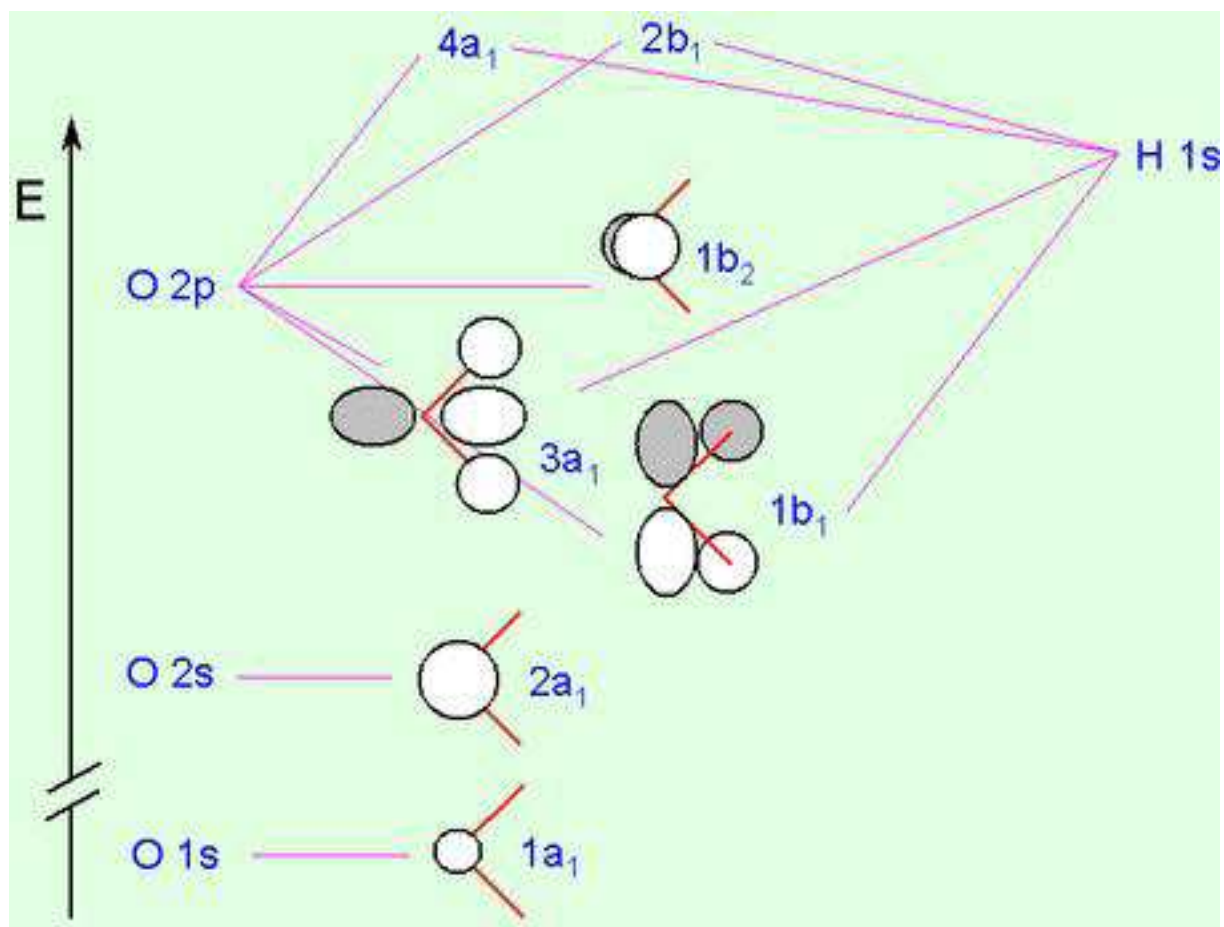


Рис. 11: Диаграмма, показывающая как осуществляется смесь орбиталей [45].

тому, что орбиталь имеет намного более низкий уровень по энергии, чем остальные. Заметим также, что $O2p_x$ орбиталь не смешивается с другими. Это единственная АО, принадлежащая к неприводимому представлению b_2 .

Точная форма молекулярных орбиталей для любой данной молекулы не может быть предсказана просто из качественных правил данных выше, т.к. обычно очень много симметрично адаптированных АО принадлежат к каждой группе неприводимых представлений и необходимо вводить сотни коэффициентов c_{ij} . Они могут быть найдены с помощью решения уравнения Шредингера.

Так как вода имеет десять электронов, эти пять низших орбиталей дважды заняты, давая электронную конфигурацию, которая может быть записана символически в одной из форм:

$$\Psi\{H_2O\} = \begin{cases} \psi_{1a_1}(r_1)\psi_{1a_1}(r_2)\psi_{2a_1}(r_3)\psi_{2a_1}(r_4)\dots\psi_{1b_2}(r_{10}) \\ \psi_{1a_1}^2\psi_{2a_1}^2\psi_{1b_2}^2\psi_{3a_1}^2\psi_{1b_1}^2 \\ 1a_1^22a_1^21b_1^23a_1^21b_2^2 \end{cases} \quad (326)$$

Построить молекулярные орбитали больших молекул в той же качественной манере, какую мы сейчас использовали непосредственно из атомных орбиталей трудно из-за слишком большого количества орбиталей. На практике орбитали генерируются путем решения уравнения Шредингера. Если мы интересуемся качественным пониманием того, как возникают молекулярные орбитали, то иногда полезно разбить процесс смешивания АО для формирования МО на несколько шагов. Например, можно предсказать форму орбиталей фрагментов А и В молекулы АВ и затем сконцентрироваться на том, как эти фрагментарные молекулярные орбитали смешиваются для формирования окончательных МО. Правила этой процедуры смешивания между фрагментарными молекулярными орбиталями такие же, как для смешивания АО.

Как и при изучении многоэлектронных атомов, мы записываем приближенную форму для молекулярной волновой функции в виде детерминанта Слейтера, т.е. в антисимметричной форме произведений спин-орбиталей:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e},) = A\{\prod_{i=1}^{N_e}\chi_i(x_i)\}, \quad (327)$$

где

$$\chi_i(x_i) = \psi_i(r_i)\alpha \quad (328)$$

и

$$\psi_i(r_i) = \sum_j^{N_{basis}} c_{ij} \Phi_{ij}(r_i). \quad (329)$$

Теперь мы хотим определить значения коэффициентов c_{ij} . Для того, чтобы это сделать, мы должны решить электронное уравнение Шредингера:

$$\hat{H}_e \Psi(x) = E_e \Psi(x). \quad (330)$$

В действительности, так как мы решили использовать приближенную волновую функцию, то нет точного решения этого уравнения (нет значений c_{ij} , которые будучи подставлены в уравнение делают обе части уравнения равными). Вместо этого мы ищем наилучшее приближенное решение. Как мы определяем лучшее? Ответ на этот вопрос дает вариационный принцип: лучшая волновая функция та, которая имеет наименьшую энергию.

Энергия приближенной волновой функции Ψ дается выражением:

$$E = \frac{\int \Psi(x) \hat{H}_e \Psi(x) dx}{\int \Psi \Psi dx}. \quad (331)$$

Далее мы стараемся найти коэффициенты c_{ij} , определяющие молекулярные орбитали ψ в терминах атомных орбиталей Φ , которые дают низшую энергию в написанном выражении. Это предмет вариационного метода Хартри-Фока. Мы показали как вычислить энергию детерминанта Слейтера. Вариационный метод Хартри-Фока теперь просто понять. Он просто включает оптимизацию спин-орбиталей χ (или, другими словами, коэффициентов c_{ij} , определяющих молекулярные орбитали) для получения наименьшей энергии. Это делается с использованием модифицированного вариационного метода. Дифференциальные уравнения редуцируются к набору алгебраических уравнений. Это означает, что необходимы итерации, чтобы решить уравнения Фока, которые дают коэффициенты для молекулярных орбиталей, необходимо знать форму всех занятых орбиталей, чтобы вычислить J_{ij} и K_{ij} .

На практике используется самосогласованный метод:

1. Выбираются начальные орбитали. Это делается с использованием аппроксимаций

теории молекулярных орбиталей, т.е. например теории Хюкеля.

2. Решаются уравнения Фока и получается улучшенный набор орбиталей.

3. Сравниваются эти орбитали с предыдущим набором. Если они идентичны на уровне установленного порога ошибки, то процесс останавливается.

4. Повторяется шаг 2, используя усовершенствованные орбитали в качестве входных.

Обычно для хорошего набора орбиталей требуется сделать 10-20 итераций для получения достаточной точности.

5.6 Информация, получаемая методом Хартри-Фока

1. Расчет энергии

Можно рассчитать основное свойство молекулярной системы - полную энергию и вычислить энергию связей. Теория Хартри-Фока полагается на справедливость аппроксимации молекулярных орбиталей. В действительности волновые функции более сложные, чем представленные в виде единственного детерминанта Слейтера, так что в рамках формализма вариационного принципа полная энергия по Хартри-Фоку будет неизбежно выше действительной, истинной энергии. Однако, разница обычно очень мала, порядка 1% или меньше. В абсолютных значениях энергии, вычисленные по методу HF, очень точные, что есть большое достижение для таких простых волновых функций.

Тем не менее, энергии Хартри-Фока все еще недостаточно точные в относительных значениях, т.е. когда вычисляются энергии связей, которые представляют малые числа, получаемые как разница между двумя большими числами: полной энергии молекулы и энергий атомов. По этим причинам нужны другие методы для вычисления энергии связи.

2. Орбитальные энергии

Подобно вычислению полной энергии можно вычислить набор орбитальных энергий ϵ , значения которых даются выражением:

$$\epsilon_i = h_{ii} + \sum_j^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (332)$$

Орбитальные энергии важны для конструирования приближенной диаграммы молекулярных орбиталей. Они также могут быть использованы для предсказания приближенных энергий ионизации. Посмотрим как изменится энергия при удалении одного элетрона с занятой орбитали “а”:

$$E(\Psi^a) = V_{NN} + \sum_{i \neq a}^{N_e} h_{ii} + \sum_{i \neq a}^{N_e} \sum_{j > i, i \neq a}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}), \quad (333)$$

$$E(\Psi^0) = V_{NN} + \sum_{i \neq a}^{N_e} h_{ii} + \sum_i^{N_e} \sum_{j > i}^{N_e} (J_{ij} - K_{ij}), \quad (334)$$

$$IE(M) \simeq (E(\Psi^a) - E(\Psi^0)) = -h_{aa} - \sum_j (J_{aj} - K_{aj}). \quad (335)$$

Этот результат известен как теорема Купмана и представляет собой первое приближение для молекулярной энергии ионизации. В таблице приведены примеры, иллюстрирующие уровень точности (энергии в кДж/моль)

	IE_{exp}	$-\epsilon_{HOMO}$
H_2	1490	1570
NH_3	970	1098
Benzene	890	870
Toluene	850	835

3. Молекулярные орбитали

Молекулярные орбитали найдены путем решения уравнений Хартри-Фока. Для заполненных оболочек спин-синглет с N_e электронами $N_e/2$ орбиталей с низшей энергией заняты каждая двумя электронами. Высшая занятая орбиталь (Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO) и низшая незаполненная орбиталь (Lowest Unoccupied Molecular Orbital- LOMO) полезны для понимания реакционной способности.

4. Волновая функция

Полная волновая функция записывается в форме детерминанта Слейтера:

$$\Psi = |\chi_1 \chi_2 \chi_3 \dots \chi_{N_e} > . \quad (336)$$

Волновые функции позволяют вычислить огромное количество свойств системы. Это потому, что для каждого свойства квантовой системы есть ассоциированный с ним оператор и наблюдаемая величина “свойства” есть просто собственное значение этого оператора, полученная усреднением по волновой функции (ожидаемое значение оператора):

$$P_{obs} = \langle \Psi | O(P) | \Psi \rangle \quad (337)$$

Некоторые примеры мы приведем ниже.

5. Дипольные моменты

Дипольный момент системы заряженных частиц дается разностью между полным положительным и отрицательным зарядами и расстоянием между средним расстоянием положений центра зарядов двух заряженных облаков. Это вычисляется очень просто из волновых функций:

$$\mu = \langle \Psi | -\mathbf{r}_i | \Psi \rangle + \sum_I Z_I \mathbf{R}_I. \quad (338)$$

На рис. 12 представлен дипольный момент, ассоциированный с молекулой фтористого метана. Основная причина возникновения диполя такова, что $C - F - \sigma$ связь поляризована в направлении фтора. Вычисление диполей так просто, что программы, в которых выполняются вычисления по Хартри-Фоку, предоставляют эту возможность (так же, как расчет квадруполь, октаполей, гексаполей и т.д.).

6. Атомные заряды

Атомные заряды, показанные выше на примере C и F, могут быть получены из волновых функций. Нужно взять полную электронную плотность и найти способ разделения ее на части, принадлежащие индивидуальному атому. Но теоретически не существует лучшего пути как это сделать. Одна из популярных процедур была предложена Малликеном (Mulliken, Нобелевский лауреат, 1966) и называется малликеновским популяционным анализом (Mulliken Population Analysis). Эта процедура часто определяет полезный тренд, но также часто дает неправильные результаты.

7. Электростатический потенциал

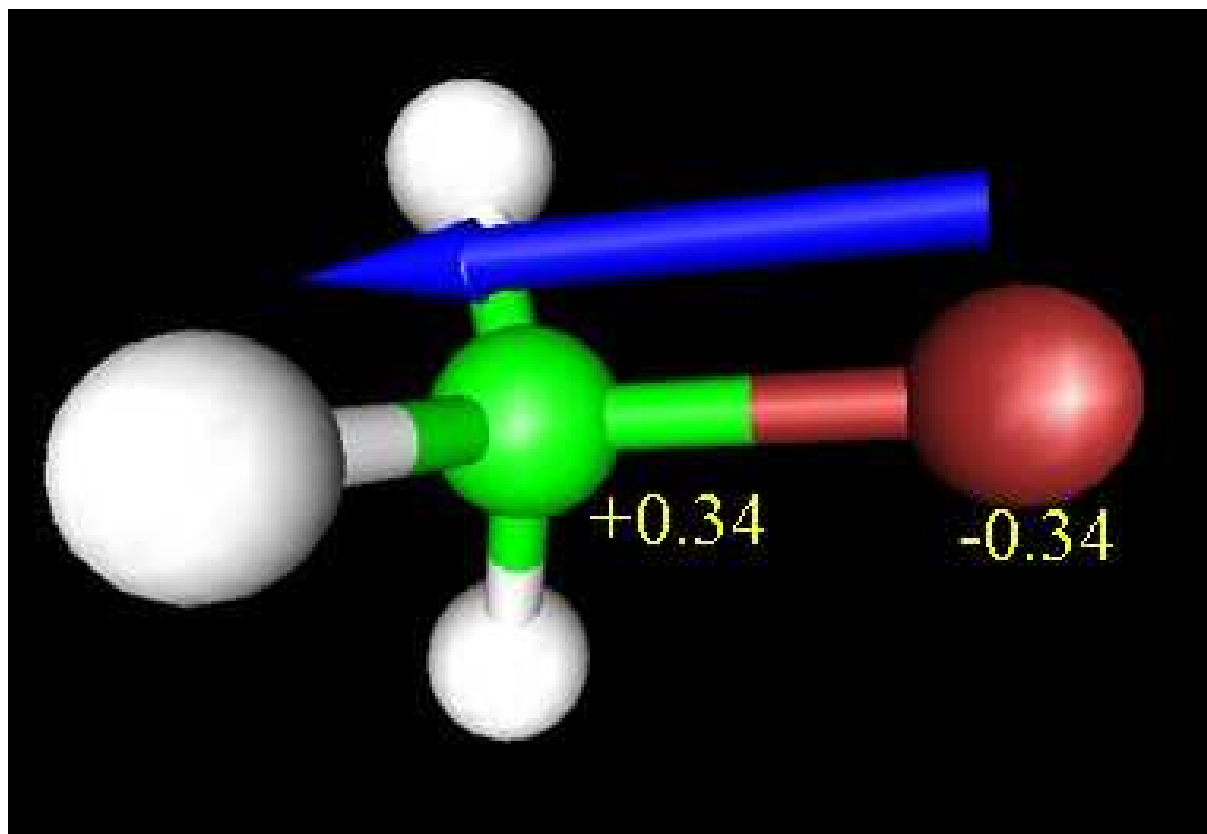


Рис. 12: Дипольный момент, ассоциированный с молекулой фтористого метана [45].

Используя волновую функцию, можно просто вычислить электростатический потенциал в каждой точке пространства. Это энергия, требуемая для перенесения (гипотетического) точечного заряда из бесконечности.

Рис. 13 показывает электростатический потенциал вокруг молекулы фтористого метана (представленный как поверхности одинаковой электронной плотности). Более красные области являются более притягивающими для отрицательно заряженных частей, а более голубые - для положительно заряженных. Электронная область притяжения в центре метиловой группы (немного менее видимая для глаз) может быть связана с формой LUMO.

На рис. 14 представлена форма LUMO молекулы фтористого метана.

Рисунок электростатического потенциала часто используется химиками-теоретиками, работающими в биохимии или фармацевтической химии. Полярность молекул обычно сильно определяет свойство их взаимодействия с инзимами.

8. Геометрия

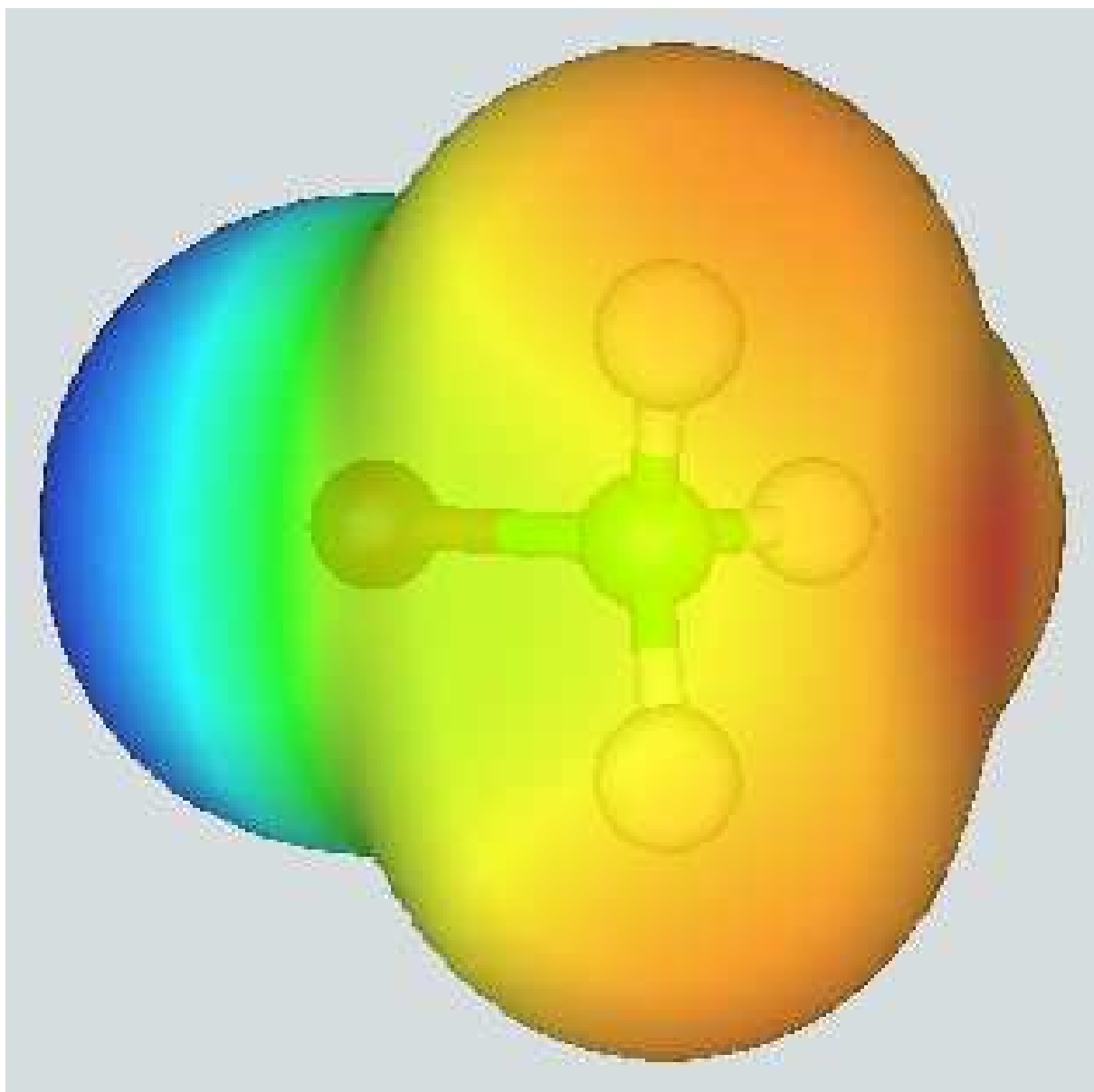


Рис. 13: Электростатический потенциал вокруг молекулы фтористого метана, нарисованный как поверхности одинаковой электронной плотности.

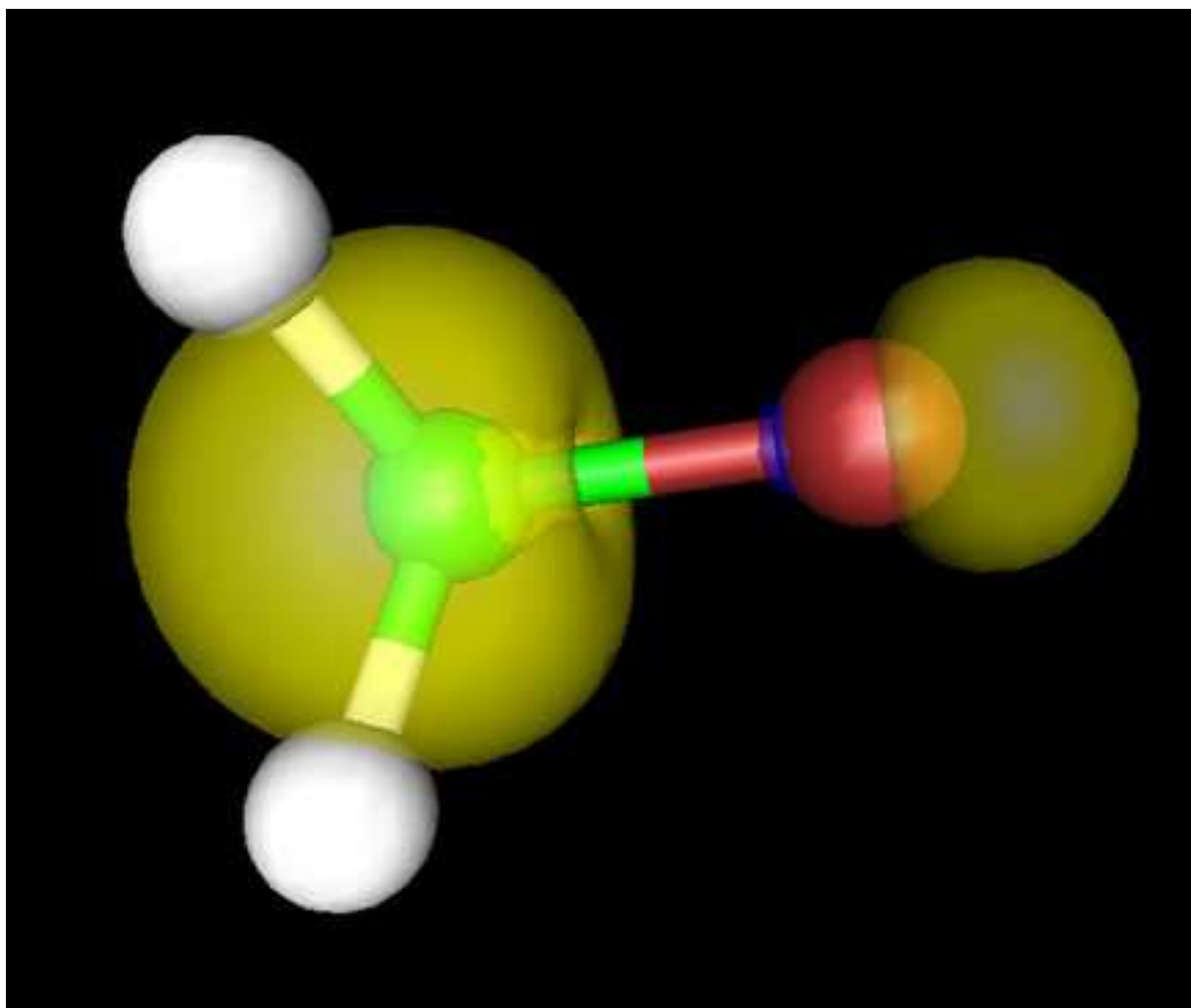


Рис. 14: Форма LUMO молекулы фтористого метана [45].

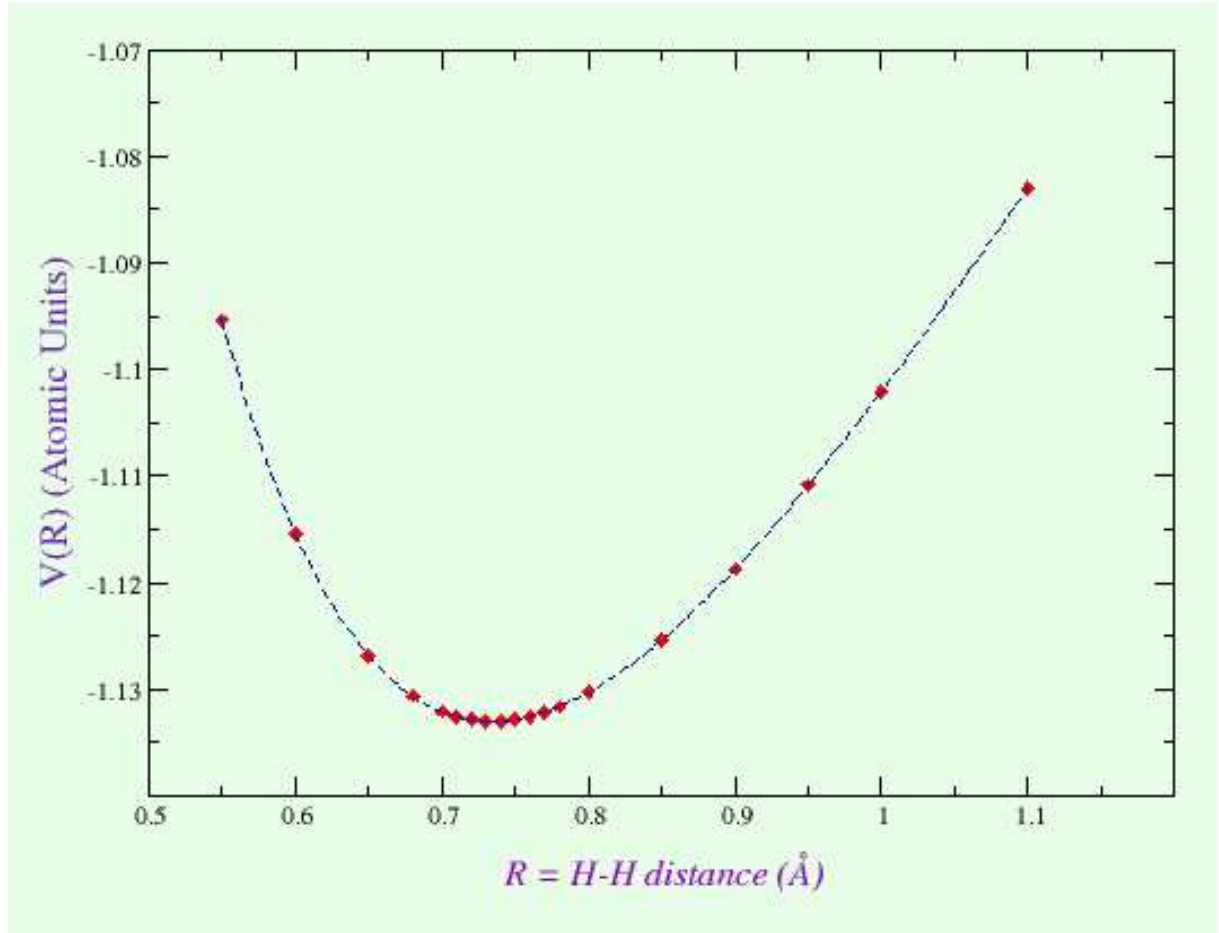


Рис. 15: График функции сечения поверхности потенциальной энергии молекулы водорода от межъядерного расстояния.

До этого мы рассматривали решение уравнения Шредингера для фиксированных положений ядер. Электронная энергия есть функция положения ядер:

$$V_{tot}(R) = \langle \Psi_e(R) | \hat{H}_e | \Psi_e(R) \rangle. \quad (339)$$

Это выражение определяет так называемую поверхность потенциальной энергии $V(R)$. Устойчивые структуры молекул соответствуют таким R -координатам, что $V(R)$ мала. Например, если мы решим уравнение Шредингера для молекулы водорода, то полученный набор межмолекулярных расстояний будет выглядеть, как показано на рис. 15. Можно вычислить градиент потенциальной энергии:

$$\mathbf{G}(\mathbf{R}) = \frac{\partial V_{tot}(R)}{\partial R} = \frac{\partial \langle \Psi_e(R) | \hat{H}_e | \Psi_e(R) \rangle}{\partial R}. \quad (340)$$

Вычисление этой производной не так просто, однако разработаны необходимые алгоритмы, если известна волновая функция. Знание поверхности позволяет исполь-

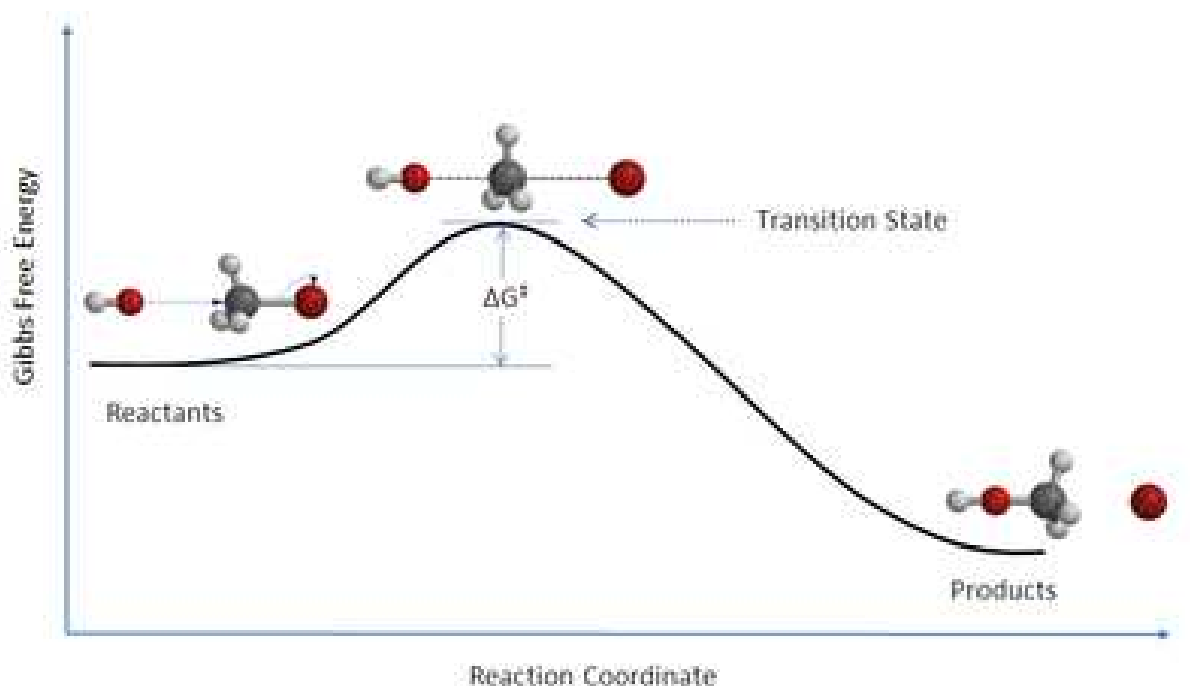


Рис. 16: Пример профиля свободной энергии Гиббса вдоль координационной переменной при прохождении химической реакции.

зовать методы математической оптимизации для того, чтобы найти оптимальную геометрию молекул. Таким образом могут быть найдены стабильные молекулярные структуры для больших молекул.

9. Химическая реактивность

Изучение поверхности потенциальной энергии также дает возможность вычислять химическую реактивность. Основное здесь состоит в нахождении переходных состояний или седловых точек поверхности потенциальной энергии. Необходимо найти низшую энергетическую седловину, которая должна быть пересечена при движении от одной долины к другой. Температурные эффекты при расчете переходных состояний играют важную роль. Для нахождения пути химической реакции необходимо найти величины барьера между двумя равновесными состояниями реагента и продукта реакции. Пример профиля свободной энергии Гиббса вдоль координационной переменной при прохождении химической реакции показан на рис. 16.

Локализация переходных состояний дает полезную информацию о механизме

реакции, так же как о энергиях активизации и скоростях реакций, объединенных теорией переходных состояний.

10. Другие свойства

Может быть вычислено много других молекулярных свойств: NMR химический сдвиг, константы связанности спинов, IR спектр, UV спектр,... и др. Некоторые из них легко вычислить, некоторые не так легко.

Вычислительная сложность вариационного метода решения уравнений ХФ

Насколько просто выполнить вычисления по уравнениям Хартри-Фока? Как много времени требуют вычисления? Чем больше молекула, тем дольше вычисления. Наибольшее время требуют вычисления двухэлектронных интегралов по базисным функциям:

$$(ab||cd) = \int \int \Phi_a(r_1)\Phi_b(r_1)\frac{1}{R_{12}}\Phi_c(r_2)\Phi_d(r_2)dr_1dr_2. \quad (341)$$

Имеется $N^4/8$ интегралов этой формы, где N есть число базисных функций. Положим, что каждый атом требует 10 базисных функций для того, чтобы быть хорошо представленным. Для двух атомов, имеется 20000 интегралов. Для 10 атомов, имеется 12753775 интегралов. Скэйлинг числа интегралов, необходимых для вычислений по методу HF от числа базисных функций, показан на рис. 17

Этот плохой скэйлинг сделал вычисления “ab initio” трудными для больших молекул. Однако новые, более эффективные алгоритмы, которые созданы для ускорения вычислений всех двухэлектронных интегралов, вместе с появлением более мощных компьютеров сделали возможными расчеты для много больших молекул, чем раньше. Например, недавно были опубликованы вычисления по методу HF с оптимизацией геометрии для протеина Грамбина (Grambin) (довольно малого, только 650 атомов).

В настоящее время много исследовательских статей включают вычислительный анализ с использованием методов электронной структуры.

Развитие эффективных пакетов программ “ab initio” таких, как Gaussian, GAMESS, MOLPRO, MOLCAS, CadPac, Jaguar, ADF, Turbomole, и др. выполнены

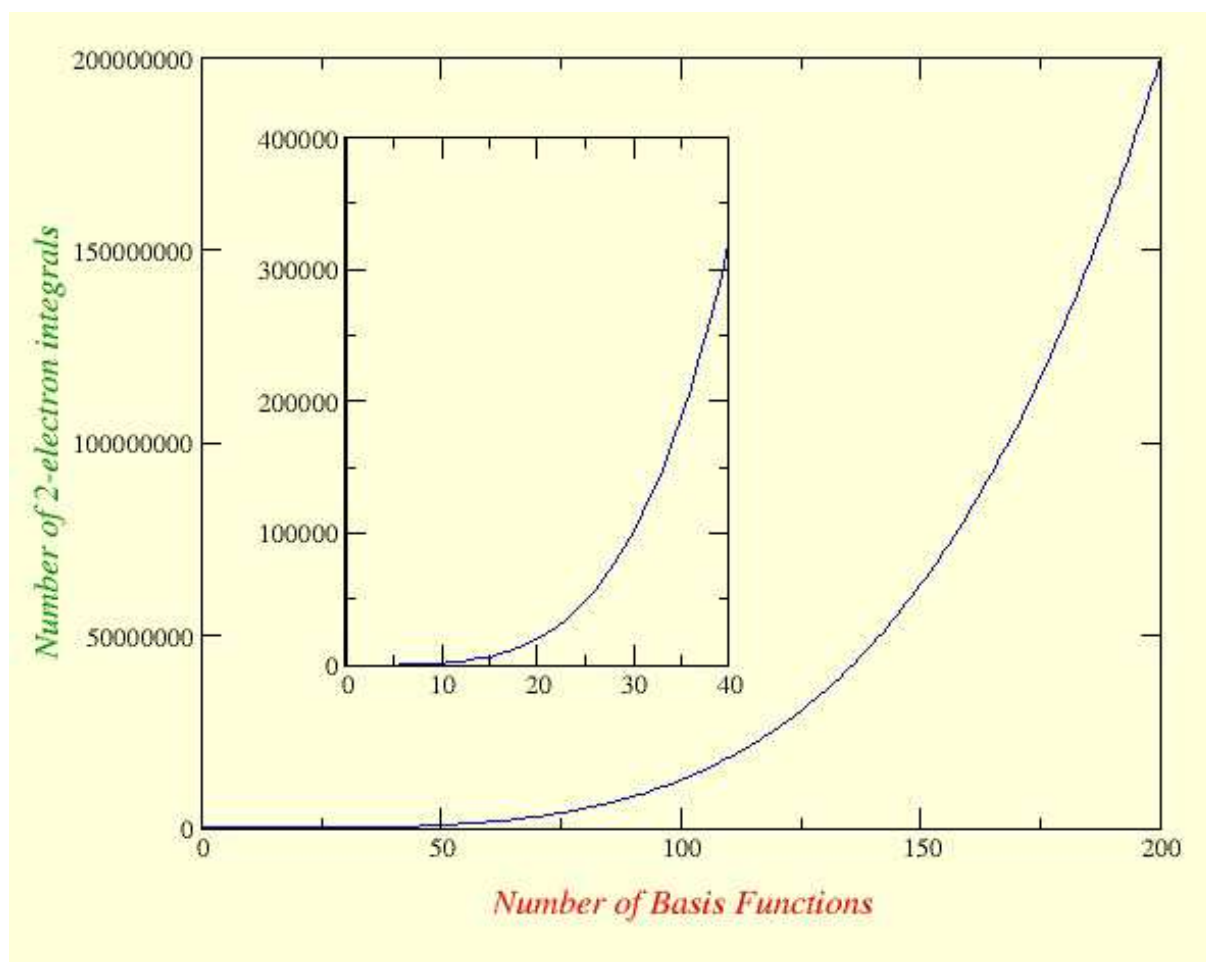


Рис. 17: Скэйлинг числа интегралов, необходимых для вычислений по методу HF от числа базисных функций.

большими исследовательскими группами. В ряду многих известных ученых можно выделить имя Джона Попла (John Pople), который был удостоен Нобелевской премии в 1998 г за его работы в этой области.

5.7 Развитие вычислительных подходов “ab initio” для расчета электронной структуры молекул.

Вычисления энергий, геометрий, волновых функций методом Хартри-Фока имеет несколько проблем. Основные проблемы следующие:

1. Дорог. Вычисление и затем хранение N^4 двухэлектронных интегралов требует больших временных затрат и имеются большие требования к памяти.
2. Применимость. Определенные молекулы или переходные состояния имеют электронную структуру, которая не может быть описана детерминантом Слэтера.
3. Точность. Энергии, вычисленные методом HF, достаточно точные в абсолютных терминах (полные энергии). Однако, относительные энергии (малая разность между двумя большими значениями энергии) намного менее точна.

Полуэмпирические методы

Вместо приближения HF используется аппроксимационный гамильтониан, который приводит к приближенным выражениям для h_{ii} , J_{ij} , K_{ij} , требуя вычислений всего нескольких интегралов. Некоторым интегралам присваивают эмпирические значения, подогнанные, чтобы воспроизводить известные свойства определенных простых атомов и молекул.

Имеются различные пути введения аппроксимаций, распространяющихся от экстремально грубых (теория Хюкеля) до экстремально сложных (PM3, AM1) и включающих такие модели как MNDO, CNDO,...

Эти методы, как и методы ab initio, дают волновые функции так, что могут быть использованы для предсказания определенного числа свойств.

Электронная корреляция

Проблемы 2 и 3 упомянутые выше, в действительности, две не совершенно различные части одной и той же проблемы: волновая функция не может быть факто-

ризована. Это эквивалентно тому, что электроны не движутся независимо друг от друга: их движение, как говорят, коррелировано. Методы *ab initio*, которые включают этот эффект, называют коррелированными методами, а именно, они описывают электронную корреляцию.

Как можно разложить нефакторизуемую волновую функцию в терминах молекулярных орбиталей? Беря линейную комбинацию слэтеровских детерминантов:

$$\Psi = \sum_i^{n_{SD}} c_i \Phi_{i,SD}. \quad (342)$$

Энергия такой волновой функции всегда ниже, чем у волновой функции HF. Разница в энергии называется корреляционной энергией.

Применимость

Некоторые волновые функции нуждаются более, чем в одном детерминанте для описания их свойств, даже в качественном смысле. Простой пример - молекула H_2 на больших расстояниях связей:

$$\Psi_{HF}(H_2, r = \infty) = \begin{cases} |\chi_{\sigma_g}(x_1)\chi_{\sigma_g}(x_2)\rangle \\ |\psi_{\sigma_g}(r_1)\overline{\psi_{\sigma_g}(r_2)}\rangle \end{cases} \quad (343)$$

$$\psi_{\sigma_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{1s}^A(r) + \Phi_{1s}^B(r)) \quad (344)$$

$$\psi_{HF}(H_2) = (\Phi_{1s}^A(r_1) + \Phi_{1s}^B(r_1))(\Phi_{1s}^A(r_2) + \Phi_{1s}^B(r_2)) \quad (345)$$

$$\psi_{HF}(H_2) = (\Phi^A(r_1)\Phi^A(r_2) + \Phi^B(r_1)\Phi^B(r_2) + \Phi^A(r_1)\Phi^B(r_2) + \Phi^B(r_1)\Phi^A(r_2)) \quad (346)$$

$$\psi_{HF}(H_2) = H^-H^+ + H^+H^- + 2H^{\cdot}H^{\cdot}. \quad (347)$$

Правильная волновая функция содержит только нейтральные члены. Это не может быть получено одним детерминантом:

$$\psi_{true}(H_2, r = \infty) = \begin{cases} (\Phi^A(r_1)\Phi^B(r_2) + \Phi^B(r_1)\Phi^A(r_2)) \\ |\psi_{\sigma_g}(r_1)\overline{\psi_{\sigma_g}(r_2)}\rangle - \psi_{\sigma_u}(r_1)\overline{\psi_{\sigma_u}(r_2)} \end{cases} \quad (348)$$

$$\psi_{\sigma_u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_{1s}^A(r) - \Phi_{1s}^B(r)). \quad (349)$$

Волновая функция, представленная как сумма двух детерминантов, приводит к качественно верной волновой функции. На рис. 18 приведено сравнение полной потенциальной энергии как функции межъядерного расстояния, полученной по методу HF и методу MCSCF (Multi-Configuration Self-Consistent Field). Подобные результаты могут быть получены с использованием метода “валентной связи”, но в вычислениях это используется более редко из-за алгоритмических неудобств. Проблемы встречаются всякий раз, когда связи сильно разорваны. Эта ситуация, известная как “нединамическая корреляция”, может также существовать для возбужденных состояний или для молекул с необычной электронной структурой.

Точность

В методе HF один электрон (особенно имеющий противоположный спин) может подходить к другому электрону потому, что кулоновское отталкивание электронов существует в данной теории только в среднем смысле:

$$P_{HF}(r_1 = r_2) \neq P_{true}(r_1 = r_2) = 0. \quad (350)$$

Выше мы обсуждали, как любая функция может быть представлена как линейная комбинация подходящих функций. В этой манере, “правильная” волновая функция всегда может быть разложена на сумму детерминантов Слейтера. Невозможно дать простого представления того, как это приводит к правильному поведению вероятностей электрон-электронных состояний.

Наиболее прямой путь вычисления скоррелированных волновых функций - это метод “конфигурационного взаимодействия” (Configuration Interaction - CI), в котором используется вариационный метод для оптимизации коэффициентов для различных детерминантов. Обычно начинают от волновой функции HF и включают последовательно все больше детерминантов Слейтера, которые различаются между собой:

$$\Psi_{HF} = \Phi^0 = |\chi_a \chi_b \chi_c \dots \chi_m > \quad (351)$$

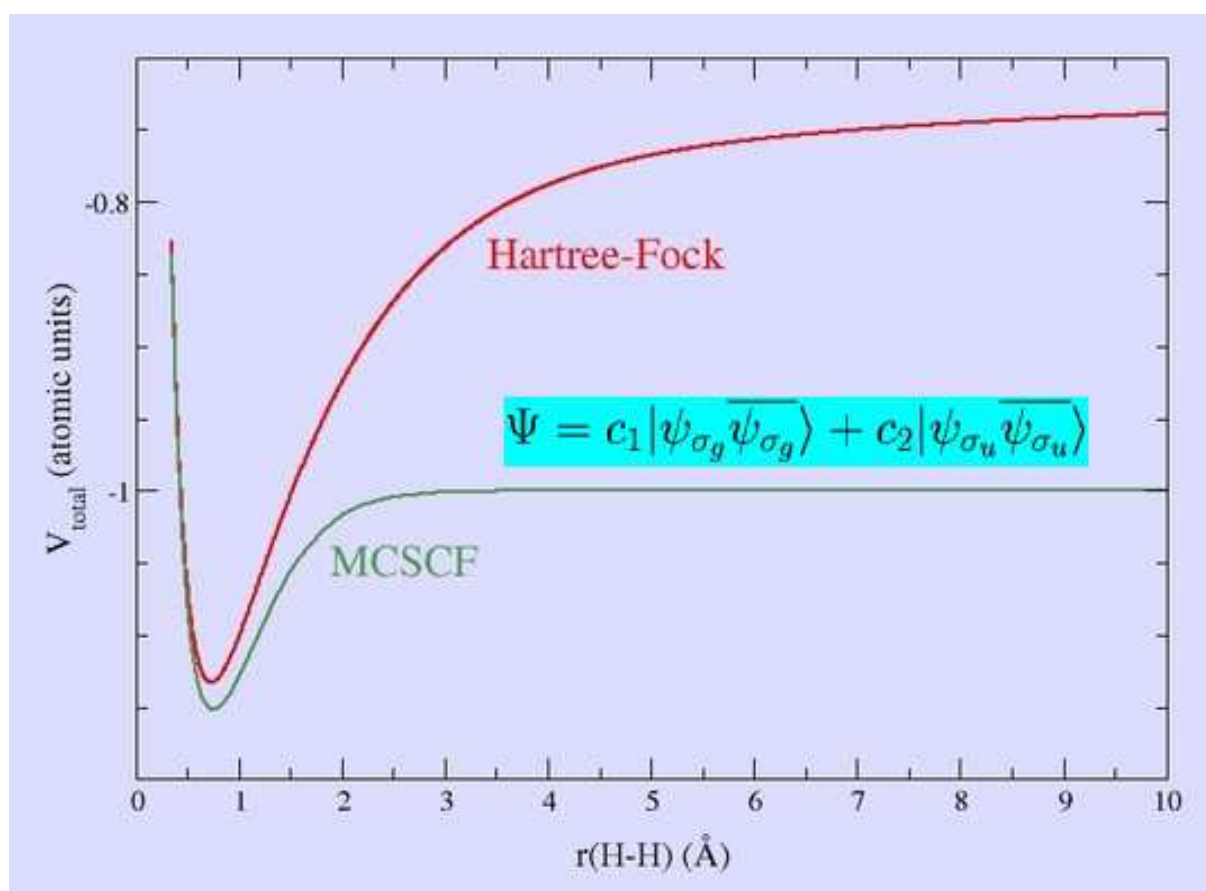


Рис. 18: Сравнение полной потенциальной энергии как функции межъядерного расстояния, полученной по методу HF и методу MCSCF (Multi-Configuration Self-Consistent Field) [45]. Волновая функция, представленная как сумма двух детерминантов, приводит к качественно верной волновой функции.

$$\Psi_b^s = |\chi_a \chi_s \chi_c \dots \chi_m \rangle \quad (352)$$

$$\Psi_{bc}^{st} = |\chi_a \chi_s \chi_t \dots \chi_m \rangle \quad (353)$$

$$\Psi_{bc}^{st} = |\chi_a \chi_s \chi_t \dots \chi_m \rangle \quad (354)$$

$$\Psi_{CI} = c_0 \Phi^0 + \sum_{a,s} c_a^s \Phi_a^s + \sum_{a,b,s,t} c_{ab}^{st} \Phi_{ab}^{st} + \sum_{a,b,c,s,t,u} c_{abc}^{stu} \Phi_{abc}^{stu} \dots \quad (355)$$

Этот эффект известен как “динамическая корреляция” и играет важную роль, когда нужны правильные количественные относительные энергии например, между двумя фрагментами и соответствующими связанными частями, или между двумя изомерами. Метод CI, и другие подходы могут быть использованы для введения возбужденных детерминантов. Например, “теория возмущений”, сформулированная Моллером и Плиссетом (MP2, MP4), или “теория связанных кластеров” (Couple-Cluster Theory - CCSD, CCSD(T)).

6 Модели теории функционала плотности

6.1 Уравнения Кона-Шэма

Теория функционала плотности (Density Functional Theory - “DFT”) - это одна из моделей *ab initio* в которой делается попытка решить уравнение Шредингера для многих тел:

$$H\Psi_i(1, 2, \dots N) = E_i\Psi_i(1, 2, \dots N), \quad (356)$$

где H - это гамильтониан квантовомеханической системы, состоящей из N частиц, Ψ_i - i -я волновая функция и E_i - собственное значение энергии i -го состояния. Координаты частицы обычно ассоциируются со спином и координатами положения. Для электронных систем с нерелятивистскими скоростями гамильтониан N -электронной системы имеет вид (в безразмерных переменных):

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i>j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N U_{nuc}(\mathbf{r}_i), \quad (357)$$

где первый член в уравнении (357) представляет электронную кинетическую энергию, второй член есть электрон-электронное взаимодействие и третий член - кулоновский потенциал взаимодействия электронов с ядрами. Эти уравнения также предполагают, что ядра неподвижны по отношению к электронному движению (приближение Борна-Оппенгеймера).

В первых приближениях к этой проблеме пытались преобразовать полное N -частичное уравнение к N одночастичным уравнениям с использованием приближения Хартри-Фока. В этом приближении в основном определяли точность, с которой вычисляется обменно-корреляционный вклад в полную энергию. Обменный вклад есть прямое следствие принципа исключения Паули, который запрещает двум фермионам занимать одно и то же квантовое состояние. Это уменьшало вероятность одного электрона быть около другого с тем же спином. Вклад корреляции возникает из уменьшения вероятности электрона быть около другого электрона из-за сильного электрон-электронного кулоновского отталкивания. Приближение HF включает только вклад корреляции для подобных по спину электронов, но полностью пренебрегает вкладом для противоположно направленных спинов. Традиционно обменно-

корреляционная часть, включенная в уравнения HF, известна как обменная часть, в которой пренебрегается корреляцией.

В противоположность к этим методам, в которых стараются определить аппроксимации электронной плотности или много-электронной волновой функции, методом DFT можно вычислять любые свойства основного состояния через электронную плотность. В 1964 году Хоэнберг и Кон [79] рассмотрели основное состояние электронно-газовой системы во внешнем потенциале $U_{nuc}(\mathbf{r})$ и доказали, что справедлива следующая теорема функционала плотности: существует универсальный функционал $F[\rho(\mathbf{r})]$ плотности электронного заряда $\rho(\mathbf{r})$, который определяет полную энергию электронной системы следующим образом:

$$E = \int U_{nuc}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (358)$$

Из условия минимума энергии может быть найдена действительная плотность электрического заряда во внешнем потенциале. Эта теория точна для невырожденного основного состояния. К сожалению, так как не найдено точной формы функционала $F[\rho(\mathbf{r})]$, то необходимы дальнейшие предположения и аппроксимации.

6.2 Аппроксимация локальной плотности

Наиболее общая и успешно используемая аппроксимация - это аппроксимация локальной плотности или "LDA", которая впервые была сформулирована Коном и Шэмом в 1965 году [15]. Если электронная кинетическая энергия записана как $T[\rho(\mathbf{r})]$, то универсальный функционал LDA дается формулой (в атомных единицах):

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (359)$$

где $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ - есть функционал обменно-корреляционной энергии:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r}, \quad (360)$$

где $\epsilon_{xc}(\rho)$ есть обменная и корреляционная энергия на частицу однородного электронного газа плотности $\rho(\mathbf{r})$. В приближении LDA используется обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа, полученная из плотности

заряда в рассматриваемой точке $\mathbf{r}$. Локально $\rho(\mathbf{r})$ и E_{xc} в точке $\mathbf{r}$ соответствуют обменно-корреляционной энергии для системы электронного газа, которая имеет однородную плотность заряда $\rho(\mathbf{r})$. Это справедливо, когда неоднородность $\rho(\mathbf{r})$ мала, но основное достоинство приближения LDA состоит в том, что оно применимо, когда неоднородность велика. Применяя вариационный принцип к уравнению (359) с условием, что для N - электронной системы $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, получим следующее уравнение:

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \left(\frac{\delta T[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + U_{nuc}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} - \mu \right) d\mathbf{r} = 0, \quad (361)$$

где μ есть множитель Лагранжа эквивалентный химическому потенциалу. Используя волновую функцию $\psi_\lambda(\mathbf{r})$ уровня λ , плотность заряда определяется как:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda=1}^N |\psi_\lambda(\mathbf{r})|^2, \quad (362)$$

что дает возможность определить кинетическую энергию следующим образом:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda=1}^N \int \psi_\lambda^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (363)$$

Решение уравнения (361) дается решением следующего одноэлектронного уравнения Шредингера для ψ_λ :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + U_{nuc}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right\} \psi_\lambda(\mathbf{r}) = \epsilon_\lambda \psi_\lambda(\mathbf{r}), \quad (364)$$

где ϵ_λ есть собственное значение энергии λ состояния. Эти уравнения называются уравнениями Кона-Шэма и собственные значения обычно определяют как уровни одно-электронных уровней энергии. Уравнение (364) должно быть решено самосогласовано и решение ψ_λ будет относиться к электронной плотности заряда и кинетической энергии согласно уравнениям (362) и (363). Отметим, что детерминант Слейтера, составленный из ψ_λ , не является верной много-электронной волновой функцией HF. Таким образом, ψ_λ не являются одноэлектронными волновыми функциями в приближении Хартри-Фока, но верно отражают электронную плотность заряда.

Обмен

Корреляционный функционал (E_{xc}) есть сумма корреляционного функционала и обменного функционала

$$E_{xc} = E_x + E_c. \quad (365)$$

Приближение LDA используется для однородного электронного газа с плотностью равной плотности в точке, где должен быть рассчитан обмен:

$$E_x = \int \rho(\mathbf{r}) \left(\frac{-3e^2}{4\pi} \right) (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} d^3r, \quad (366)$$

(в единицах SI), где $\rho(\mathbf{r})$ - электронная плотность в единичном объеме в точке $\mathbf{r}$.

6.3 Численное решение уравнений теории функционала плотности

Опишем общий алгоритм нахождения полной энергии E . Для вычисления различных членов в выражении для полной энергии

$$E[\psi(\mathbf{r})] = \sum_i f_i \int \psi_i^* \left(-\frac{1}{2} \Delta \psi_i \right) d\mathbf{r} + \int U_{nuc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} + \int f_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (367)$$

нам нужны правильные орбитали ψ_i , которые мы можем найти, зная потенциал $U(\mathbf{r})$ и решив уравнение Шредингера:

$$-\frac{1}{2} \Delta \psi_i(\mathbf{r}) + U_{tot}(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (368)$$

Для определения U_{tot}

$$U_{tot} = U_{nuc} + U_e + f'_{xc} \quad (369)$$

нам нужен потенциал U_{nuc} , создаваемый ядром (задан), потенциал от всех электронов U_e , который мы определим, решив уравнение Пуассона для заданной плотности электронов $\rho(\mathbf{r})$:

$$\Delta U_e(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}), \quad (370)$$

и процедуры нахождения функции $f'_{xc}(\dots)$ для значений плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Минимум энергии достигается только когда все эти уравнения выполняются одновременно. В частности, плотность должна быть самосогласована: плотность

$\rho_{old}(\mathbf{r})$, с которой мы начинаем вычисления, должна привести к потенциалу U_{tot} , который даст набор орбиталей, суммирование которых даст окончательную плотность

$$\rho_{new}(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i|^2, \quad (371)$$

равную начальной, т.е. когда сойдутся итерации по плотности. Наши нелинейные уравнения можно представить как функциональные уравнения для плотности $F[\rho(\mathbf{r})] = \rho(\mathbf{r})$, для которых можно использовать известные методы решения нелинейных уравнений.

6.4 Обобщенная градиентная аппроксимация.

В теории функционала плотности обменно-корреляционная энергия E_{xc} точно неизвестна и нужна какая-то аппроксимация для этого члена. В LDA используется E_{xc} , соответствующая однородному электронному газу в каждой точке системы независимо от неоднородности реальной плотности заряда. В подходе LDA с компенсацией спина этот обменно-корреляционный член задается как

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (372)$$

где ϵ_{xc} есть обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на частицу электронного газа с однородной плотностью ρ . Хотя LDA была изначально введена для медленно изменяющихся плотностей, она оказалась удивительно точной для твердых тел. Для молекул и поверхностей точность оказалась плохой. Имеется систематическое усиление связи и равновесные связи оказываются в общем случае слишком короткими. Удачи и неудачи метода LDA подробно проанализированы в [113].

В отличие от LDA обобщенная градиентная аппроксимация GGA (“Generalized Gradient Approximation”) содержит больше информации так как в ней используется локальное значение градиента плотности заряда в функционале. В настоящее время различные схемы GGA могут интерпретироваться как полу-эмпирические. В отличие от полного градиентного разложения в нее включены члены, зависящие от $\nabla\rho(\mathbf{r})$, но не с более высокими порядками градиента. Показано, что GGA дает

усовершенствование метода LDA. Энергетический функционал GGA записывается следующим образом: [114]

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (373)$$

где $f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ есть параметризованная аналитическая функция [46]. В PBE схеме [47], обменная энергия записывается как

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}), \epsilon_x^{unif}(\rho) F_x(s) d\mathbf{r}, \quad (374)$$

где, в атомных единицах,

$$\epsilon_x^{unif}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3k_F}{4\pi}, k_F = [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3}, s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}, \quad (375)$$

и

$$F_x = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (376)$$

с $k = 0.804$ и $\mu = 0.21951$. Корреляционная энергия определяется выражением

$$E_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})[\epsilon_c(r_s) + H(r_s, t)], \quad (377)$$

где

$$r_s = (\frac{3}{4\pi\rho(\mathbf{r})})^{1/3}, t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{k_s\rho(\mathbf{r})}, \quad (378)$$

$$k_s = (\frac{4k_F}{\pi})^{1/2}, H = \gamma \ln 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 [\frac{1 + At^2}{1 + at^2 + A^2 t^4}] \quad (379)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp(-\frac{\epsilon_c^{unif}}{\gamma}) - 1]^{-1} \quad (380)$$

с $\gamma = 0.031091$ и $\beta = 0.066725$.

На практике обменно-корреляционный потенциал конструируется по значениям дискретной плотности на конечно-разностной сетке. Градиент вычисляется с использованием конечно-разностных формул. В аппроксимации PBE использован локальный обменно-корреляционный потенциал и локальный градиент плотности.

6.5 Дальнейшие усовершенствования обобщенной градиентной аппроксимации

Имеется много возможностей для усовершенствования GGA. Необходимая, так называемая “химическая точность” не может быть достигнута с полулокальными

функционалами (LDA и GGA). Большая точность может быть получена из других мета - GGA (meta-GGA, MGGA) методов которые сегодня являются частью наиболее недавних разработок.

Один из путей пойти дальше приближения GGA - это сконструировать полный нелинейный функционал плотности [48]. Это реализовано в методе MGGA, в котором дополнительная полулокальная информация добавлена в подинтегральную функцию (373). Однако на пути к полуэмпирической конструкции надо рассмотреть еще несколько моментов. Первое, функционал плотности должен быть выведен из квантовой механики, без привлечения десятка параметров. Второе, следует заметить, что полуэмпирические функционалы обычно неверны для однородного электронного газа, хотя в этом пределе методы GGA и MGGA могут быть точны.

6.6 Замечания по численным методам теории функционала плотности

Вначале мы должны дискретизировать уравнение Шредингера. На практике необходимо сильное упрощение эффекта центральных электронов. Затем, центральные электроны исключаются из уравнений Кона-Шэма и валентные орбитали не должны быть ортогональны к сердцевинным состояниям и это, следовательно, значительно облегчает алгоритм. Вместо этого, эффект центральных электронов аппроксимируется модификацией потенциала так, что валентные орбитали остаются настолько близкими к реальным, как только возможно вне центральной области. Как результат, используется псевдопотенциал. Использование одной сетки с постоянным шагом недостаточно так, как алгоритм обладает медленной сходимостью. Это критическое замедление может быть преодолено использованием более редкой сетки для низких частот. Феномен появляется в основном, когда используется вначале очень подробная сетка. Основная идея многосеточных методов заключается в использовании различных сеток для удаления высокочастотных и низкочастотных ошибок. Эти методы введены Брандтом в 1977г. [49].

7 Моделирование системы электронов в твердом теле.

7.1 Приближения потенциалов взаимодействия частиц.

Квантовомеханическое описание системы многих частиц связано со значительными трудностями. При описании твердых тел нужно учитывать множество явлений, в том числе, самосогласованные взаимодействия между ионами и электронами, между фононами и электронами и между дислокациями и электронами. Для того, чтобы сделать возможным решение такой задачи делается множество приближений.

Основное приближение состоит в том, что при определении электронной структуры кристалла считается, что все ядра холодные и жестко закреплены в узлах пространственной решетки. Далее определяется элементарная ячейка кристалла, которая повторяется в пространстве. Эта элементарная ячейка задается тремя базисными векторами ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$). Рассмотрим теперь кристалл, состоящий из одного типа ядер, с одним ядром на элементарную ячейку. Местоположение каждого ядра в кристалле определяется вектором решетки $\mathbf{R}_i$:

$$\mathbf{R}_i = i\mathbf{a}_1 + j\mathbf{a}_2 + k\mathbf{a}_3, \quad (381)$$

где i, j, k , - целые числа. По базисным векторам $\mathbf{a}_i$ можно определить векторы обратной решетки $\mathbf{b}_j$ такие, что

$$\mathbf{a}_i \mathbf{b}_j = \delta_{ij}. \quad (382)$$

Задачу многих электронов в кристалле можно упростить, пренебрегая влиянием поверхности твердого тела и считать, что элементарная ячейка повторяется в пространстве. Это означает, что можно ограничиться изучением элементарной ячейки решетки с дополнительными условиями периодичности так, что функции, которые предполагаются периодическими, всегда можно продолжить с элементарной ячейки на бесконечный набор векторов обратной решетки $\mathbf{K}_i$:

$$\mathbf{K}_i = 2\pi(i_1\mathbf{b}_1 + i_2\mathbf{b}_2 + i_3\mathbf{b}_3), \quad (383)$$

где i_1, i_2, i_3 - целые числа. Электростатический потенциал ядер U_{nuc} можно описать набором фурье-компонент $\hat{U}_{nuc}(\mathbf{K}_i)$:

$$U_{nuc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_i} \hat{U}_{nuc}(\mathbf{K}_i) \cdot \exp i\mathbf{K}_i\mathbf{r} \quad (384)$$

Таким образом, нам нужно решить систему уравнений Хартри-Фока для N электронов в кристалле:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + eU_{nuc} + eU - \langle eU_{ex} \rangle\right)\psi_\mu = \epsilon_\mu\psi_\mu, \quad (385)$$

где $1 \leq \mu \leq N$ и уравнения записаны для N нижних уровней энергии ϵ_μ . Потенциал электронов U можно найти как самосогласованное решение уравнения Пуассона (262). Считается, что усредненный обменный потенциал $\langle eU_{ex} \rangle$ можно принять в форме Слейтера:

$$\langle eU_{ex} \rangle = 3|e| \left(\frac{3}{4\pi}\rho_e\right)^{1/3} \quad (386)$$

Однако, даже если мы знаем потенциалы в уравнениях Хартри-Фока (385), то и в этом случае остаются весьма значительные трудности при решении образующихся линейных уравнений для достаточно большого числа электронов. Сначала задается потенциал, обусловленный ядрами, электронами и обменным взаимодействием. Допустим, что полная потенциальная энергия кристалла U_{tot} равна

$$U_{tot} = eU_{nuc} + eU - \langle eU_{ex} \rangle. \quad (387)$$

Примером такого искусственно выбранного потенциала может служить модельный потенциал, изображенный на рис.2.

Предполагается, что каждое ядро окружено сферой и каждые две соседние сферы касаются между собой. Внутри каждой сферы потенциал предполагается сферически симметричным, а в промежутках между сферами - постоянным, причем это постоянное значение можно считать равным нулю, выбрав его за точку отсчета. При таких весьма жестких предположениях можно вернуться к рассмотрению методов решения линейных уравнений Хартри-Фока:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_{tot}\right)\psi_\mu = \epsilon_\mu\psi_\mu. \quad (388)$$

Поскольку потенциал U_{tot} задан периодическим продолжением элементарной ячейки, то можно искать решение в специальном виде. Если потенциал равен постоянной, то решением уравнений Шредингера является плоская волна с волновым вектором $\mathbf{k}$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (389)$$

где $\hbar k/m$ - импульс, связанный с частицей. Для периодического потенциала по теореме Блоха (в математике - теорема Флоке) решением уравнения (388) должны иметь вид

$$\psi(\mathbf{r}_k) = \exp(\pm i\mathbf{k}\mathbf{r})\pi_k(\mathbf{r}), \quad (390)$$

где $\pi_k(\mathbf{r})$ - периодическая функция:

$$\pi_k(\mathbf{r}) = \pi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i). \quad (391)$$

Так как $\pi_k(\mathbf{r})$ - периодическая функция с периодом, равным вектору решетки $\mathbf{R}_i$, ее можно разложить в ряд Фурье, используя вектор обратной решетки $\mathbf{K}_i$:

$$\pi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_i} C(\mathbf{K}_i) \cdot \exp(i\mathbf{K}_i\mathbf{r}) \quad (392)$$

С другой стороны, и саму волновую функцию (390) можно записать как суперпозицию плоских волн:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_j} C(\mathbf{K}_j) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)\mathbf{r}). \quad (393)$$

Отметим несколько особенностей такой волновой функции. Если кристалл бесконечен, параметр $\mathbf{k}$ может принимать любые значения. Однако в силу свойств блоховских функций значения $\mathbf{k}$, отличающиеся на вектор обратной решетки, связаны: $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}_i$,

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i(\mathbf{k}' - \mathbf{K}_j)\mathbf{r})\pi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r})\pi_k(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{K}_j\mathbf{r}). \quad (394)$$

Но так, как π_k - периодическая функция, получаем

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r})\pi_{k'}(\mathbf{r}) = \psi_{k'}(\mathbf{r}). \quad (395)$$

То есть, $\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})$ - также волновая функция блоховского вида (390) . Следовательно, можно рассматривать только те длины волн, для которых значения $\mathbf{k}$ лежат между нулем и наименьшим вектором обратной решетки. Эта область $\mathbf{k}$ -пространства называется первой зоной Бриллюэна. Волновые функции внутри первой зоны Бриллюэна имеют наименьшие значения энергии, и, говорят, что они принадлежат первой зоне энергии. Более высокие зоны Бриллюэна содержат волновые функции, последовательно связываемые с более высокими зонами энергии.

В конечных кристаллах граничные условия для волновых функций приводят к дискретизации значений $\mathbf{k}$, хотя эти значения лежат очень близко в $\mathbf{k}$ -пространстве. Если кристалл состоит из N элементарных ячеек, то $\mathbf{k}$ может принимать $2N$ значений в первой зоне Бриллюэна. Из принципа Паули следует, что к первой энергетической зоне можно отнести $2N$ электронов, следующие $2N$ электронов - ко второй энергетической зоне и т.д.

Задачу определения электронной конфигурации твердого тела можно сформулировать как задачу решения уравнений Хартри-Фока для различных значений $\mathbf{k}$, $0 \leq |\mathbf{k}| \leq |\mathbf{K}_1|$ и отыскания основных и первых возбужденных состояний для достаточно большого числа зон n . Целью вычислений является нахождение собственных значений энергии $\epsilon_n(\mathbf{k})$ как функции $\mathbf{k}$ для низших зон.

7.2 Представление решений в форме волн Блоха.

При подходящем выборе базисных функций оператор Гамильтона в уравнениях Хартри-Фока можно выразить в виде матричного оператора бесконечного порядка для каждого значения $\mathbf{k}$. Тогда наименьшие собственные значения такой матрицы дадут значения энергии электронов в кристалле для низших зон.

Плоские волны

Разложим сначала оператор Гамильтона по плоским волнам. Выбранный потенциал периодически продолжен с элементарной ячейки с помощью разложения на этой ячейке в ряд Фурье

$$U_{tot}(\mathbf{r}) = \sum_j \hat{U}_{tot}(\mathbf{K}_j) \exp(i\mathbf{K}_j \mathbf{r}), \quad (396)$$

где $\hat{U}_{tot}(\mathbf{K}_j)$ - амплитуда гармоники Фурье с волновым вектором $\mathbf{K}_j$ - вектором обратной решетки. Амплитуды гармоник Фурье определяются интегральными формулами для коэффициентов Фурье. Искомая волновая функция должна иметь вид функции Блоха

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_j C(\mathbf{K}_j) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)\mathbf{r}), \quad (397)$$

Эти функции можно рассматривать как суперпозицию бесконечного числа плоских волн с волновыми числами $\mathbf{k} + \mathbf{K}_j$. Рассмотрим далее гамильтониан Хартри-Фока (388), действующий на такую функцию:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \sum_l \hat{U}_{tot}(\mathbf{K}_l) \exp(i\mathbf{K}_l\mathbf{r})\right] \sum_i C(\mathbf{K}_i) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i)\mathbf{r}) = \\ \epsilon(\mathbf{k}) \sum_i C(\mathbf{K}_i) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i)\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (398)$$

Плоские волны являются собственными функциями оператора кинетической энергии, поэтому уравнение (398) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \sum_i \left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i)^2 \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i)\mathbf{r}) + \right. \\ \left. \sum_l \hat{U}_{tot}(\mathbf{K}_l) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_l + \mathbf{K}_i)\mathbf{r})\right] C(\mathbf{K}_i) = \epsilon(\mathbf{k}) \sum_i C(\mathbf{K}_i) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_i)\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (399)$$

Умножив это уравнение на плоскую волну $\exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)\mathbf{r})$ и проинтегрировав по объему элементарной ячейки, в силу ортогональности плоских волн получим

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)^2 C(\mathbf{K}_j) + \sum_i \hat{U}_{tot}(\mathbf{K}_j - \mathbf{K}_i) C(\mathbf{K}_i) = \epsilon(\mathbf{k}) C(\mathbf{K}_j). \quad (400)$$

Получена бесконечная система линейных однородных уравнений для коэффициентов $C(\mathbf{K}_1), C(\mathbf{K}_2) \dots$ блоховских волн, по которым разложена функция ψ . Систему (400) удобно интерпретировать как матричное уравнение, у которого элементы матричного гамильтониана равны

$$H_{ji} = \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)^2 \delta_{ij} + \hat{U}_{tot}(\mathbf{K}_j - \mathbf{K}_i). \quad (401)$$

Заметим, что диагональные элементы зависят от волнового вектора $\mathbf{k}$, изменяющегося в первой зоне Бриллюэна. Уравнения (400) при каждом значении $\mathbf{k}$ образуют задачу на собственные значения:

$$H_{ji}(\mathbf{k}) C(\mathbf{K}_i) = \epsilon(\mathbf{k}) C(\mathbf{K}_j). \quad (402)$$

Для каждого $\mathbf{k}$ матрица $H_{ji}(\mathbf{k})$ имеет бесконечный порядок и каждое собственное значение $\epsilon_n(\mathbf{k})$ относится к некоторой энергетической зоне. Соответствующие собственные векторы $C_n(\mathbf{K}_i)$ определяют искомую волновую функцию в виде разложения в блоховскую сумму. Конечно, численными методами нельзя решить матричное уравнение бесконечного порядка, но если взять матрицу достаточно высокого конечного порядка (малые значения $\mathbf{K}_i$), то можно считать, что низшие собственные значения $\epsilon_n(\mathbf{k})$ (малые n) аппроксимируют искомые точные значения. При этом мы имеем дело только с определенным значением энергий в низших энергетических зонах. Впрочем, и в первой зоне Бриллюэна процедуру решения нужно повторять для различных значений $\mathbf{k}$. Численное решение такого матричного уравнения со всеми ненулевыми элементами (402) является трудной задачей. Поэтому для получения решения необходимо обрезать матрицу оператора Гамильтона до матрицы допустимо малой размерности. В этом случае точность решения для энергии $\epsilon_n(\mathbf{k})$ зависит от выбора функций, используемых в качестве базиса при разложении гамильтониана на $H_{ij}(\mathbf{k})$. Выше с этой целью были использованы простые плоские волны, и понятно, что для описания внутренних электронов, т.е. электронов, сильно связанных с ядром, потребуется большое число плоских волн, поскольку они явно недостаточно хорошо аппроксимируют внутренние или ближайшие к ним электроны атома. Таким образом, разложение по плоским волнам вместе с обрезанием гамильтониана будет неэффективным методом решения задачи.

Более сильный метод решения можно получить, если базисные функции будут точнее аппроксимировать предполагаемые волновые функции кристалла. Кратко опишем принципы улучшенного подхода, его полное изложение можно найти в работе [108].

7.3 Ортогонализированные плоские волны

Разложение по плоским волнам будет хорошим описанием для валентных или почти свободных электронов кристалла для описания атомных или почти атомных орбиталей потребуется большое число таких плоских волн. Плоские волны описывают свободные электроны, поэтому противоположный подход состоит в констру-

ировании волновых функций из атомных орбиталей a_α свободного атома. Однако, волновые функции кристалла должны быть блоховскими функциями, которые можно построить с помощью сумм атомных волновых функций в различных узлах решетки кристалла $\mathbf{R}_l$:

$$\phi_{\alpha k}(\mathbf{r}) = \sum_l \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_l) a_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (403)$$

Легко понять, что такая функция является функцией Блоха (390). Если использовать такие функции в качестве базисных для разложения гамильтониана, то такой метод будет **приближением сильной связи**. С другой стороны, такое упрощенное описание будет неудовлетворительно описывать валентные электроны.

В методе ортогонализированных плоских волн [108] выбирается **составной набор базисных функций**. Этот набор включает в себя небольшое число блоховских сумм атомных орбиталей и для описания валентных электронов - некоторое число плоских волн:

$$\mu_{jk}(\mathbf{r}) = \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)\mathbf{r}). \quad (404)$$

В общем случае система базисных функций (403), (404) не будет ортогональной, хотя атомные орбитали a_α в одном узле решетки ортогональны между собой, блоховские суммы ϕ_α не будут ортогональны. Однако, интегралы от произведения ϕ_α будут отличны от нуля только из-за очень небольшой области перекрытия между соседними атомами. Если пренебречь этим эффектом, то блоховские суммы ϕ_α можно считать ортогональными. Можно также, провести ортогонализацию, например по методу Шмидта.

Систему базисных функций (403), (404) можно также улучшить, потребовав, чтобы плоские волны μ_{jk} были ортогональны блоховским суммам ϕ_α . Для этого плоские волны нужно видоизменить, вычитая из них перекрытие с суммой волновых функций каждого атома:

$$\psi_{jk}(\mathbf{r}) = \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)\mathbf{r}) - \sum_\alpha A_{\alpha j} \phi_{\alpha k}(\mathbf{r}), \quad (405)$$

где суммирование распространено на все атомные орбитали α , а коэффициенты $A_{\alpha j}$

определяются интегралами

$$A_{\alpha j} = \int \phi_{\alpha k}^*(\mathbf{r}) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_j)\mathbf{r}) d\tau, \quad (406)$$

причем функции $\phi_{\alpha k}(\mathbf{r})$ предполагаются нормированными. Функции (405) будут ортогональны каждой блоховской сумме $\phi_{\alpha k}(\mathbf{r})$. Такие функции $\psi_{jk}(\mathbf{r})$ называются ортогонализованными плоскими волнами.

В результате процедура свелась к тому, чтобы использовать составную систему базисных функций (403) и (405) для определения матричных элементов гамильтониана аналогично тому, как это было изложено выше. **Следует подчеркнуть, что и теперь решение не будет самосогласованным, так как потенциал кристалла U_{tot} предполагается заранее заданным.** Процедура с ортогонализованными плоскими волнами дает более точное численное решение, несмотря на то, что получающийся в результате разложения бесконечный матричный гамильтониан приходится обрезать до конечного.

Был разработан эффективный метод, основанный на эвристическом подходе, тесно связанном с идеей ортогонализованных плоских волн [109], [110]. В этом методе используется псевдопотенциал, так что гамильтониан можно раскладывать в ряд просто по плоским волнам.

Еще одна процедура, использованная для получения решений линейных уравнений Хартри-Фока, основана на методе расширенных плоских волн [108]. Если принять модель потенциала, изображенную на рис.2, то станет ясно, что в промежутках между сферами волновые функции будут плоскими волнами. Аналогично, решения внутри сфер должны удовлетворять радиальному уравнению Шредингера. В методе расширенных плоских волн задача сводится к сшивке решений и их производных на границах сфер [108].

8 Пакеты программ “ab initio” и их возможности для задач нанотехнологий.

Напомним, что методы ab initio не используют экспериментальные данные и решение уравнения Шредингера для атомных и молекулярных структур включает в себя только мировые константы. Основу созданных пакетов программ составляют решение уравнений Хартри Фока (HF), уравнений функционала плотности (DFT) и специальные методы плоских волн (PW) для твердых тел. Распространенные пакеты активно используются в квантовой физике, химии, биологии. В настоящее время появление мощных (терафлопсных) параллельных вычислительных машин делает возможным сделать новый шаг в развитии пакетов программ ab initio. При обсуждении пакетов программ мы условно разделим их на традиционные (универсальные программы вычислительной химии) и современные, обладающие возможностями практических расчетов наносистем. Пакеты программ предоставляют следующие основные возможности:

- рассчитывать электронную структуру молекул
- проводить оптимизацию геометрии молекулы, геометрию в основном и возбужденном состоянии
- вычислять частоты
- определять структуры переходов из одного состояния в другое
- вычислять протеиновые системы, расчет стыковок
- находить распределения плотности электронов и зарядов
- определять поверхность потенциальной энергии (PES)
- рассчитывать скорость элементарных химических реакций
- проводить термодинамические вычисления -находить тепло реакций, энергию активации

Пакеты особенно важны для определения свойств, недоступных экспериментально, для проработки новых технологических решений и для интерпретации экспериментальных данных.

Традиционные пакеты программ *ab initio*

Разработки эффективных пакетов программ *ab initio* таких, как Gaussian, GAMESS, MOLPRO, MOLCAS, CadPac, Jaguar, ADF, Turbomole и т.д. выполнены большими исследовательскими группами.

Определенное число самодостаточных прикладных программ включает много квантово-химических методов, и, в некоторых случаях, методы молекулярной механики. Следующая таблица иллюстрирует возможности наиболее распространенных многоцелевых пакетов программ.

Пакет	Мол.Мех.	полу-эмп	ХФ	Пост-ХФ	DFT
ACES	нет	нет	есть	есть	нет
CADPAC	нет	нет	есть	есть	есть
COLUMBUS	нет	нет	есть	есть	нет
DALTON	нет	нет	есть	есть	есть
GAMESS(UK)	нет	есть	есть	есть	есть
GAMESS(US)	есть	есть	есть	есть	есть
GAUSSIAN	есть	есть	есть	есть	есть
JAGUAR	есть	нет	есть	есть	есть
MOLCAS	есть	есть	есть	есть	есть
MOLPRO	нет	нет	есть	есть	есть
MPQC	нет	нет	есть	есть	есть
NWChem	есть	нет	есть	есть	есть
PLATO	есть	нет	нет	нет	есть
PQS	есть	есть	есть	есть	есть
PSI	нет	нет	есть	есть	нет
Q-Chem	есть	нет	есть	есть	есть
TURBOMOLE	есть	нет	есть	есть	есть

Приведем ссылки, в которых можно найти описания некоторых пакетов.

- University of Cambridge, Center for Computational Chemistry (<http://www-theor.ch.cam.ac.uk/>)
- University of Groningen, Theoretical Chemistry Group (<http://theochem.chem.rug.nl/>)
ADF
- University of Lund, Theoretical Chemistry Group (<http://www.teokem.lu.se/>)
MOLCAS
- **VCCLAB** (<http://www.vcclab.org/>), Virtual Computational Chemistry Laboratory
- **QMC@Home** (Distributed Computing Project)(<http://qah.uni-muenster.de/>)
- **Nano-Hive: Nanospace Simulator** (<http://www.nanoengineer-1.com>)
- **nanoHUB.org**: он-лайн вычисления и учебные программы на MATLAB (<http://www.nanohub.org>)

OPENMX (Open source package for Material eXplorer,[//www.openmx-square.org/](http://www.openmx-square.org/))

Этот программный пакет для моделирования материалов на наномасштабах основан на теории функционала плотности, сохраняющих норму псевдопотенциалах, и на псевдо-атомных локализованных базисных функциях. Код разработан для реализации широкомасштабных вычислений *ab initio* на параллельных компьютерах. Предполагается, что OpenMX может быть полезным и мощным инструментом для наноматериалов в широком диапазоне систем, таких, как биоматериалы, углеродные нанотрубки, магнитные материалы и нанопроводники. Распространение пакета следует практике лицензирования GNU General Public License (GPL).

Приведем основные возможности программы в следующей версии OpenMX (Ver. 3.2).

- Вычисление полной энергии и силы кластера

- Использование аппроксимаций локальной плотности (LDA, LSDA) и обобщенная градиентная аппроксимация (GGA)
- Использование сохраняющих норму псевдопотенциалов
- Использование вариационно оптимизированных, псевдо-атомных базисных функций
- Использование полного и скалярно-релятивистского описания в рамках схемы псевдопотенциалов
- Возможность использования неколлинеарной DFT
- Использование связного DFT для неколлинеарной спин-орбитальной ориентации
- Вычисление электронного транспорта с помощью метода неравновесных функций Грина
- Определение оптической проводимости
- Определение зарядового допинга
- Вычисление полной и связанной оптимизации геометрии
- Использование молекулярной динамики NVE ансамбля
- Анализ волновых функций и плотности электронов
- Программные возможности использования полностью динамического распределения памяти
- Параллельное выполнение программы на MPI
- Вычисление двух-центровых интегралов с использованием преобразования Фурье
- Решение уравнения Пуассона быстрым преобразованием Фурье (FFT)

В пакете не только используются традиционные схемы диагонализации для кластеров, молекул, твердых тел, но поддерживаются также линейно масштабируемые методы. Пакет разработан так же для машин с распределенной памятью для операционных систем Unix и Linux. Для вычислений с OpenMX требуется иметь псевдо-атомный базисный набор орбиталей и псевдопотенциалы. Эти входные данные могут быть вычислены с использованием пакета ADPACK для атомных вычислений функционала плотности. Данные для нескольких элементов доступны на сайте ([http:// www.openmx-square.org/](http://www.openmx-square.org/)).

Пакет позволяет проводить ab initio расчеты для периодических структур и кластеров. Пример расчетов можно найти в [126]

NanoHive симулятор

NanoHive-1 - это модульный симулятор, используемый для моделирования физического мира на нанометровом масштабе. В NanoHive-1 учтены такие вычислительные особенности наносистем, как:

1. Число и сложность факторов, которые имеют важное значение при моделировании нанопространства.
2. Вычислительная сложность, приходящаяся на каждый атом в единицу времени в элементарной ячейке пространства.

Важна возможность расчета такого количества факторов, которое позволяет учесть эффект каждого атома в нанопространстве.

Пакет GAMES (General Atomic and Molecular Electronic System)

Это пакет общего назначения. В состав пакета программ для вычислений по методу HF, функционалу плотности (DFT). Пакет содержит выходные характеристики, необходимые для приложений. Разработка пакета была начата в 1981 году как собрание кодов квантовой химии сотрудниками проекта the National Resources for Computations in Chemistry и поддерживался NSF и DOE (США). Пакет развивался как параллельный код с 1993 года и поддерживается сейчас в департаменте химии государственного университета штата Айова США. Одно из последних описаний пакета можно найти в статье [18].

Имеются установки пакета на платформах IBM под операционной системой AIX. Копия кода свободно распространяется.

Пакет Gaussian

Пакет Gaussian предоставляет возможности вычислений одно и двух электронных интегралов от гауссовой функции общего вида. Базисными функциями могут быть либо гауссианы в декартовых координатах, либо функции угловых моментов. Интегралы по базисным функциям могут быть сохранены в памяти.

Пакетом поддерживаются самосогласованные вычисления волновых функций Хартри-Фока с использованием заполненных оболочек (RHF), вычисления по неограниченному методу HF (UHF) с открытыми оболочками и ограниченному методу с открытыми оболочками HF (ROHF). Имеется возможность проведения вычислений корреляционной энергии с использованием теории возмущений Меллера-Плессета взаимодействия конфигураций (CI), связанных кластеров с двойной подстановкой (CCD) и т.п.

В пакете имеются программы вычисления переходных состояний и непрерывной оптимизации переходных состояний и путей реакций. Все стандартные входные файлы задаются в свободном формате. Разумные входные данные принимаются по умолчанию. Возможности пакета позволяют пользователю устроить интерфейс своего кода с Gaussian.

Технические возможности системы Gaussian можно найти на сайте [http :
//www.gaussian.com/g_ur/g03mantop.html](http://www.gaussian.com/g_ur/g03mantop.html)

MOLCAS

Molcas - это пакет некоммерческих программ квантовой химии, разработанный учеными и для использования учеными. Авторы старались собрать в пакете опыт и знания в вычислительной квантовой химии. Molcas - это исследовательская программа и используется как платформа для разработки новых методов. Большинство кодов, входящих в пакет, заново разработаны. Основная философия Molcas в подходе "ab initio" состоит в возможности изучения очень общей электронной структуры для молекулярных систем как в основном, так и в возбужденном состоянии. Ключевая особенность Molcas - это использование многоконфигурационного

подхода.

Пакет ADF - (Amsterdam Density Functional)

ADF - это пакет программ, написанных на языке FORTRAN, для вычисления конфигураций атомов и молекул (в газовой форме или растворе). Основан на теории функционала плотности. ADF может быть использован для изучения в таких областях, как молекулярная спектроскопия, органическая и неорганическая химия, кристаллография и фармакохимия. Пакет ADF имеет следующие функциональные возможности:

- Оптимизация геометрии для желаемой молекулы.
- Вычисление переходных состояний и активационных барьеров между реагентами и продуктами.
- Вычисление энтропии, внутренней энергии.

Имеется описание пакета, примеры заполнения матрицы геометрии атомов и другие входные файлы.

По желанию могут быть использованы приближения локальной плотности или обобщенная градиентная аппроксимация. Руководство по использованию и примеры можно найти в Интернете:

<http://www.scm.com/Doc/Doc2002/ADFUsersGuide.pdf>

<http://www.scm.com/Doc/Doc2002/Examples.pdf>

Пакет VASP (Vienna Ab initio Simulation Package [126]).

VASP - это комплекс программ для моделирования квантовомеханической молекулярной динамики ab initio с использованием псевдопотенциалов. Подход, использованный в VASP, основан на аппроксимации локальной плотности со свободной энергией как вариационной величине и точном определении основного электронного состояния на каждом шаге вычислений молекулярной динамики. VASP использует эффективную схему матричной диагонализации. Эта техника обходит все проблемы, потенциально существующие в оригинальном методе Кар-Паринелло, основанном на совместном интегрировании электронных и ионных уравнений движения. Взаимодействие между ионами и электронами описывается ультра-мягким

псевдопотенциалом Вандербилта (US-PP), позволяющим уменьшить число плоских волн, приходящихся на атом для переходных металлов и первых грубых элементов. Силы и полный тензор деформаций может быть вычислен и использован для релаксации атомов в их мгновенное основное состояние. В любых программах плоских волн время вычислений масштабируется как N^3 для некоторых частей кода, где N есть число валентных электронов в системе. VASP будет полезен для систем, имеющих порядка 4000 валентных электронов.

VASP может быть использован на супер-скалярных процессорах, векторных и параллельных компьютерах. В настоящее время код поддерживается на платформах Пентиум II, III, IV, DEC Alpha под операционной системой LINUX, а также IBM, Cray T3E, NEC, HP, SUN. Поддерживается фортрановский компилятор Интел. Документация может быть получена по ссылке <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/>. Версия VASP 5 соответствует 2007 году.

Теперь приведем разработки *ab initio* методов и программ для современных параллельных компьютеров

Пакет SIESTA

В пакете реализован метод функционала плотности с использованием стандартных, сохраняющих норму, псевдопотенциалов и удобного численного LCAO базиса. Базисные функции и электронная плотность проектируются на пространственную сетку для вычисления потенциалов Хартри и обменно-корреляционного потенциала и матричных элементов с числом операций, масштабируемым линейно с размером системы. Используется модифицированный функционал энергии, минимизация которого производится с помощью ортогональных волновых функций. Главное свойство пакета - это линейное масштабирование с размером системы. Силы и напряжения вычисляются точно и эффективно, тем самым позволяя проводить структурную релаксацию и моделирование молекулярной динамики.

Код LSMS

В работе [23] описан новый параллельный метод “*ab initio*” (LSMS) сложности порядка N для задач нанотехнологий для твердого тела.

Возможность дизайна материалов на наномасштабах содержит значительные научные и технологические возможности благодаря тому факту, что наноструктурированные материалы могут иметь физические и химические свойства, которые отличаются как от характеристик изолированных атомов, так и от характеристик материала на макроуровне. Однако, нанонаука выдвигает новые требования на методы вычисления из первых принципов. Прежде всего, огромное число атомов в наносистеме. Например, нано-метровый куб железа, содержит порядка 12000 атомов. В коде учтены недавние продвижения в методе локально самосогласованного множественного рассеяния (LSMS - Locally self-consistent multiple scattering) [23]. В коде используется техника вычислений из первых принципов, имеющая масштабирование порядка N и пригодная к использованию массивно-параллельных вычислений, что делает возможным прямые квантовые вычисления наноструктурированных материалов. Применяемый метод предназначен для проведения моделирования электрических и магнитных свойств наноструктурированных материалов с размерностью близкой к 10 нанометрам. В [4] предложено новое применение этого метода и описаны вычисления, содержащие 16000 атомов для моделирования электрических и магнитных структур, вычисляемых для наночастиц железа, включенных в кристаллическую матрицу алюминиды железа.

Код CPMD

Этот код развивается и поддерживается Швейцарской исследовательской лабораторией IBM и имеет возможности, близкие к двум описанным выше кодам. Описание кода можно найти на сайте

<http://www.zurich.ibm.com/deepcomputing>

В настоящее время код поставлен на факультете ВМК МГУ на супер-компьютерах IBM, установленных на факультете (IBM pSeries 690 Regetta и Blue Gene/P). Более подробное описание метода Кар-Парринелло, представляющего основу кода, мы рассмотрим в следующих главах.

Общие замечания об использовании пакетов программ

Может сложиться впечатление, что обилие разработанных пакетов программ приводит к упрощенному выводу: “взял программу, пошел считать и нет проблем”.

Определение устойчивой структуры молекул с точки зрения вычислительной математики представляет собой сложную проблему нелинейной оптимизации. Проблемы, возникающие при этом, те же, что и при определении стационарных точек нелинейной функции многих переменных не заданной аналитически. При этом рельеф поверхности деформируется из-за термического или квантового перемещения ядер. Успех зависит от нескольких традиционных аспектов.

1. Выбор начального приближения.

В применении к обсуждавшимся проблемам это означает удачный выбор начального приближения для геометрии молекул. Знание свойств симметрии, энергетических характеристик, разработанных в квантовой химии, позволяет сделать этот выбор. Это принципиальный вопрос, а не просто вопрос о времени вычислений. Неверный выбор начального приближения может привести к расходимости тех итерационных процессов, которые заложены в существующих программах. Универсального метода для любого начального приближения не существует. Заметим, что разработаны пакеты, позволяющие визуализировать компоновку молекулярной структуры и задание координат ядер.

2. Выбор представления решения в виде набора базисных функций.

Выбор набора базисных функций в традиционных вариационных методах *ab initio* влияет на время вычислений. Например, удачный выбор разумного семейства молекулярных орбиталей позволяет существенно сократить время вычислений. Но, с точки зрения вычислительной математики, этот вопрос не является принципиальным для решения задачи поскольку, если в качестве базиса используется полная замкнутая система функций, то процесс будет сходиться при увеличении числа функций. Скорость же сходимости будет определяться удачностью выбора базиса. Важна также интерпретация базисных функций, помогающая понять результаты вычислений.

3. Расчет возбужденных состояний, возможный в методе HF.

Это означает, что при наличии основного минимума должна существовать возможность численного определения локальных минимумов. В численном смысле это означает расчет малых величин при наличии в задаче больших параметров нуле-

вого порядка в основном состоянии. Эта проблема решается и известно несколько традиционных подходов в вычислительной математике. Однако, при ее решении известно, что лучший подход зависит от решаемой задачи и требований точности вычислений. Таким образом, это проблема точности.

4. Проблема расчета неустойчивых наносистем.

Наносистемы, как правило метастабильны. Принципиальный вопрос возникающий при вычислениях таких систем, это численно устойчивый метод определения параметров неустойчивой системы. При этом надо научиться отделять численную неустойчивость от физической.

Базы данных

При проведении вычислений первым и одним из важных вопросов является тестирование расчетов. Как правило, это делается на известных аналитических решениях, которых в данной области очень мало - всего четыре-пять. Они представляют очень упрощенные ситуации. Поэтому проблема решается сравнением с известными, проверенными с экспериментом, полученными ранее вычислениями. Сравнение с хорошо проверенными экспериментами в подходящих условиях является следующим уровнем тестирования. Приведем ссылки на базы данных, в которой можно найти соответствующие данные.

- NIST Computational chemistry Comparison and Benchmark DataBase (<http://stdata.nist.gov/cccbdb/>). NIST содержит базу данных тысячи вычислительных и экспериментальных результатов для сотен систем.
- Computational Chemistry Wiki(<http://compchemwiki.org/index.php>)

9 Терафлопсные вычисления для моделирования в нанотехнологиях.

За последние 20-30 лет достигнут значительный прогресс в методах из первых принципов для вычисления свойств материалов на квантовом уровне. Во многом методы основаны на методе локальной аппроксимации плотности LDA [15] или обобщенной градиентной аппроксимации GGA [127] в теории функционала плотности DFT [79].

Ясно, что дизайн материалов на наомасштабах содержит значительные научные и технологические возможности благодаря тому факту, что нано-структурированные материалы могут иметь физические и химические свойства, которые отличаются как от характеристик изолированных атомов, так и от характеристик материалов на макро-уровне. Однако, нанонаука выдвигает новые требования на методы вычисления из первых принципов потому, что присутствуют от сотен до миллиона атомов даже в простейших нано-структурированных материалах. Недавние продвижения в методе локально самосогласованного многократного рассеяния привели к созданию комплекса программ LSMS [23]. Комплекс программ основан на вычислениях из первых принципов имеющих масштабирование сложности порядка N и предназначен для использования массивно- параллельных вычислений, что делает возможным прямые квантовые вычисления нано-структурированных материалов. Этот метод является “сильно” масштабируемым на массивно-параллельных суперкомпьютерах.

На атомном масштабе современные *ab initio* вычисления электронной структуры позволяют определять фундаментальные электрические и магнитные свойства, такие, как электрическая проводимость, магнитные моменты, обменные взаимодействия, магнито-кристаллическая анизотропия материала или атомных кластеров. Существуют несколько *ab-initio* методов, основанных на методе DFT. Представление решений зависит от типа базисных функций, используемых в разложении орбиталей Кона-Шэма. Обычно они разбиваются на два широких класса: локальные атомистические орбитали (т.е. функции гауссовского типа) и плоские волны.

Конечно, этого можно избежать, используя представление базисных функций всех вместе путем численного решения уравнения Шредингера на сетке или конечными элементами. Выбор техники и базисных функций делается в целях минимизации вычислительных затрат и облегчения программистских усилий, но с поддержанием достаточной численной точности.

Теоретический подход к моделированию материалов обычно начинается с конструирования элементарной ячейки, которая повторяется вдоль x, y и z направлений, заполняя все пространство. Элементарная ячейка состоит из соответствующих атомов в заранее определенных пропорциях и в распределении в реальном пространстве и должна соответствовать атомной композиции и пространственному расположению в действительном материале. Фундаментальная проблема возникает, однако, с традиционными методами *ab-initio*, когда они применяются к элементарной ячейке содержащей большое число атомов (более ста). Число операций с плавающей запятой возрастает как третья степень числа атомов N_a в элементарной ячейке ($O(N_a^3)$). Другая проблема с традиционными методами *ab-initio* - это потеря эффективных схем для параллельного исполнения, в особенности, когда число атомов велико. Эта проблема возникает в основном из-за того факта, что исходная вычислительная задача глобальна по природе.

Из за упомянутых проблем, прямое использование традиционных методов *ab-initio* для определения электронной структуры нано-структурированных материалов очевидно невозможно. Начиная с 1990х делались попытки разработать методы порядка $O(N_a)$, для которых вычислительная сложность масштабируется линейно с числом атомов в элементарной ячейке.

Описанный выше метод LSMS [23] имеет порядок N в приближении всех электронов к *ab-initio* электронным вычислениям. Под всеми электронами мы понимаем то, что электронные состояния как для валентных, так и для остовных электронов, рассматриваются на равной основе в противоположность к большинству методов псевдопотенциалов, где остовные электроны не рассматриваются явно. Метод LSMS основан на теории многократного рассеяния в реальном пространстве (MST-real space multiple scattering theory) [129], в которой электрон под влиянием DFT-

LDA (или GGA) потенциала, “видит” каждый атом в кристалле как независимый рассеиватель. Уравнения MST описывают распространение электронов в материалах. Функция Грина для одноэлектронного уравнения Шредингера в приближении Кона-Шэма дается удобным аналитическим выражением [130]. Если использовать преимущества аналитических свойств функции Грина, то вычисления становятся достаточно прозрачными. Использование функции Грина не делает вычисления кристаллических волн необходимыми и, как результат, нет необходимости для затратных по времени процедур ортогонализации и нормализации. Другое преимущество заключается в том, что требующиеся глобальные операции для получения функции Грина, - это вычисление матрицы многократного рассеяния для каждого атома. Использование методов функции Грина не ликвидирует плохое масштабирование $O(N_a^3)$ потому, что матрица многократного рассеяния требует обращения матрицы, размер которой пропорционален числу атомов в элементарной ячейке. Масштабирование порядка N достигается при аппроксимации, которая пренебрегает процессом многократного рассеяния вокруг атома, если они включают атомы, расстояние от которых больше, чем некоторый радиус обрыва (R_{LIZ}). Пространство внутри R_{LIZ} называется локальной зоной взаимодействия (LIZ). Идея такой аппроксимации основана на наблюдении того факта, что процесс рассеяния, включающий далеко расположенные атомы влияет на локальные электронные состояния все меньше и меньше с увеличением расстояния от изучаемого рассеивателя. Это приближение применяется следующим образом. Очерчивается сфера (LIZ) с заранее определенным радиусом. Вокруг атома i вычисляется матрица рассеяния только для процесса рассеяния, включающего атомы, заключенные в сфере. Вычисляется функция Грина и затем вычисляется электронная плотность и плотность магнитного момента в области вблизи атома. Эта процедура повторяется для каждого атома в элементарной ячейке.

Описанный метод LSMS имеет три очевидных преимущества. Во-первых, временные затраты на вычисление функции Грина для атома не зависят от числа атомов в элементарной ячейке. Они в большей степени зависят от размера LIZ, т.е. от числа атомов, включенных в сферу. Вследствии этого вычисления функции Грина

следует повторить для каждого атома. Временные затраты на полное вычисление электронной структуры масштабируется только линейно по отношению к числу атомов в элементарной ячейке. Во-вторых, - это внутренний параллелизм метода, т.к. вычисления функции Грина для каждого атома и каждая точка по энергии вдоль сложного контура существенно независимы. Соответственно, нет глобальных операций в процессе вычисления функции Грина. И, наконец, единственной глобальной операцией является тривиальное вычисление полного заряда системы и следовательно химического потенциала. Вследствии этого код является высоко параллельным.

Следует отметить, что кулоновские взаимодействия рассматриваются без приближений, и следовательно, не являются линейными по N . Они не занимают много времени так, как легко вычисляются для суперячеек с использованием матрицы Маделунга.

Показано, что метод LSMS является очень полезным для изучения электронных и магнитных структур аморфных сплавов и твердых растворов замещения. Созданный код по данному методу стал первым научным приложением прошедшим терафлопсный барьер скорости вычислений при исследовании магнитных свойств неколлинеарных магнитных структур атомов железа [8]. Последние измерения свойства масштабирования порядка N выполнены на компьютере Cray-XT3 (bigben) и показаны на рис. 19. На рис. 19 показано число операций с плавающей точкой в зависимости от числа узлов занятых в вычислениях. Меняя размер LIZ до экстремальных размеров (включая 136 соседних атомов), размер двойной комплексной матрицы рассеяния достигал при этом 3472×3472 , было возможным проводить расчеты, используя 80% пиковой производительности системы. Результаты измерения масштабируемости показаны на рис.20.

На этом рисунке показано время вычислений для фиксированного размера задачи в зависимости от числа использованных процессоров.

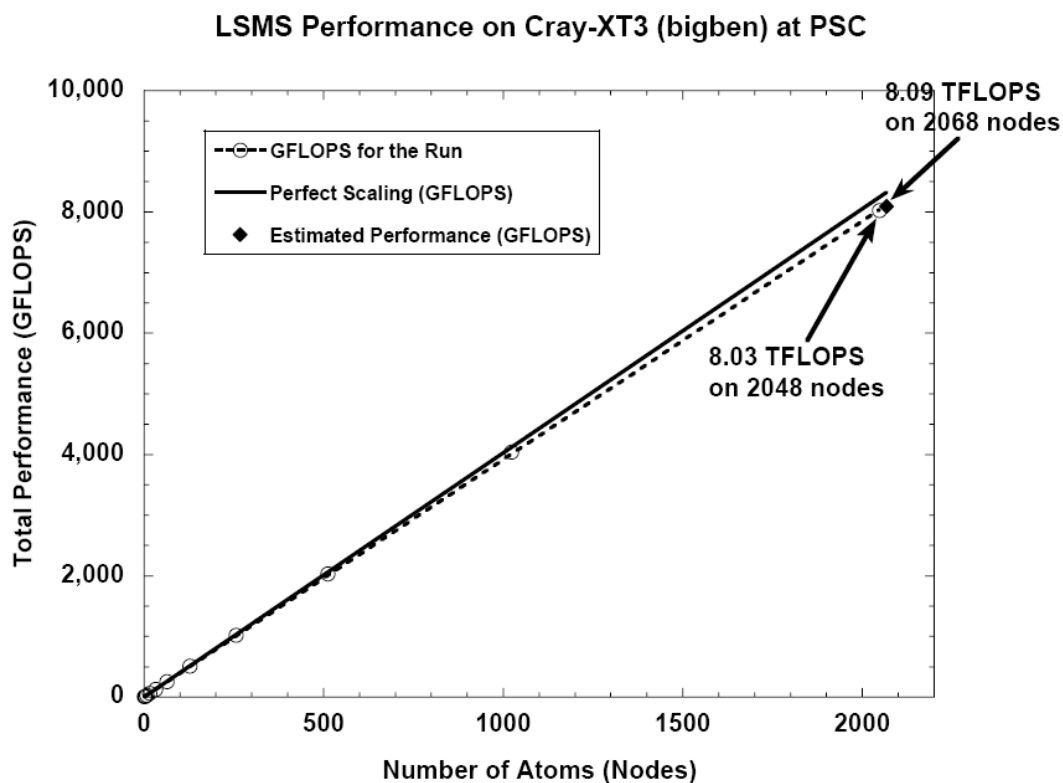


Рис. 19: Скэйлинг порядка $O(N)$ кода LSMS на компьютере CRAY XT3. В качестве теста производительности выбран набор спин неколлинеарных вычислений для бсс Fe с 1,2,4,8,16,32,64, 128,256,512,1024,2048 атомов соответственно. Каждый атом отображается на узел. Измерения выполнены в Суперкомпьютерном Центре Питсбурга. С параметром LIZ=137 атомов код достиг производительности 8.03 терафлопс на 2048 узлах.

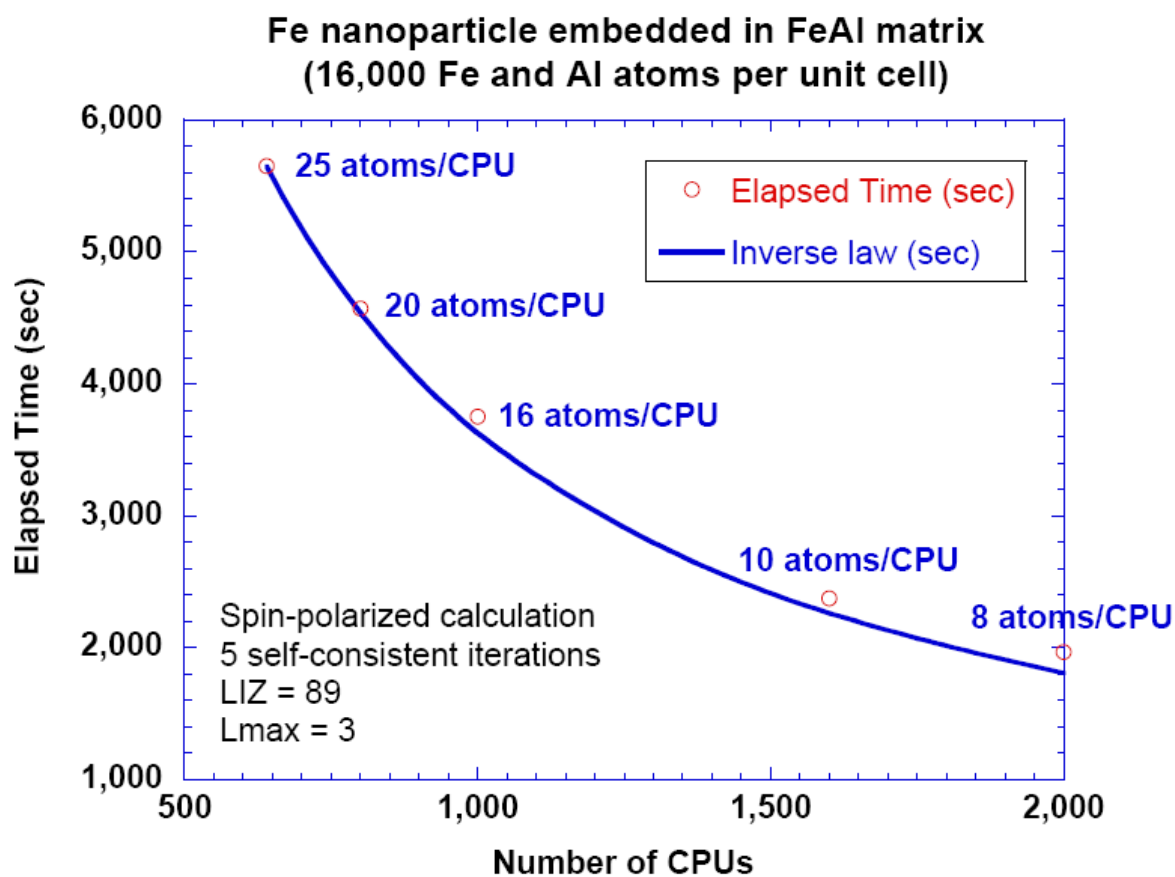


Рис. 20: “Сильный” скэйлинг (или Амдал - скэйлинг) кода LSMS, измеренный на компьютере CRAY XT3. Вычисления электронной структуры того же типа (наночастица, Fe включенная в матрицу FeAl с 16000 атомов Fe и Al в элементарной ячейке) выполнены на 640, 800, 1000, 1600, и 2000 узлах соответственно. Сплошная кривая есть идеальный “сильный” скэйлинг, а кружочки представляют действительное время вычислений.

10 Примеры использования численных моделей в задачах нанотехнологий.

10.1 Устройства хранения данных. Нано-память.

В работе [115] описано использование необычного фазового перехода в ферроэлектрических нанодисках и наностержнях.

Объемные ферроэлектрики претерпевают структурные фазовые переходы при низких температурах, давая мульти-стабильные (много минимумов), вырожденные состояния со спонтанной поляризацией. Достижение этих состояний путем приложения внешнего электрического поля с изменяющимся направлением есть ключевой принцип действия таких устройств, как нелетучий ферроэлектрический случайный доступ к памяти (NFERAMs) [116]. По сравнению с объемными ферроэлектриками использование низко-размерных конечных ферроэлектрических структур может увеличить плотность NFERAMs записи [117]. Но это зависит от того, что такие мульти-устойчивые переходы существуют в низкоразмерных структурах. Предыдущие исследования показали, что такие фазовые переходы невозможны в одномерных системах и становятся значительно меньше при дальнейшем уменьшении размерности. В работе [115] на основе модели из первых принципов проведено изучение ферроэлектрических дисков и стержней технологически важных $Pb(Zr, Ti)O_3$ твердых расплавов. Продемонстрировано существование ранее неизвестных фазовых переходов в ноль-размерных ферроэлектрических наночастиц. Найдено, что минимальный диаметр дисков, которые показывают низкотемпературную структурную бистабильность, равен 3.2 нм, что позволяет достичь плотности NFERAM до $60 \cdot 10^{12}$ битов на квадратный дюйм, т.е. на пять порядков больше, чем созданные в настоящее время. Полученные результаты предлагают инновационное использование ферроэлектрических наноструктур для хранения данных и имеют фундаментальное значение для теории фазовых переходов в низкоразмерных системах.

Одно из главных различий между ферроэлектрическими наноструктурами и бесконечными объемными материалами состоит в существовании у первых деполя-

ризованного поля из-за нескомпенсированного заряда на поверхности. Деполяризованное поле (величина его может быть $10^4 kVcm^{-1}$) способно подавлять спонтанную поляризацию. Это находится в согласии с недавними экспериментальными и теоретическими исследованиями, говорящими о том, что ферроэлектрический образец остается параэлектрическим при очень низких температурах (50K) [118].

Моделирование из первых принципов показало, что:

- 1) фазовые переходы в действительности существуют в ноль-размерных ферроэлектрических наноструктурах;
- 2) эти фазовые переходы значительно отличаются от существующих в объемных материалах в том смысле, что они приводят больше к формированию спонтанного тороидального момента ниже критической температуры;
- 3) необычные характеристики результирующих низко-температурных фаз делают возможными новые устройства NFERAM с уникальными возможностями.

В расчетах использовалась решетчатая модель, на которой размещались диполи. Выбран эффективный гамильтониан, определяющий энергию диполей в модели PZT

10.2 Материалы.

В [119] предложена квантовая жидкость из металлического водорода на основе моделирования из первых принципов. Ранее предполагалось, что твердый водород переходит в металлическое, щелочно-подобное кристаллическое состояние при достаточно высоком давлении. Однако, некоторые теоретические модели показывают, что сжатый водород может формировать необычную двух-компонентную (протоны и электроны) металлическую жидкость при низких температурах. Возможно существование жидкостного основного даже при нулевых температурах. Существование таких новых состояний материи зависит от присутствия максимума в кривой температуры плавления от давления. В работе [119] проведено моделирование из первых принципов, в котором получена кривая плавления до 200 GPa. Как только молекулярный водород сжат, он переходит в низкотемпературную квантовую жидкость перед тем, как стать моноатомным кристаллом. Длиннодействующие кулоновские

взаимодействия и большое компонентное отношение масс в водороде может приводить к совсем другим свойствам [120].

Для моделирования из первых принципов использовалась молекулярная динамика. Вычисления проводились с помощью кода GP, разработанного Ф. Гиджи. Код использует модель Кар-Парринелло (CP) [51]. Многочастичная проблема для электронов в коде решалась квантовомеханически на основе обобщенного градиентной аппроксимации в рамках теории функционала плотности. Ионы передвигались классически. В действительности, вычисления выполнены для дейтерия вместо водорода, что позволяет увеличить шаг по времени из за замены более тяжелыми ионами: 2 а.е. и 3 а.е. Точность выбранных псевдопотенциалов была предварительно оттестирована. Получено, что электроны остаются около поверхности Борна-Оппенгеймера. Использование CP-MD приводит к систематическому сдвигу на 0.5 GPa как в твердой, так и в жидкой фазах.

10.3 Использование методов “ab initio” для изучения наноматериалов и наноморфологии

В ряде ведущих научных центров широко используется моделирование из первых принципов для изучения наноматериалов. Например, в департаменте материалов Оксфордского университета проводятся фундаментальные исследования формы наноматериалов (наноморфология) и того как она влияет на фазовые переходы и сосуществование фаз. Используя термодинамику и ab initio компьютерное моделирование, в выполняемые проекты включают разработку общей, многомасштабной теории нано-морфологии, зависящей от экспериментальных факторов, таких как размер, состав, температура, дефекты и поверхностная химия. Проводятся исследования того, как эффекты формы влияют на устойчивость примесных и беспримесных углеродных наноматериалов, таких как наноалмаз, алмазные нити и гибридные нанокarbonы.

Использованные вычислительные модели и алгоритмы

Вычисления в описываемых проектах выполнены с использованием пакета про-

грамм VASP. Напомним, что пакет основан на теории функционала плотности DFT с обобщенной градиентной аппроксимацией GGA с обменно-корреляционным функционалом Perdew и Wang. Основные электроны трактуются неявно с помощью ультрамягких псевдопотенциалов типа Вандербилта (US-PP), валентных электронов и вакуумного пространства, разложенного по базису плоских волн. Структурные релаксации достигаются минимизацией свободной энергии системы с использованием эффективной процедуры матричной диагонализации основанной на последовательном методе минимизации ошибки.

Теория и моделирование наноморфологии

В [5], [6], [7] разрабатывается новая, зависящая от формы, модель, способная описывать термодинамику произвольного квази-нульмерного нанокристалла (включая квантовые точки) и квази-одномерных структур (наностержней и нанорыволок) с простой, либо со сложной полиэдровой формами. Используя эту модель, можно исследовать равновесную форму наноматериалов как функцию некоторого числа экспериментально измеряемых параметров, таких, как размер, температура, поверхностная химия или химический потенциал. Последние продвижения в этих исследованиях включают дополнительные члены для описания планарных эффектов, таким образом давая возможность моделировать двойниковые и десятигранные структуры. Одной из целей описываемых исследований являлась исследование фазовой устойчивости полиморфов как функции формы (и создания диаграммы форма-фаза) и сравнение относительной устойчивости неравновесных форм.

10.4 Локализация и координация примесей и дефектов в нанокристаллическом алмазе

Методы функционала плотности с тесными связями (Density Functional tight binding - DFTB) используются для вычисления поверхности потенциальной энергии (PES) для определения энергетически предпочтительных замещающих мест для включения экспериментально важных примесей и дефектов в макрочастицу наноалмаза и маркер-алмаз (приблизительно 2 нм в диаметре) и в границы на-

нокристаллических алмазных зерен. Это вычисление включает явное сравнение сердцевинных областей с различными кристаллографическими уникальными поверхностями граней и углов и фуллереновых оболочек в маркированно-алмазных структурах. В дополнение к этому изучается влияние поверхностных, граничных и угловых примесей на распределение заряда. Исследуется зависимость от формы распределения заряда в неактивированной алмазной частице различных размеров.

10.5 Формирование роста гибридных углеродных наноматериалов

Исследования нового класса гибридных наноуглеродных материалов характеризуется однородным покрытием наноалмазов (с диаметром в диапазоне 20-100 нм), собирающихся вокруг ядра и произрастающих непосредственно из одиночностенных нанотрубок (SWNTs) и связок из SWNTs до 15 микрометров длиной. Упорядоченные массивы гибридных наноуглеродных структур выращиваются в модифицируемом CVD-реакторе посредством реакций между углеродным порошком и атомным водородом. Интерфейсная структура, концентрация вокруг ядра, механизм кристаллизации и роста наноалмазных покрытий исследуются с помощью компьютерного термодинамического моделирования с использованием методов *ab initio*, таких, как теория функционала плотности (DFT) и функционала плотности с сильными связями (DFTB). Приведем примеры решаемых задач.

1. Исследование формы и фазовой устойчивости наночастиц коллоидного оксида.
2. Изучение структуры, формы и фазовой устойчивости наноматериалов из нитрида бора.
3. Моделирование формирования полупроводниковых квантовых проволок.
4. Исследование формы и структуры золотых наночастиц.

11 Метод молекулярной динамики. Вычисление макроскопических параметров системы усреднением по времени.

Метод молекулярной динамики является одним из основных методов в вычислительных нанотехнологиях, так как позволяет рассчитывать новые материалы на молекулярном уровне и создавать наносистемы с желаемыми транспортными свойствами [1], [50] - [84].

11.1 Расчет макроскопических, термодинамических параметров. Вириальное уравнение состояния.

Состояние газа определяют макроскопические параметры. Например, давление P , температура T , объем V - есть параметры состояния. Состояние определяется двумя из этих трех параметров. Каждый параметр есть функция двух других. Изменение любого из них должно сопровождаться внешней работой. Уравнение, связывающее все три величины - давление, температуру и объем газа, для данной его массы называется уравнением состояния:

$$P = f(V, T). \quad (407)$$

В термодинамике уравнения состояния берутся из опыта. В молекулярно-кинетической теории уравнение состояния можно получить из представлений о движущихся молекулах, их взаимодействиях между собой и со стенками сосуда, в котором находится газ.

Вириальное уравнение состояния

Допустим, мы задали силу $\mathbf{F}_{ij}$ - силу с которой i -я молекула действует на j -ю молекулу, причем $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$. Пусть $\mathbf{F}_i^w$ - сила, с которой стенки сосуда действуют на молекулы газа. Тогда уравнения движения каждой молекулы имеют вид:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (408)$$

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i^w + \sum_j \mathbf{F}_{ij}. \quad (409)$$

Рассмотрим произведение $m\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_i$, просуммируем по всем молекулам $\sum_{i=1}^N m\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_i$.

Возьмем теперь производную от этого выражения:

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N m\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^N m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_{i=1}^N m d\mathbf{v}_i \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}. \quad (410)$$

Подставим справа вместо производной скорости по времени ее выражение из уравнения движения (409) и получим:

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N m\mathbf{v}_i \cdot \mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i^w + \sum_j \mathbf{F}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i^2}{2}. \quad (411)$$

Обозначим кинетическую энергию и ее среднее через:

$$E_K = \sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i^2}{2}, \quad (412)$$

$$\overline{E_K} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i \frac{\mathbf{v}_i^2}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (413)$$

Усредним по времени обе части равенства. Усреднение левой части даст нуль, т.к.

$$\frac{dA(t)}{dt} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} \frac{dA}{dt} dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} (A(t_0 + t) - A(t_0)) = 0 \quad (414)$$

для ограниченной $A(t)$.

Следовательно, из (411) получаем:

$$2N\overline{E_K} = \overline{\sum_{i=1}^N (\mathbf{F}_i^w + \sum_j \mathbf{F}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_i}. \quad (415)$$

Правая часть этого соотношения называется вириалом. Учитывая, что средняя кинетическая энергия связана с определением температуры $\overline{E_K} = \frac{3}{2} kT$

получим соотношение

$$\overline{\sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i} = -3NkT \quad (416)$$

называемое теоремой вириала.

Усредненное по времени значение $\mathbf{F}_i^w$ на единицу площади дает давление P , а вириал, соответствующий этой силе, равен:

$$\overline{\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i^w \cdot \mathbf{r}_i} = - \int_S P \cdot (\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{r}) dS = -P \int_V \text{div} \mathbf{r} dV = -3P \int dV = -3PV. \quad (417)$$

В отсутствии сил взаимодействия $\mathbf{F}_{ij} = 0$ (идеальный газ)

$$2N\overline{E_k} = 3PV \quad (418)$$

или

$$P = \frac{2}{3}n\overline{E_k} = nkT, n = \frac{N}{V}. \quad (419)$$

Вириал, соответствующий межмолекулярным, силам равен:

$$\overline{U} = \sum_i \sum_j \overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \overline{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{ij}}. \quad (420)$$

Чтобы подсчитать этот вириал, надо знать траекторию частиц. Тогда вириальное уравнение состояния примет вид:

$$P = \frac{2}{3}n\overline{E_k} + \frac{\overline{U}}{3V}. \quad (421)$$

Если радиус действия межмолекулярных сил много меньше расстояния между молекулами, то значение $\overline{U}$ близко к нулю и справедлива формула Бернулли. В общем случае нужно пользоваться соотношением:

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \overline{\sum_{j=1}^{3N} r_j \frac{\partial U}{\partial r_j}}. \quad (422)$$

11.2 Алгоритм молекулярной динамики

Методом молекулярной динамики рассчитывается траектория движения совокупности молекул, каждая из которых подчиняется классическим законам движения.

Задание гамильтониана

Пусть молекулярная система состоит из N частиц и описывается гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U(r_{ij}). \quad (423)$$

Заметим, что вдоль траектории системы в фазовом пространстве

$$H = E = \text{const}. \quad (424)$$

Введем объем V МД-ячейки при сохранении постоянной концентрации $n = \frac{N}{V}$. Считаем $N = const$. Тем самым введена кубическая ячейка с объемом $V = L^3$.

Задание микроканонического ансамбля.

Мы хотим рассчитывать молекулярную динамику микроканонического ансамбля с фиксацией макроскопических параметров:

$$E, N, V = const. \quad (425)$$

Необходимо рассчитать эволюцию системы вдоль траектории с постоянной энергией в фазовом пространстве.

Уравнения движения частиц. Задание гамильтониана определяет уравнения движения частиц. Уравнения имеют вид

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (426)$$

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \sum_j \mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (427)$$

Здесь сила, действующая на i -ю частицу определяется градиентом потенциала $\mathbf{F} = -\nabla U$. Уравнения следует дополнить начальными условиями $\mathbf{r}_i(0), \mathbf{v}_i(0)$.

Начальные условия определяют инициализацию системы, ее первоначальное положение в нужной области фазового пространства. Вообще говоря, начальные условия неизвестны, но некоторым образом определены заданием температуры T^* . Начальные положения частиц задают на выбранной сетке. Начальные скорости генерируют случайным образом с распределением Максвелла.

$$f(v) \sim v^2 e^{-\frac{v^2}{kT^*}}. \quad (428)$$

Заметим, что инициализированная система не будет иметь требуемую энергию E^* . Кроме того, скорее всего система не будет находиться в равновесном состоянии в начальный момент.

Численное решение уравнений движения.

Для численного решения уравнений движения часто используется алгоритм Верлета в скоростной форме (эквивалентен схеме с перешагиванием).

Вычисляем положения частиц на временном шаге $n+1$:

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \tau \mathbf{v}_i^n + \frac{\tau^2}{2m} \mathbf{F}_i^n. \quad (429)$$

Вычисляем скорости на временном шаге $n+1$:

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \frac{\tau}{2m} (\mathbf{F}_i^{n+1} + \mathbf{F}_i^n). \quad (430)$$

Задание граничных условий.

Поставим граничные условия таким образом, чтобы моделировать бесконечную среду. Это будут периодические граничные условия, когда основная ячейка повторяет себя бесконечное число раз, т.е.

$$A(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r} + \mathbf{k} \cdot L), \mathbf{k} = k_1, k_2, k_3. \quad (431)$$

Приведем алгоритм реализации граничного условия. Если частица пересекла грань основной ячейки, то она возвращается в ячейку с противоположной грани с той же скоростью. Если частица находится в точке $\mathbf{r}_i$, то имеются отображения частицы в точках $\mathbf{r}_i + \mathbf{k} \cdot L$. Благодаря периодическим граничным условиям, потенциальная энергия принимает вид:

$$U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} U(r_{ij}) + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{i < j} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{k} \cdot L|). \quad (432)$$

Чтобы избежать вычисления бесконечной суммы, обычно применяется следующее правило вычисления расстояния между частицами: частица в базисной ячейке взаимодействует только с каждой из $N-1$ других частиц в базисной ячейке или со всеми своими ближайшими отображениями:

$$r_{ij} = \min_{\mathbf{k}} (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{k} \cdot L|). \quad (433)$$

Отметим, что в этом случае имеет место обрезание потенциала и, следовательно, потеря фонового вклада удаленных частиц.

Усреднение по траектории.

Получение траектории системы $\mathbf{r}_i^n$ и $\mathbf{v}_i^n$ дает возможность рассчитать интересующие нас макроскопические характеристики усреднением по траектории. В

частности, кинетическая и потенциальная энергия равны:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{s} \sum_{n=1}^s \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (v_i^n)^2 = \frac{3}{2} kT, \quad (434)$$

$$\overline{U} = \frac{1}{s} \sum_{n=1}^s \frac{1}{2N} \sum_{i,j}^N U(r_{ij}^n). \quad (435)$$

Для любой изолированной системы полная энергия сохраняется. Вдоль любой траектории, интегрируемой при МД-моделировании, энергия должна оставаться постоянной: $E_{tot} = \overline{E_k} + \overline{U}$ и E и U изменяются вдоль траектории. Однако, система не будет иметь требуемой энергии E^* . Кроме того, система не будет находиться в равновесном состоянии. Необходима вторая фаза моделирования.

Достижение термодинамического равновесия.

В этой фазе интегрирования энергия либо добавляется в систему, либо отнимается до тех пор, пока не будет достигнуто необходимое значение. Таким образом, при интегрировании уравнений движения во времени система релаксирует в равновесное состояние. Равновесие считается достигнутым, если система срелаксировала к определенным средним значениям кинетической и потенциальной энергий.

Алгоритм достижения равновесной фазы следующий.

- Интегрировать уравнения движения на данном временном шаге.
- Вычислить кинетическую и потенциальную энергию.
- Если полная энергия отличается от требуемой, то нормировать скорости частиц. Энергия отводится из системы или вводится при помощи нормировки скоростей на фактор

$$\beta = \frac{\sqrt{v_{heat}^2}}{\sqrt{\overline{v^2}}} = \frac{\sqrt{v_{heat}^2}}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}}} = \sqrt{\frac{\frac{3}{2} kT}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}}} \quad (436)$$

- Повторить с первого шага, пока система не достигнет равновесия.
- Вычислить необходимые средние и рассчитать уравнение состояния (давление)

$$P = nkT - \frac{n}{6N} \frac{1}{s} \sum_{n=1}^s \sum r_{ij}^n \frac{\partial U}{\partial r_j^n}. \quad (437)$$

12 Молекулярная динамика со связями для моделирования систем макромолекул.

12.1 Взаимодействие молекул.

Квантовомеханический подход.

В адиабатическом приближении Борна-Оппенгеймера движение электронов независимо от движения ядер. Движение ядер описывается классическими уравнениями Ньютона под действием потенциальных сил, а сам потенциал создается окружающими ядра электронами. Структура, плотность электронного облака определяют поверхность потенциальной энергии. При изменении положения ядер необходимо рассчитать новую структуру основного электронного состояния.

Полная волновая функция представляется в этом приближении произведением ядерной и электронной частей:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) \cdot \Phi(\mathbf{R}_I), \quad (438)$$

где $\Phi(\mathbf{R}_I)$ - ядерная часть, $\psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\})$ - электронная волновая функция. Для нахождения электронной волновой функции надо решить стационарное уравнение Шредингера:

$$H_e \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}) = E(\{\mathbf{R}_I\}) \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_I\}), \quad (439)$$

в котором положения ядер являются параметрами, а H_e - электронный гамильтониан.

$$H_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}. \quad (440)$$

Уравнение Шредингера для ядерной волновой функции запишется в виде:

$$\left(\sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} + E(\{\mathbf{R}_I\}) \right) \Phi(\{\mathbf{R}_I\}) = E_{nuc} \Phi(\{\mathbf{R}_I\}). \quad (441)$$

При комнатной температуре это уравнение приводит к классическому приближению, в котором ядра движутся в эффективном потенциале $E(\mathbf{R}_I)$, создаваемом распределением электронной плотности. $E(\mathbf{R}_I)$ является поверхностью потенциальной энергии для движения ядер. В классическом приближении задание гамильтониана

$$H = \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} + \sum_{I,J} E(|\mathbf{R}_{IJ}|), \quad (442)$$

в котором $\mathbf{P}_I = M_I \mathbf{v}_I$ - классический импульс и $E(|\mathbf{R}_{IJ}|)$ - потенциал, определяет уравнения Гамильтона

$$\frac{d\mathbf{R}_I}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_I} \quad (443)$$

$$\frac{d\mathbf{P}_I}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (444)$$

Эти уравнения эквивалентны уравнениям Ньютона:

$$\frac{d\mathbf{R}_I}{dt} = \mathbf{v}_I, I = 1, 2 \dots N_{nuc} \quad (445)$$

$$M_I \frac{d\mathbf{v}_I}{dt} = - \sum_J \frac{\partial E(|\mathbf{R}_{IJ}|)}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (446)$$

Перед обсуждением решения полной квантовомеханической задачи в приближении Борна-Оппенгеймера обсудим приближенный подход к решению задачи построения поверхности потенциальной энергии $E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots \mathbf{R}_N)$.

Потенциальная кривая двухатомной молекулы.

Молекулой химики называют наименьшую частицу данного вещества, обладающую его основными химическими свойствами и способную к самостоятельному существованию. Молекула - физически устойчивая система из определенного числа ядер и электронов.

Говоря о физической устойчивости молекулы АВ, понимают под этим то, что объединение атомов А и В в молекулу сопровождается понижением энергии системы: энергия молекулы ниже суммарной энергии невзаимодействующих атомов. Энергия молекулы связана с тремя видами движения: электронного (движение электронов в поле ядер), колебательного (колебания ядер около положения равновесия), вращательного (вращение молекулы вокруг оси, проходящей через центр масс).

Эти три вида движения связаны, т.е. влияют друг на друга, но в приближении

Борна-Оппенгеймера можно пренебречь их взаимным влиянием, и тогда энергия молекулы может быть представлена как сумма электронной, колебательной и вращательной энергий:

$$E = E_e + E_{osc} + E_{rot}. \quad (447)$$

При этом $E_e \gg E_{osc} \gg E_{rot}$. Остановимся на электронной энергии. Так как масса электронов в тысячи раз меньше массы ядер, скорость движения ядер очень мала по сравнению со скоростью электронов. Поэтому движение электронов в молекуле можно рассматривать, считая, что в каждый момент ядра неподвижны. Данному фиксированному расположению ядер будет отвечать определенное значение электронной энергии. Она включает кинетическую энергию движения электронов, энергию взаимодействия электронов друг с другом и энергию притяжения электронов к ядрам. Если положение ядер изменится, изменится и поле, в котором движутся электроны, и в этом смысле электронная энергия будет функцией межъядерного расстояния. Обозначим ее как $E_e(|\mathbf{R}_{ij}|)$. Если удалить атомы А и В на бесконечное расстояние, то электронная энергия системы будет равна сумме электронных энергий невзаимодействующих атомов в основном состоянии:

$$E_e(\infty) = E_A + E_B. \quad (448)$$

При сближении ядер электронная энергия системы понижается и проходит через минимум при $R_{ij} = R_{ij}^{eq}$, $E_e(R_{ij}^{eq}) = E^{eq}$, где E^{eq} - определенная энергия основного электронного уровня молекулы. Межъядерное расстояние R_{ij}^{eq} , отвечающее минимуму кривой, называется равновесным.

Сила, действующая между атомами, связана с потенциальной энергией соотношением:

$$f(R) = -\frac{dE_e}{dR}. \quad (449)$$

На участке $R > R^{eq}$ преобладают силы притяжения, а на участке $R < R^{eq}$ - силы отталкивания. Кривая $E_e(R)$ называется потенциальной кривой. Разность электронной энергии невзаимодействующих атомов (448) и E_e представляет собой энергию диссоциации молекулы:

$$D_e = E_e(\infty) - E_e(R^{eq}). \quad (450)$$

Необходим учет колебания ядер и поправки в энергию диссоциации. В возбужденном состоянии молекула обладает иным межъядерным расстоянием. Итак, образование молекулы из атомов сопровождается понижением энергии на величину, равную D_0 . Соответствующая энергия при этом выделяется или в виде тепла, или в виде излучения. Обозначение D_0^0 означает, что молекула находится в основном состоянии (верхний индекс) и при нулевой температуре (нижний индекс 0). Обычно принято приводить D на величину, умноженную на число Авогадро, т.е. относить к одному молю вещества и выражать в джоулях. Для молекулы водорода $D_0(H_2) = 432,0670$ кДж/моль. Это означает высокую прочность молекулы водорода. При строгом расположении ядер молекула должна быть жесткой системой в равновесной конфигурации. Для двухатомных молекул единственный параметр - это межъядерное расстояние. Межъядерное расстояние в разных молекулах лежит в пределах 0.75-3.5 ангстрем. Обычно в ряду сходных молекул межъядерное расстояние тем короче, чем прочнее связь. Рассмотренные молекулярные параметры: D_0, R_{ij}^{eq} , частота колебаний ω_e и симметрия молекулы, определяют термодинамические свойства газообразных веществ и их реакционную способность.

12.2 Разделение сил взаимодействий на короткодействующие (локальные) и долгодействующие (нелокальные) силы

Заменим $\mathbf{R}_i$ на $\mathbf{r}_i$. При этом через $\mathbf{r}_i$ будем обозначать координаты ядер (или положительных ионов). Моделирование методом молекулярной динамики состоит в численном решении классических уравнений Ньютона:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i, \mathbf{F}_i = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (451)$$

Силы $\mathbf{f}_i$, действующие на атом, вычисляются по заданной потенциальной энергии $E = E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_p})$, которая зависит от полного набора $3N_p$ атомных координат. Вид этой функции определяется либо из опытных соображений, либо вычисляется методами квантовой механики из первых принципов. При моделировании конденсированных систем учитываются несферические жесткие связи, которые имеют

вращательные степени свободы. Это требует добавления уравнений вращательного движения.

Силы представляются в виде суммы локальных и нелокальных сил:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{g}_{i,loc} + \mathbf{f}_{i,nloc}. \quad (452)$$

Обычно энергия взаимодействия между атомами (нелокальные взаимодействия) записывается в виде:

$$E_{nloc} = \sum_i E_{ext}(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_j E_{pair}(r_{ij}). \quad (453)$$

Член $E_{ext}(\mathbf{r}_i)$ определяется взаимодействием атома со стенками области, что определяет граничные условия. В случае моделирования бесконечных областей используются условия периодичности и этот член отсутствует.

12.3 Свободные взаимодействия между атомами. Валентно-несвязанные атомы.

Пара инертных атомов не образует химической связи также, как и пара атомов в молекуле, разделенных длинной цепочкой валентных связей. В этом случае имеем замкнутые электронные оболочки. Пара инертных атомов есть модель потенциала невалентного взаимодействия - это так называемые ван дер ваальсовы взаимодействия. Характерный вид потенциала взаимодействия в зависимости от расстояния между атомами имеет такую форму, что атомы отталкиваются на близких расстояниях и слабо притягиваются на больших расстояниях. На близких расстояниях перекрытие электронных плотностей двух атомов приводит к отталкиванию. На больших расстояниях сказывается энергия корреляции (взаимной поляризуемости) движения электронов в двух атомах. В целом, наиболее часто используемая форма парного потенциала взаимодействия между атомами имеет вид потенциала Ленарда-Джонса:

$$E_{pair} = E^{LJ}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad (454)$$

с двумя параметрами: σ - диаметр, и ϵ - глубина ямы. Обозначим через r_{min} положение минимума потенциала. Характерные величины параметров:

$$\epsilon \sim 0.05 kcal/mol, \sigma \sim 0.95 R_{min}, R_{min} \sim 2.5 - 4 \text{ \AA}.$$

Здесь σ - диаметр ямы - величина ван дер ваальсова радиуса атома. Для приложений, в которых силы притяжения менее интересны, чем эффекты исключенного объема, которые диктуют молекулярную сборку, потенциал может быть оборван в точке минимума и сдвинут вверх, давая форму, которая называется WCA моделью.

Если присутствуют электростатические заряды, то следует добавить кулоновский потенциал

$$E^{coul}(r) = \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (455)$$

где q_1, q_2 - заряды и ϵ_0 - проницаемость вакуума. Правильный выбор дальнедействующих сил является важным при моделировании полиэлектролитов.

Внутримолекулярные силы, обусловленные валентными связями. Локальные взаимодействия.

Обсудим приближенную модель поверхности потенциальной энергии - PES. Мы будем рассматривать PES основного электронного состояния и будем считать, что возможно рассчитать PES для небольшого числа атомов в молекуле. Прежде всего, нам необходимо знать поведение PES в окрестности стационарных точек - локальных минимумов, определяющих равновесные длины связей в молекуле, и седла, определяющие пути конформационных переходов.

Будем считать, что термические возмущения слабые, $T \sim 300 - 400 K$. При этом основной тип возмущения - малые деформации длин связей и валентных углов, но может происходить и сильное внутреннее вращение.

Перейдем во внутренние переменные $r_{i,j}, \theta_{i,j,k}, \phi_{i,j,k,l}$. Пусть $d_{i,j}^{eq}, \theta_{i,j,k}^{eq}, \phi_{i,j,k,l}^{eq}$ есть равновесные значения.

На рис. 21 приведена иллюстрация внутренних переменных.

При комнатных температурах T - отклонения от равновесных значений невелики:

$$|\Delta d| \sim 0.1 \text{ \AA}, |\Delta \theta| \sim 0.1 \text{ rad}.$$

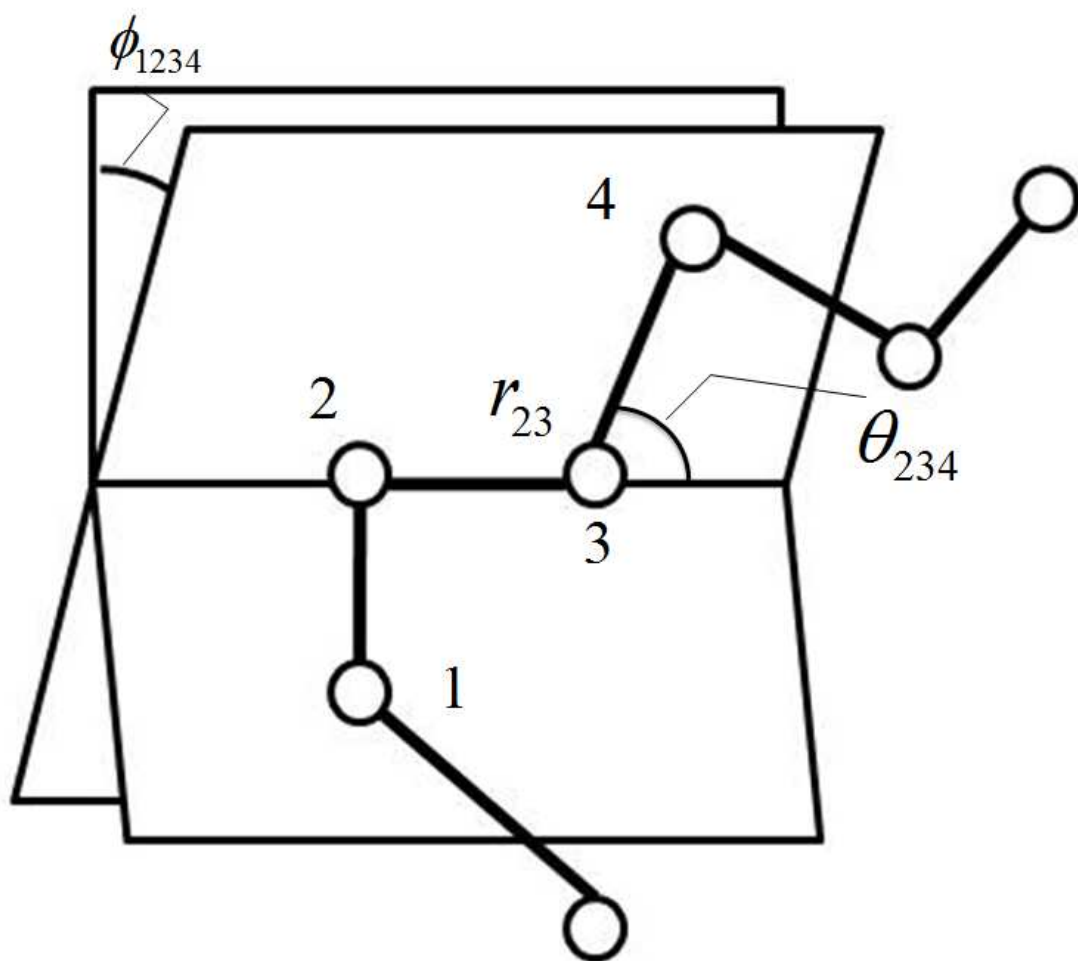


Рис. 21: Геометрия простой цепной молекулы, показывающая определение внутри-молекулярных расстояний r_{ij} , угла изгиба $\theta_{i,j,k}$ и угла кручения $\phi_{i,j,k,l}$.

В этом случае потенциальную поверхность можно представить в виде ряда по деформациям связей и углов:

$$E = E^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 E}{\partial r_{ij}^2} (r_{ij} - d_{ij}^{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{ijk} \frac{\partial^2 E}{\partial \theta_{ijk}^2} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{eq})^2 + \dots \quad (456)$$

Это выражение представляет собой энергию колебаний осциллятора. Вторые производные в точках равновесия дают коэффициенты жесткости пружины осциллятора:

$$E^{bond} = \frac{1}{2} \sum_{bonds} k_{ij}^r (r_{ij} - d_{ij}^{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{bendangles} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^{eq})^2 + \frac{1}{2} \sum_{torsion} \sum_{angles} \sum_m k_{ijkl}^{\phi,m} (1 + \cos(m\phi_{ijkl} - \gamma_m)). \quad (457)$$

Характерные величины для коэффициентов деформации следующие

$$k_{bond} = 1674 - 3766 kJ/mol/\text{\AA}^2,$$

$$k_{angle} = 209 - 418 kJ/mol/rad^2.$$

Связи включены в разделение между соседними парами атомов $r_{ij} = |r_j - r_i|$ в молекулярной структуре и в формуле (457) предполагается форма потенциала соответствующая гармоническому осциллятору около положения равновесия, хотя это не является единственной возможностью. Углы между связями θ_{ijk} есть углы между векторами связей, такими, как $r_i - r_j$ и $r_j - r_k$. Поэтому они включают три атомные координаты:

$$\cos \theta_{ijk} = \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{jk} = (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij})^{-1/2} (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{r}_{jk})^{-1/2} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{jk}), \quad (458)$$

$$\cos \phi_{ijkl} = -(\hat{\mathbf{n}}_{ijk} \cdot \hat{\mathbf{n}}_{jkl}), \quad (459)$$

где $\hat{\mathbf{n}}_{ijk}, \hat{\mathbf{n}}_{jkl}$ - единичные векторы нормали к плоскостям, образованным соответствующими векторами : $\mathbf{n}_{ijk} = [\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}]$, $\mathbf{n}_{jkl} = [\mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kl}]$.

Мы разделяем валентно связанные атомы и валентно несвязанные атомы. Энергия E есть сумма энергии деформации валентного остова (локальная часть) и энергии взаимодействия валентно несвязанных атомов. Модельное представление PES предполагает сумму всех возможных групп валентно связанных атомов.

12.4 Молекулярная динамика с жесткими внутримолекулярными связями.

Большая частота колебаний, обусловленная коэффициентом жесткости k приводит к необходимости использования очень малого шага по времени при моделировании.

Будем считать, что внутримолекулярные связи между атомами жесткие и в процессе молекулярной динамики не меняются. Тогда возникает задача о нахождении траекторий молекул с алгебраическими ограничениями, диктуемыми связями. В этом случае в численном алгоритме можно исключить ограничения на шаг по времени. Эти ограничения связаны с быстрыми внутренними колебаниями атомов около положения равновесия.

Обозначим через $\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i^{pair}$ парные, свободные взаимодействия между атомами, а через $\mathbf{g}_i = -\sum_{bonds} \frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{r}_i}$ силы, обусловленные связями, а σ дают уравнения связи. Тогда задача сведется к следующей:
требуется интегрировать уравнения свободного движения

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i; \quad (460)$$

с условиями связи:

1) на длины связей, с заданной длиной d_{ij}

$$\sigma(r_{ij}) = |r_{ij}|^2 - d_{ij}^2 = 0; \quad (461)$$

2) “условиями на углы изгиба и кручения”;

3) “уравнениями вращательного движения”;

4) условиями отсутствия относительных скоростей вдоль связей

$$\frac{d\sigma(r_{ij})}{dt} = (\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j) \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = 0. \quad (462)$$

Учет сил связи производится с помощью множителей Лагранжа λ_{ij} . При учете только условий на длины связей уравнения запишутся следующим образом

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i - \sum_j \lambda_{ij} \frac{\partial \sigma(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (463)$$

Из этих уравнений надо определить как временные координаты частиц, так и временные множители Лагранжа λ_{ij} (вместо коэффициентов жесткости k).

12.5 Численные алгоритмы молекулярной динамики со связями.

Алгоритм SHAKE (Рикаерт [131]) .

Рассмотрим наименьшую нетривиальную цепочку, состоящую из трех атомов, связанных твердыми невесомыми связями с длинами $d_{1,2}$. Тогда уравнения связей запишутся следующим образом:

$$\sigma_1(r_{12}) = |r_{12}|^2 - d_{12}^2 = 0, \quad (464)$$

и

$$\sigma_2(r_{23}) = |r_{23}|^2 - d_{23}^2 = 0, \quad (465)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$.

Уравнения жестких связей учитываются в уравнениях движения с помощью множителей Лагранжа. Сила связи, действующая на атом 1, параллельна $\mathbf{r}_{1,2}$. На атом 2 действуют две силы связи: вдоль $-\mathbf{r}_{1,2}$ и $\mathbf{r}_{2,3}$. Атом 3 держится на линии силой, направленной вдоль $-\mathbf{r}_{2,3}$. Учтем, что

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \mathbf{r}_1} = \frac{\partial (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)^2}{\partial \mathbf{r}_1} = -2(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = -2\mathbf{r}_{12}. \quad (466)$$

Уравнения движения для каждого атома примут вид:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_1}{m_1} + \frac{\lambda_{12}}{m_1} \mathbf{r}_{12}, \quad (467)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_2}{m_2} + \frac{1}{m_2} [-\lambda_{12} \mathbf{r}_{12} + \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}], \quad (468)$$

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_3}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_3}{m_3} - \frac{\lambda_{23}}{m_3} \mathbf{r}_{23}, \quad (469)$$

где $\mathbf{f}_{1..3}/m_{1..3}$ есть ускорения получаемые под действием сил Леннарда-Джонса или других парных взаимодействий.

Алгоритм SHAKE формулируется следующим образом:

1. Обозначим положения атомов через $\mathbf{r}_i^n$ в момент t^n . Интегрируем уравнения движения на один временной шаг, полагая λ_{ij} равными нулю, т.е. без учета связей. Обозначим полученные предварительные позиции (в момент $n+1$) как $\tilde{\mathbf{r}}_i$. Эти положения не удовлетворяют уравнениям связей и значения $\sigma_1(\tilde{\mathbf{r}}_{12})$ и $\sigma_1(\tilde{\mathbf{r}}_{12})$ будут равны ненулевым величинам $\tilde{\sigma}_1, \tilde{\sigma}_2$.

2. Далее производим коррекцию положений следующим образом:

$$\mathbf{r}_1^{n+1} = \tilde{\mathbf{r}}_1 + \frac{\lambda_{12}}{m_1} \mathbf{r}_{12}^n, \quad (470)$$

$$\mathbf{r}_2^{n+1} = \tilde{\mathbf{r}}_2 + \frac{1}{m_2} [-\lambda_{12} \mathbf{r}_{12}^n + \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}^n], \quad (471)$$

$$\mathbf{r}_3^{n+1} = \tilde{\mathbf{r}}_3 - \frac{\lambda_{23}}{m_3} \mathbf{r}_{23}^n \quad (472)$$

с неопределенными λ_{ij} , требуя чтобы скорректированные положения удовлетворяли уравнениям связи. Подставим $\mathbf{r}_i^{n+1}$ в условия связей:

$$|\mathbf{r}_2^{n+1} - \mathbf{r}_1^{n+1}|^2 - d_{12}^2 = 0, \quad (473)$$

и

$$|\mathbf{r}_3^{n+1} - \mathbf{r}_2^{n+1}|^2 - d_{23}^2 = 0. \quad (474)$$

Получим:

$$\tilde{\sigma}_1 - 2 \frac{\lambda_{12}}{\mu_{12}} (\mathbf{r}_{12}^n, \tilde{\mathbf{r}}_{12}) + 2 \frac{\lambda_{23}}{m_2} (\mathbf{r}_{23}^n, \tilde{\mathbf{r}}_{12}) + [\dots]^2 = 0, \quad (475)$$

$$\tilde{\sigma}_2 + 2 \frac{\lambda_{12}}{m_2} (\mathbf{r}_{12}^n, \tilde{\mathbf{r}}_{23}) - 2 \frac{\lambda_{23}}{\mu_{23}} (\mathbf{r}_{23}^n, \tilde{\mathbf{r}}_{23}) + [\dots]^2 = 0, \quad (476)$$

здесь $\frac{1}{\mu_{ij}} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}$; члены $[\dots]^2$ квадратичны по λ_{ij} .

Вместо решения этих двух квадратных уравнений для неизвестных λ_{ij} мы пренебрежем квадратичными членами и будем решать оставшуюся линейную систему уравнений. Для этого можно использовать прямые методы для решения системы уравнений, но часто используются итерационные методы, в частности, метод Зейделя. Для полученной системы из двух уравнений схема Зейделя будет иметь вид:

$$-2 \frac{\lambda_{12}^s}{\mu_{12}} (\mathbf{r}_{12}^n, \tilde{\mathbf{r}}_{12}) + 2 \frac{\lambda_{23}^{s-1}}{m_2} (\mathbf{r}_{23}^n, \tilde{\mathbf{r}}_{12}) = \tilde{\sigma}_1, \quad (477)$$

$$2\frac{\lambda_{12}^s}{m_2}(\mathbf{r}_{12}^n, \tilde{\mathbf{r}}_{23}) - 2\frac{\lambda_{23}^s}{\mu_{23}}(\mathbf{r}_{23}^n, \tilde{\mathbf{r}}_{23}) = \tilde{\sigma}_2. \quad (478)$$

Существуют стандартные программы для решения уравнений для связей, например, метод “LINCS” (Linear Constraint Solver).

Проходя по молекулярной цепочке с одного конца до другого, мы будем рассматривать только одну связь на один атом.

Алгоритм RATTLE .

Чаще всего в молекулярной динамике со связями используется процедура, основанная на алгоритме RATTLE, естественно встраиваемой в скоростную форму алгоритма Верлета интегрирования уравнений движения.

Запишем схему для интегрирования уравнений движения:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{p}_i/m_i \quad (479)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{f}_i, \mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i \quad (480)$$

с условиями связи:

$$\sigma(\mathbf{r}_{ij}) = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|^2 - d_{ij}^2 \quad (481)$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) = 0. \quad (482)$$

Скоростная форма алгоритма Верлета для уравнений движения записывается следующим образом:

$$\mathbf{p}_i^{n+1/2} = \mathbf{p}_i^n + \frac{1}{2}\tau \mathbf{f}_i^n, \quad (483)$$

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \tau \mathbf{p}_i^{n+1/2}/m, \quad (484)$$

$$\mathbf{p}_i^{n+1} = \mathbf{p}_i^{n+1/2} + \frac{1}{2}\tau \mathbf{f}_i^{n+1}. \quad (485)$$

С учетом связей этот алгоритм называется алгоритмом RATTLE. Опишем алгоритм RATTLE. Обозначим силы связей через $\mathbf{g}_i = -\frac{d\sigma}{d\mathbf{r}_i}$.

Шаг 1.

$$\mathbf{p}_i^{n+1/2} = \mathbf{p}_i^n + \frac{1}{2}\tau \mathbf{f}_i^n + \frac{1}{2}\tau \lambda \mathbf{g}_i^n \quad (486)$$

Шаг 2.

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \frac{1}{2}\tau \mathbf{p}_i^{n+1/2}/m \quad (487)$$

Шаг 3.

Выберем λ так, что $\sigma(\mathbf{r}_{ij}^{n+1}) = |\mathbf{r}_{ij}^{n+1}|^2 - d_{ij}^2 = 0$.

Шаг 4.

$$\mathbf{p}_i^{n+1} = \mathbf{p}_i^{n+1/2} + \frac{1}{2}\tau\mathbf{f}_i^{n+1} + \frac{1}{2}\tau\mu\mathbf{g}^{n+1} \quad (488)$$

Шаг 5.

Выберем неопределенный множитель Лагранжа μ так, что $\frac{d\sigma}{dt}(\mathbf{r}_{ij}^{n+1} \cdot \mathbf{p}_{ij}^{n+1}) = 0$

Шаг 3 может быть выполнен определением значений координат на следующем слое по времени без учета условий (как в алгоритме SHAKE). Делаем шаги 1 и 2 без связей $\lambda = 0$:

$$\tilde{\mathbf{p}}_i^{n+1/2} = \mathbf{p}_i^n + \frac{1}{2}\tau\mathbf{f}_i^n, \tilde{\mathbf{r}}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^n + \frac{1}{2}\tau\tilde{\mathbf{p}}_i^{n+1/2}/m, \quad (489)$$

затем решаем нелинейное уравнение для λ :

$$\sigma^{n+1} = \sigma(\tilde{\mathbf{r}}^{n+1} + \frac{1}{2}\lambda\tau\mathbf{g}_i^n/m_i) = 0 \quad (490)$$

и выполняем обратную подстановку

$$\mathbf{p}_i^{n+1/2} = \tilde{\mathbf{p}}_i^{n+1/2} + \lambda\mathbf{g}_i^n, \mathbf{r}_i^{n+1} = \tilde{\mathbf{r}}_i^{n+1} + \tau\lambda\mathbf{p}_i^{n+1/2}/m. \quad (491)$$

Шаг 5 может быть выполнен определением

$$\tilde{\mathbf{p}}_i^{n+1} = \mathbf{p}_i^{n+1/2} + \tau/2\mathbf{f}_i^{n+1}. \quad (492)$$

Далее решаем уравнение для второго множителя Лагранжа μ

$$\frac{d\sigma}{dt}^{n+1} = \frac{d\sigma}{dt}(\mathbf{r}_{ij}^{n+1}, \tilde{\mathbf{p}}_{ij}^{n+1} + \mu\mathbf{g}_{ij}^{n+1}) = 0, \quad (493)$$

которое представляет линейное соотношение, т.к. $\frac{d\sigma}{dt}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = -\mathbf{g}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{p}/m$. Выполняем обратную подстановку

$$\mathbf{p}^{n+1} = \tilde{\mathbf{p}}^{n+1} + \mu\mathbf{g}^{n+1}\frac{\tau}{2}. \quad (494)$$

Алгоритмом SHAKE вычисляются силы связей $\lambda\mathbf{g}_i$ так, что положения удовлетворяют условиям связи. Для многих связей необходимы итерации.

Твердое молекулярное вращение

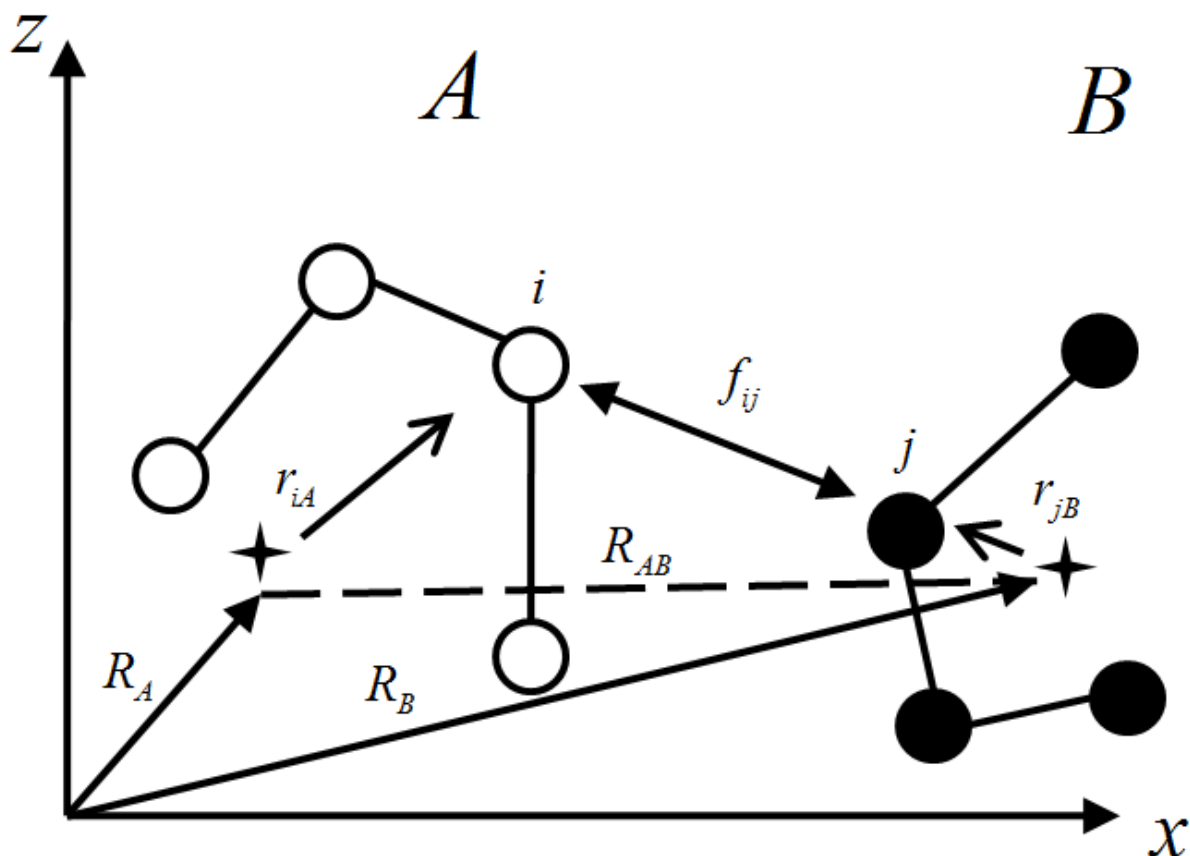


Рис. 22: Иллюстрация определений моментов сил одной молекулы относительно другой.

В определенных приложениях, в частности, при моделировании жидких кристаллов, коллоидных систем и полимеров, важно включать в молекулярную модель несферические твердые тела. Это означает, что мы должны вычислять внутримолекулярные моменты вращения так же, как и силы, и включать в систему уравнений классические уравнения вращательного движения.

Если внутримолекулярные силы выражены как суммы атом-атомных членов, то преобразование их в силы в системе координат центра масс и моментов вращения относительно центра масс позволяют просто сформулировать уравнения вращения. Рассмотрим две молекулы A и B, изображенные на рис. 22.

Пусть вектора $\mathbf{R}_A$ и $\mathbf{R}_B$ есть положения молекул A и B в системе координат центра масс. Определим внутримолекулярный вектор $\mathbf{R}_{AB} = \mathbf{R}_B - \mathbf{R}_A$ и предположим,

что потенциал взаимодействия может быть представлен в виде

$$E_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} e(r_{ij}), \quad (495)$$

где i и j - номера атомов соответствующих молекул. Теперь мы можем вычислить силу, действующую на молекулу A со стороны B :

$$\mathbf{F}_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{F}_{BA}, \quad (496)$$

и вращающий момент, действующий на A со стороны B ,

$$\mathbf{N}_{AB} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} [\mathbf{r}_{iA}, \mathbf{f}_{ij}] \quad (497)$$

и вращающий момент, действующий на B со стороны A ,

$$\mathbf{N}_{BA} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} [\mathbf{r}_{jB}, \mathbf{f}_{ji}] \quad (498)$$

где $\mathbf{r}_{iA} = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A$ есть положение атома i относительно центра молекулы A , и аналогично для $\mathbf{r}_{jB}$. Заметим, что $\mathbf{N}_{AB} \neq -\mathbf{N}_{BA}$, как это предполагается в учебниках, но, как следует из написанных уравнений, прямо приводит к закону сохранения момента:

$$\mathbf{N}_{AB} + \mathbf{N}_{BA} + [\mathbf{R}_{AB}, \mathbf{F}_{AB}] = 0. \quad (499)$$

Откуда следует, что силы удовлетворяют соотношению $\mathbf{f}_{ij} = -\mathbf{f}_{ji}$ и действуют вдоль атом-атомного вектора $\mathbf{r}_{ij}$. Это выражение сохранения локального углового момента. Оно прямо следует из инвариантности потенциальной энергии E_{AB} во вращающейся системе координат.

Движение около неподвижной точки.

Положение осей x_1, y_1, z_1 , связанных с телом, по отношению к неподвижным осям x, y, z определяется углами Эйлера ϕ, ψ, θ (рис. 23).

За оси x_1, y_1, z_1 , принимаются главные оси инерции молекулы. Уравнения движения тела (молекулы), отнесенные к осям x_1, y_1, z_1 , называются динамическими уравнениями Эйлера:

$$\hat{I} \frac{d\omega}{dt} = [\omega \mathbf{x} \hat{I} \omega] + \mathbf{N} \quad (500)$$

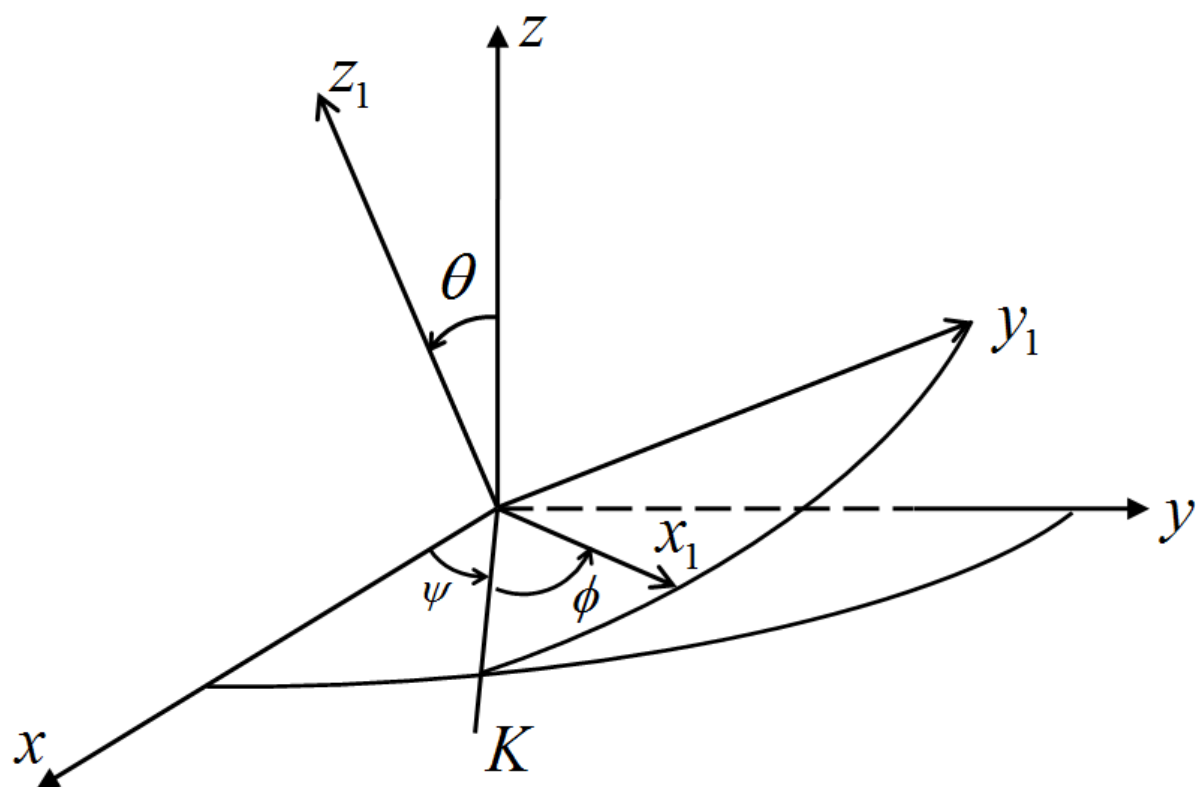


Рис. 23: Углы Эйлера. Две системы координат с одним центром: x, y, z - неподвижная система координат и x_1, y_1, z_1 - система координат, связанная с телом.

или в координатном представлении:

$$I_x \frac{d\omega_x}{dt} + (I_z - I_y)\omega_y\omega_z = N_x, \quad (501)$$

$$I_y \frac{d\omega_y}{dt} + (I_x - I_z)\omega_z\omega_x = N_y, \quad (502)$$

$$I_z \frac{d\omega_z}{dt} + (I_y - I_x)\omega_x\omega_y = N_z, \quad (503)$$

где N_x, N_y, N_z - главные моменты сил относительно осей x_1, y_1, z_1 . Эти уравнения интегрируются совместно с кинетическими уравнениями Эйлера. Проекция угловой скорости ω на оси x_1, y_1, z_1 , связанные с телом, выражаются через углы Эйлера формулами, называемыми кинематическими уравнениями Эйлера:

$$\omega_x^1 = \dot{\psi} \sin \theta \sin \phi + \dot{\theta} \cos \phi; \quad (504)$$

$$\omega_y^1 = \dot{\psi} \sin \theta \cos \phi - \dot{\theta} \sin \phi; \quad (505)$$

$$\omega_z^1 = \dot{\psi} \cos \theta + \dot{\phi}; \quad (506)$$

где точками обозначены производные по времени. Скорость любой точки равна моменту вектора угловой скорости относительно этой точки: $\mathbf{v}^1 = [\omega^1, \mathbf{r}]$.

Кинетические уравнения можно записать через уравнения для нормалей $\mathbf{a}$ вращающейся системы координат, используя матрицу вращения $\hat{\Omega}$:

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = [\hat{\Omega}\mathbf{a}]. \quad (507)$$

Направления, в которых не действуют моменты сил, называются осями свободного вращения. Обычно свободное вращение быстрее вращения под действием моментов сил. Поэтому в численном алгоритме рассматривают последовательно шаг под действием моментов сил и шаг свободного вращения. Причем шаг свободного вращения записывается аналитически поворотом с использованием матрицы вращения:

$$\hat{\Omega} = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (508)$$

13 Молекулярная динамика из “первых принципов” на основе теории функционала плотности.

При построении моделей молекулярной динамики из “первых принципов” исходят из уравнения Шредингера и кулоновского взаимодействия заряженных частиц:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = H \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (509)$$

в котором Гамильтониан записывается в виде:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & - \sum_I \sum_j \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} + \sum_I \sum_J \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \\ & = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}), \end{aligned} \quad (510)$$

где $\{\mathbf{r}_i\}$ это электронные и $\{\mathbf{R}_I\}$ ядерные степени свободы.

13.1 Молекулярная динамика Борна-Оппенгеймера

Модель состоит в учете электронной структуры при решении уравнений молекулярной динамики для ядер. Электронная структура получается для каждой молекулы решением независимого от времени стационарного уравнения Шредингера для каждого шага классической молекулярной динамики ядер. Поэтому для стационарных электронных уравнений на каждом шаге положения ядер фиксированы. В результате уравнения молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера записываются следующим образом:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \frac{\partial E_0}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (511)$$

$$E_0 = \min_{\psi_0} \{ \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle \}. \quad (512)$$

Здесь электронные состояния рассматриваются в основном состоянии, о чем говорит индекс ноль у волновой функции. Прямое расширение динамики Борна-

Оппенгеймера состоит в применении той же схемы к любому возбужденному состоянию (как и основному состоянию) без рассмотрения интерференции волновых функций. Минимизация приводит к уравнениям Хартри-Фока

$$H_e^{HF}\psi_i = \sum_j \epsilon_{ij}\psi_j \quad (513)$$

где ϵ_{ij} есть соответствующие множители Лагранжа:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \min_{\psi_i} \{ \langle \psi_i | H_e^{HF} | \psi_i \rangle \}, \quad (514)$$

$$-H_e^{HF}\psi_i + \sum_j \epsilon_{ij}\psi_j = 0. \quad (515)$$

Молекулярная динамика Борна-Оппенгеймера, основанная на уравнениях функционала плотности DFT

Вместо уравнений Хартри-Фока часто используют уравнения Кона-Шэма и функционал плотности электронов. Модель состоит в поиске решения уравнений Кона-Шама для электронов

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (516)$$

Здесь ψ_i есть набор одночастичных электронных волновых функций, ϵ_i - их энергии и $U_{eff}(\mathbf{r})$ - эффективный потенциал.

Электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ системы как центральная переменная в методе DFT определяется по заполненным KS орбиталям:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (517)$$

и затем определяется функционал энергии Кона-Шэма E_{KS} .

Уравнения молекулярной динамики запишутся в виде:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}],$$

$$\epsilon_{KS} = E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (518)$$

13.2 Молекулярная динамика Кар-Парринелло

Мотивация

В 1985г. Кар и Парринелло предложили подход, который снижает вычислительную сложность молекулярной динамики (Car-Parrinello Molecular Dynamics “CPMD”). В этом подходе электроны рассматриваются в основном состоянии. Однако, CP подход объединяет преимущества молекулярной динамики Эрнфеста и молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера. В динамике Эрфеста временной масштаб и, следовательно, шаг по времени интегрирования уравнений движения диктовался внутренней динамикой электронов. Так как электронное движение во много раз быстрее ядерного движения, то наибольшим временным шагом будет тот, который позволяет устойчиво интегрировать электронные уравнения движения. В противоположность этому, в молекулярной динамике Борна-Оппенгеймера нет динамики электронов вообще и это означает, что уравнения движения могут интегрироваться с большим шагом по времени, соответствующем ядерному движению, движению ионов.

Лагранжиан Кар-Парринелло и уравнения движения

Основная идея подхода Кар-Парринелло состоит в использовании квантовомеханического разделения временных масштабов быстрого электронного движения и медленного движения ядер. Для достижения этой цели двухкомпонентная квантовая / классическая задача отражается в двухкомпонентную чисто классическую задачу с двумя раздельными энергетическими масштабами. При этом, конечно, теряется явная временная зависимость динамики квантовой подсистемы. Более того, центральная величина- энергия электронной подсистемы $\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$ рассчитывается с некоторой волновой функцией Ψ_0 , которая есть функция положения ядер $\mathbf{R}_I$.

Метод Кар-Парринелло начинается с записи расширенного Лагранжиана

$$L_{CP} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (519)$$

где M_I и $\mathbf{R}_I$ есть масса и координата ядра I, μ - фиктивная масса электрона, ψ_i - орбитали Кона-Шэма и E_{KS} - энергия Кона-Шэма. Последний член в уравнении (519) есть голономные связи, которые учитываются требованием ортогональности орбиталей. Соответствующие уравнения Ньютона получаются из уравнений Эйлера-Лагранжа:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} &= \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} \\ \frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}_i^*} &= \frac{\delta L}{\delta \psi_i^*}.\end{aligned}\quad (520)$$

Эти уравнения приводят к следующим уравнениям движения

$$\begin{aligned}M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}], \\ \mu_i \ddot{\psi}_i(t) &= -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j\end{aligned}\quad (521)$$

Уравнения движения интегрируются с использованием схемы Верлета. Это приводит к необходимости вычислять силы, действующие на ионы $-\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{KS}$ на каждом шаге моделирования, и орбитали $-\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} E_{KS}$ также, как множители Лагранжа Λ_{ij} .

Энергия Кона-Шэма определяется выражением:

$$\begin{aligned}E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] &= \sum_i^{occ} f_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + \int U_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{XC}[\rho] + E_I[\{\mathbf{R}_I\}],\end{aligned}\quad (522)$$

где U_{ext} есть ионный потенциал и

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (523)$$

есть плотность заряда электронов, f_i - число заселенности, E_{XC} - обменно-корреляционная энергия и E_I - электростатическое ион-ионное взаимодействие.

Периодические граничные условия позволяют разложить волновые функции ψ_i по плоским волнам. Рассматривая представление первой зоны Бриллюэна, орбитали Кона-Шэма записываются в виде:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (524)$$

где Ω есть объем ячейки, $\mathbf{G}$ - вектор обратной решетки и $c_i(\mathbf{G})$ - Фурье-коэффициенты орбитали i . Базисный набор в разложении (524) редуцируется к конечному набору обрывом суммы по $\mathbf{G}$. Включаются только те плоские волны, у которых кинетическая энергия $\frac{1}{2}\mathbf{G}^2$ меньшая, чем заданная энергия обрыва E_c . Для задания как можно меньшей энергии обрыва используются псевдопотенциалы для удаления остовных электронов и быстро осциллирующих частей валентных волновых функций. Сохраняющие норму псевдопотенциалы в форме Клейнмана-Биландера приводят к внешнему потенциалу в форме:

$$U_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = U_{loc}(\mathbf{r}) + U_{nl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (525)$$

Некоторые операторы в (522) являются диагональными в обратном, Фурье пространстве. Другие являются диагональными в реальном пространстве. В оптимальном алгоритме необходимо использовать быстрое преобразование Фурье для преобразования величин между двумя пространствами. Подставляя разложение по плоским волнам в представление для энергии, получаем

$$E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] = E_{kin} + E_{XC} + E_{loc} + E_{nl} + E_H + E_{par}, \quad (526)$$

где

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_i f_i \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{G}^2 |c_i(\mathbf{G})|^2; \quad (527)$$

$$E_{XC} = \int F_{XC}[\rho] d\mathbf{r}; \quad (528)$$

$$E_{loc} = \Omega \sum_{\mathbf{G}} \rho^*(\mathbf{G}) S(\mathbf{G}) U_{loc}(\mathbf{G}); \quad (529)$$

$$E_{nl} = \sum_I \sum_i f_i w |F_i^I|^2; \quad (530)$$

$$E_H = 2\pi\Omega \sum_{\mathbf{G}} \rho_{tot}^* \frac{1}{\mathbf{G}^2} \rho_{tot}, \quad (531)$$

где F_{XC} - есть обменно-корреляционный функционал, $S(\mathbf{G}) = \sum_I e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I}$ - структурный фактор, и

$$F_i^I = \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I} U_{nl}(\mathbf{G}). \quad (532)$$

Мы предположили, что есть только один тип атомов с Фурье-компонентами локального потенциала $U_{loc}(\mathbf{G})$ и единственный нелокальный вклад $U_{nl}(\mathbf{G})$. Распределение полного заряда вычисляется следующим образом:

$$\rho_{tot}(\mathbf{G}) = \rho(\mathbf{G}) + \sum_I \rho_{ion}(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I}, \quad (533)$$

где ρ_{ion} есть заряд в форме гауссиана, центрированный в ионных позициях. E_{par} есть тривиальный парный потенциал, определяемый взаимодействием ионов и гауссовой плотностью заряда ρ_{ion} .

Силы, действующие на волновые функции и ионы, просто выводятся из выражения для энергии. Для сил, действующих на волновые функции, находим

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial c_i^*(\mathbf{G})} = \frac{1}{2} \mathbf{G}^2 f_i c_i(\mathbf{G}) + \sum_{\mathbf{G}'} U_{KS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') c_i(\mathbf{G}') + \sum_I F_i^{I*} w e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I} \quad (534)$$

с потенциалом Кона-Шэма U_{KS} , определяемым следующим образом:

$$U_{KS}(\mathbf{G}) = U_{loc}(\mathbf{G}) S(\mathbf{G}) + U_{XC}(\mathbf{G}) + 4\pi \frac{\rho_{tot}(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2}. \quad (535)$$

Силы, действующие на ионы даются выражением:

$$\frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} = \frac{\partial E_{loc}}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} + \frac{\partial E_{nl}}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} + \frac{\partial E_H}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} + \frac{\partial E_{pair}}{\partial \mathbf{R}_{I,s}}, \quad (536)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{loc}}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} &= -\Omega \sum_{\mathbf{G}} i\mathbf{G}_s U_{loc}(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I} \rho^*(\mathbf{G}), \\ \frac{\partial E_{nl}}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} &= \sum_i f_i (F_i^{I*} w \frac{\partial F_i^I}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} + \frac{\partial F_i^{I*}}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} w F_i^I), \\ \frac{\partial E_H}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} &= -\Omega \sum_{\mathbf{G}} i\mathbf{G}_s \frac{\rho^*(\mathbf{G})}{\mathbf{G}^2} \rho_{ion}(\mathbf{G}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}_I} \end{aligned} \quad (537)$$

вычисляются наиболее эффективно вместе с энергией.

Схема Верлета в скоростной форме для уравнений движения Кар-Парринелло требует вычисления двух матриц вращения для алгоритма SHAKE/RATTLE.

14 Молекулярные переключатели

14.1 Наименьшие молекулярные переключатели.

Вычисления из первых принципов широко используются для моделирования молекулярных переключателей [99], [100].

Создание молекулярных электронных устройств, которые можно переключать между состояниями с высоким и низким сопротивлением, является одним из важнейших направлений нанотехнологий. Так как миниатюризация этих технологий продолжает развиваться, то фундаментальная проблема идентификации и понимания наименьших физических систем, которые способны к переключательному поведению, привлекает растущий интерес [9].

Экспериментально установлено, что некоторые молекулярные проволоки (т.е. одиночные молекулы, несущие электрический ток между парой металлических электродов) могут показывать электрическую бистабильность и могут переключаться между сильно и слабо проводящими состояниями. Это может происходить либо спонтанно, либо в ответ на изменения в приложенном напряжении. Предполагается, что такое поведение может быть объяснено благодаря зарядке молекулы и/или изменению в ее геометрии. Однако, сложность экспериментальных систем и влияние косвенных параметров на экспериментальные измерения приводят к значительным трудностям в количественном объяснении происходящих процессов. С теоретической точки зрения обсуждается возможность создать молекулярный проводочный переключатель введением третьего электрода (затвора) в систему, так как имеется возможность дизайна двух-терминальных молекулярных проволок, которые переключаются изменениями в конформациях молекулы, вызванными электрическим полем. Создана реалистичная теория ее поведения [99]. Рассмотрена бензин-дисиолит (BDT) молекулярная проволока с одним сульфурованным концом групп, связанным с золотой подложкой. Другой конец связан с моноатомной золотой иглой сканирующего туннельного микроскопа. Вычисления полной энергии из первых принципов показывают, что эта система имеет низко-энергетические конформации двух различных типов, которые имеют различную симметрию. Предпо-

логается, что переход между этими конформациями может осуществляться в ответ на поверхностное движение иглы STM. Это может происходить также для некоторых позиций иглы в ответ на возбуждение проволоки импульсом тока или спонтанно при конечных температурах. Изменение симметрии, когда молекулярная проволока флиппирует, приводит к большому изменению в ее вольт-амперной характеристике. Ее электрическая проводимость показывает бистабильность и переключательность. Эта теоретическая работа выполнена под действием впечатляющего эксперимента с молекулярными проволоками, демонстрирующими различные аспекты электронного транспорта через проволоку Au/BDT/Au.

14.2 Индуцированная током таутомеризация водорода и переключение проводимости молекул нафталоцианина.

Бистабильность в положении двух водородных атомов во внутренней области одиночной молекулы нафталоцианина представляет двухуровневую систему, которая манипулируется низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопией. Молекулы адсорбированы на ультратонкой изолированной пленке. Их можно переключать в управляемой манере между двумя равновесными состояниями током туннелирования STM. Реакция таутомеризации может быть измерена резонансным туннелированием через молекулу и выражается в заметных изменениях проводимости молекулы. В [100] продемонстрировано, что в процессе переключения инжекция заряда в одну из молекул индуцирует таутомеризацию в соседней молекуле.

Концепция использования одиночных молекул как электронных компонент хорошо установлена. Имеется много примеров на малом числе молекул или даже на индивидуальных молекулах предназначенных для использования как элементы памяти, диоды, транзисторы или переключатели. Однако, для конструирования более сложных молекулярных устройств требуется, чтобы эти компоненты были собраны вместе и были электронно связаны в управляемой манере. Многие из молекулярных переключателей основаны на значительных геометрических изменениях в молекуле и это не согласуется с целью контроля связи между молекулами. Разработка

молекулярных логических устройств требует переключателей одиночных молекул, которые могут быть связанными без изменения их функции. Важно, что при этом не происходят изменения в их молекулярной структуре.

В работе [100] представлен одиночно-молекулярный переключатель, основанный на таутомеризация водорода, который удовлетворяет этим требованиям. Исследователи оперировали при помощи низкотемпературной сканирующей туннельной микроскопии. Низшая незаполненная молекулярная орбиталь (LUMO) нафталоцианина может иметь две ориентации (Рис. 24), в зависимости от положений двух внутренних атомов водорода в центральной области молекулы (стрелка на рисунке). Увеличением приложенного напряжения между иглой и образцом может быть индуцирована реакция водородной таутомеризации туннелирующими электронами в сканирующем туннельном промежутке. Это изменение формально эквивалентно вращению молекулы на 90 градусов и обуславливает заметное изменение в туннельном токе, который измеряется иглой STM, расположенной над молекулой. Это переключение надежно зарегистрировано. Оно является локализованным, обратимым, внутренним по отношению к молекуле и не обуславливает изменения в молекулярной структуре. Этот класс молекул может быть использован в качестве строительных блоков для более сложных молекулярных устройств, таких как логические затворы. Спектроскопия и образ орбиталей нафталоцианина, полученные низкотемпературным STM, действующим при температуре $T = 5K$, показаны на (Рис. 24): (А) спектроскопия нафталоцианина на NaCl двойном слое на Cu(111), где пики соответствуют туннелированию в LUMO (положительное напряжение) и вне LUMO (отрицательное напряжение); (В) образы STM при 1pA - 1.6 V в сравнении с вычисленными НОМО и LUMO свободной молекулы.

Переключение одиночной молекулы нафталоцианина током туннелирования показано на (Рис. 25): (А) временное изменение тока при напряжении 1.7 V, когда игла была позиционирована на одном конце молекулы (красная точка на образе STM); образы орбиталей, показывающие ориентации LUMO, соответствующие высокой и низкой величине тока (2pA, 0.7V); (В) схема реакции водородной таутомеризации, ответственной за переключение.

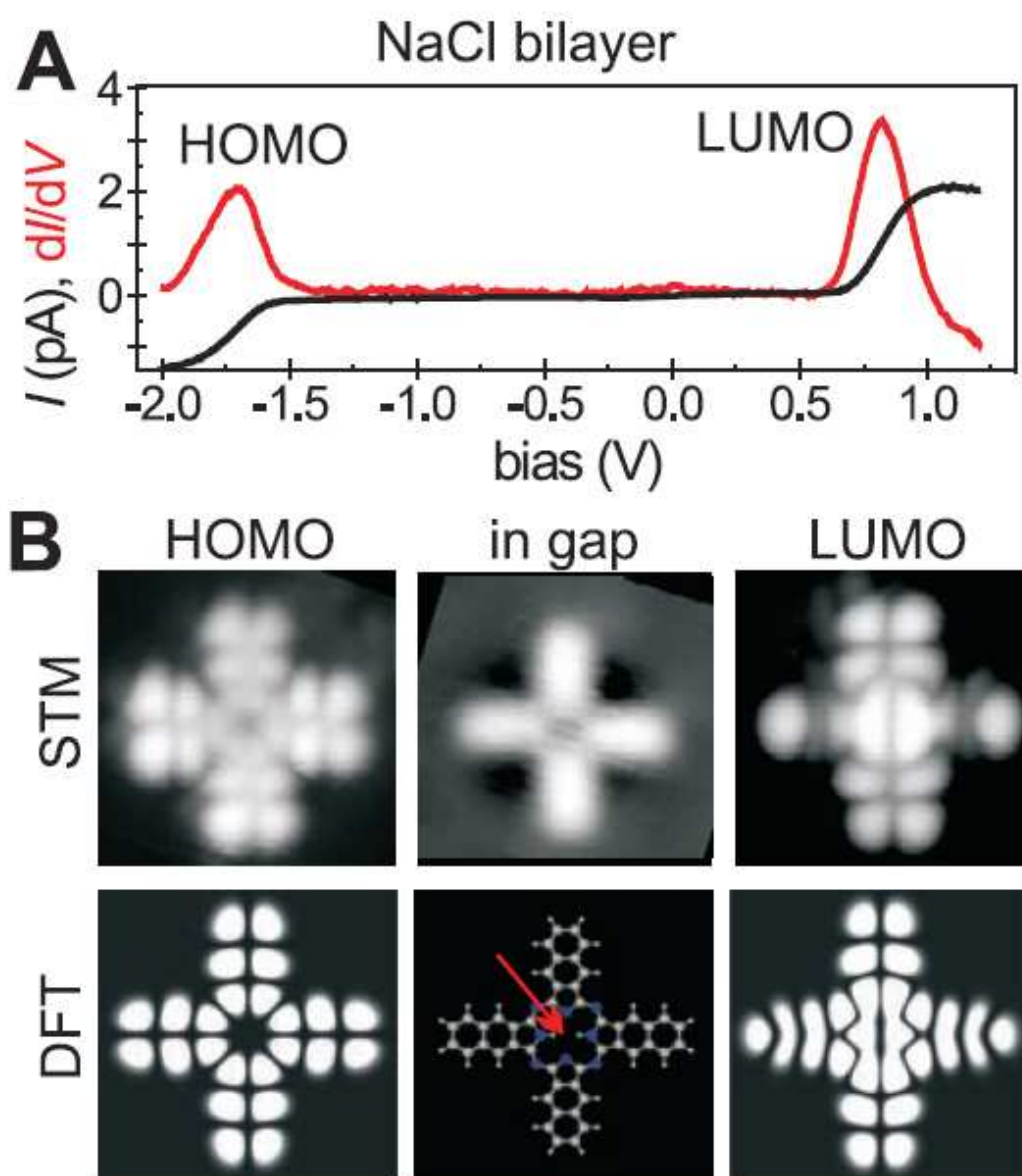
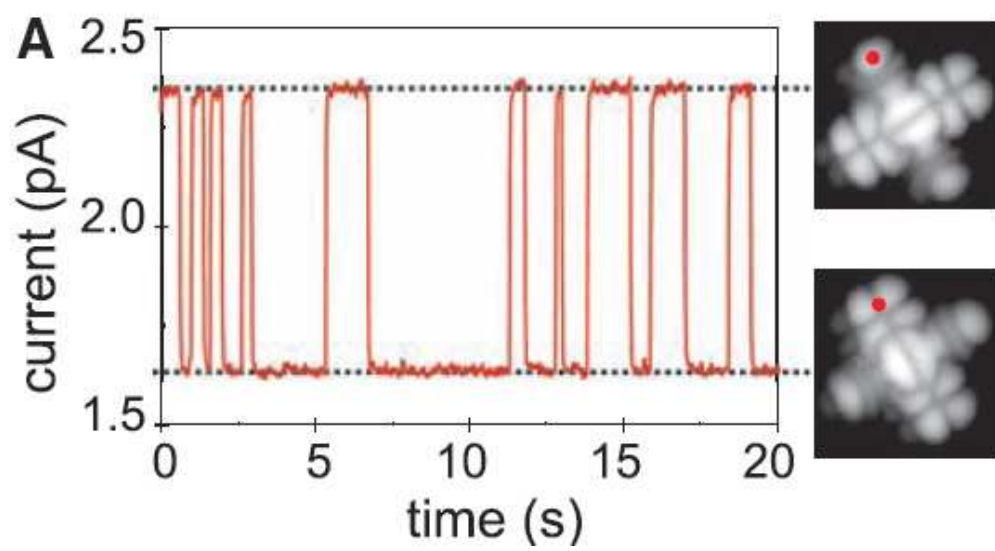
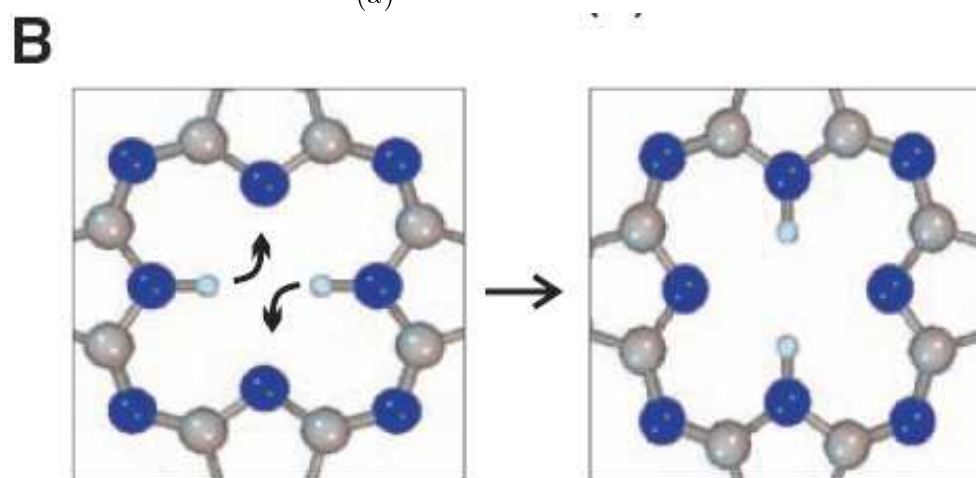


Рис. 24: Спектроскопия и образ орбиталей, полученные низкотемпературным STM [100] .



(a)



(b)

Рис. 25: Переключение одиночной молекулы током туннелирования [100].

14.3 Вычислительные модели молекулярного переключения.

Центральным местом в моделировании молекулярного переключения является расчет барьера в свободной энергии Гиббса между двумя изомерными равновесными состояниями. В начале моделирования производят оптимизацию геометрии молекулы (с помощью кода CPMD). Затем, проводится термализация молекулярной системы с использованием модели термостата Нозе-Хувера для заданной температуры. Следующим этапом является вычисление изменений свободной энергии Гиббса и вычисление высоты барьера. Опишем алгоритм методинамики, разработанный для этого.

Внутренняя координата реакции (IRC) [103] определяется как наикратчайший путь на поверхности потенциальной энергии во взвешенных массах декартовых координатах, которые связывают (химическое) состояние реагента с состоянием продукта реакции. Вычисляются IRC [29] для определения переходных состояний. Далее может быть исследована эволюция реакционной системы вдоль этого пути минимальной энергии реакции. Однако, нахождение переходного состояния остается во многих случаях искусством. Более того, важны температурные и энтропийные эффекты и поэтому следует анализировать поверхность свободной энергии. Переходное состояние не может быть найдено с помощью канонических градиентных методов и нет прямых методов для вычисления пути реакции с наименьшей свободной энергией. Вычисление пути реакции, который проходит через морщинистый энергетический ландшафт, есть важный, но трудный шаг в понимании механизмов химических реакций. Было предпринято много усилий для усовершенствования методов Ньютона для нахождения седловых точек (переходных состояний) на поверхности энергии, чтобы далее из этого найти путь реакции [104]. С другой стороны, несколько недавних разработок для нахождения путей реакции основаны на генерации и оптимизации альтернативных путей, которые соединяют два стабильных состояния (реагентов и продуктов)[105].

Нахождение пути химической реакции переключения связано с нахождением седловых точек на поверхности потенциальной энергии, разделяющих минимумы,

соответствующие состояниям равновесия. Температурные эффекты учитываются рассмотрением изменения свободной энергии. Возможность активации реакции переключения определяется значением высоты барьера в свободной энергии Гиббса.

Высота барьера и возможность его преодоления (электрическим, магнитным полем) определяется составом молекулы и связями атомов в ней. Возможность вычисления высоты определяет возможность оценки изменения ее состава, для того, чтобы удовлетворить технологическим требованиям.

Поиск путей реакции представляет трудную задачу поиска особых точек в многомерном пространстве. Длительность поиска очевидна, так как в молекулярной динамике системы реакция представляет редкое событие.

Предложено несколько алгоритмов поиска путей реакции для сокращения времени поиска: статистические методы анализа взвешенных гистограмм [102], алгоритм зонтика [101], метод волновых пакетов, метод метадинамики [54], [55].

Хорошие примеры и программы для вычисления переходных состояний имеются в “ ChemShell” (www.chemshell.org).

Рассмотрим здесь метод Метадинамики [54], [55], реализованный в рассмотренном нами ранее коде CPMD. В методе рассматриваются пути, основанные на координационных переменных. Вводится фиктивная частица (переменная), движущаяся в одном или в нескольких направлениях. По мере медленного изменения этой искусственной переменной в свободную энергию на каждом шаге метадинамики добавляется искусственный холмик в виде гауссиана, компенсирующий яму в поверхности свободной энергии. С течением времени набор гауссианов аппроксимирует поверхность свободной энергии в координационном направлении. Таким образом, сумма гауссианов дает профиль свободной энергии и дает возможность вычислять необходимую высоту барьера. Температурные эффекты сказываются на колебаниях ядер в остальных переменных, связанных с выбранным координационным направлением.

Различные рецепты выбора параметров в метадинамике и предварительного использования статистических методов поиска представлены в работе [55].

Целью метода метадинамики является эффективный анализ поверхности сво-

бодной энергии $F(\mathbf{s})$ как функции ограниченного набора коллективных переменных s_α (длины связей, углы, координационные числа, ...). Свободная энергия обычно записывается в виде

$$F(\mathbf{s}) = -k_B T \ln[Z(\mathbf{s})], \quad (538)$$

где k_B есть константа Больцмана, T - абсолютная температура и Z есть функция распределения

$$Z(\mathbf{s}) = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{r} \cdot e^{\frac{H(\mathbf{r})}{k_B T}} \delta(\mathbf{s}(\mathbf{r}) - \mathbf{s}'), \quad (539)$$

где $H(\mathbf{r})$ - гамильтониан. Дельта-функция может быть замещена экспонентой

$$Z(\mathbf{s}) = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{Z} \int d\mathbf{r} \cdot e^{\frac{H(\mathbf{r})}{k_B T}} \cdot e^{-k(\mathbf{s}(\mathbf{r}) - \mathbf{s}')^2}. \quad (540)$$

Моделирование методом молекулярной динамики используется для вычисления этого интеграла и увеличения значимости выборки по $\mathbf{s}$. Вводится фиктивная частица с координатой s_α для каждой коллективной переменной и используется техника расширенного лагранжиана. В приводимом примере используются вычисления электронной структуры на основе DFT с применением молекулярной динамики CPMD. Структура расширенного лагранжиана выглядит следующим образом:

$$L = L_{CPMD} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \mu_{\alpha} \dot{s}_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha} \frac{1}{2} k_{\alpha} (S_{\alpha}(\mathbf{r}) - s_{\alpha})^2 - V(\mathbf{s}, t) \quad (541)$$

Второй член в правой части есть полная кинетическая энергия фиктивных частиц, которая при достаточно больших массах μ_{α} адиабатически отделена от ионных и электронных степеней свободы. Каждая фиктивная частица s_{α} связана с реальной коллективной переменной $S(\mathbf{r})$ гармонической силой. Для достаточно больших силовых констант k_{α} пружина осциллятора возвращает молекулярную конфигурацию достаточно близко к медленно движущимся частицам s_{α} . Полная потенциальная

энергия гармонических пружин приводит к возникновению третьего члена в (541).

Последний член в (541) есть зависящий от предыстории потенциал:

$$V(\mathbf{s}, t) = \sum_{t_i < t} H \cdot \exp\left[-\frac{(\mathbf{s} - \mathbf{s}')^2}{2(\Delta W^\perp)^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{((\mathbf{s}^{i+1} - \mathbf{s}^i)(\mathbf{s} - \mathbf{s}^i))^2}{2(\Delta W_i^\parallel)^4}\right]. \quad (542)$$

Здесь $\mathbf{s}^i = \{s_\alpha(t_i)\}$. Потенциал $V(\mathbf{s}, t)$ описывает медленно растущую дискретизованную многомерную гауссову трубку с осью вдоль траектории. Настраиваемый потенциал есть сумма отталкивающих потенциалов, имеющих форму гауссиановых потенциальных холмов, каждый из которых имеет высоту H (хотя в оригинальной работе высота является настраиваемым параметром, который подгоняется к энергетическому ландшафту в течение моделирования). В соотношении (542) первый сферический гауссиан с шириной $(\Delta W^\perp)^2$ умножается на второй гауссиан с полушириной $\Delta W_i^\parallel = |\mathbf{s}^{i+1} - \mathbf{s}^i|$, который зависит от смещения между потенциальными холмами, добавленными в моменты t_i и t_{i+1} так, что добавленные впоследствии гауссовы потенциальные холмы близки друг к другу и становятся более узкими в направлении траектории.

На практике стартуют без добавления холмов, так что $V(\mathbf{s}, t) = 0$ и молекулярная система и фиктивные частицы флуктуируют в одной из потенциальных ям (ямы реагента). Флуктуации s_α дают информацию о ширине ямы, из которой выбирается ширина гауссового холма $\Delta W^\perp$. Метадинамика s_α определяет эффективность, с которой анализируется поверхность свободной энергии. Затем добавляются потенциальные холмы в зависящий от предыстории потенциал $V(\mathbf{s}, t)$ с мета-шагом, который на порядок или два больше, чем шаг молекулярной динамики. Потенциал препятствует системе посетить еще раз точки конфигурационного пространства и быстро выстроиться в состоянии ямы реагента, пока не сбалансирует яму свободной энергии так, что система может перейти в низшее состояние к следующему локальному минимуму (продукта реакции). Когда все локальные минимумы будут заполнены холмами, система может свободно двигаться от состояния реагента в состояние продукта реакции. Продолжение вычислений с меньшими холмами приводит к лучшей разрешающей способности, так что многомерная поверхность свободной энергии $F(\mathbf{s})$ будет получена с произвольной точностью как аппроксимация

отрицательным потенциалом $V(\mathbf{s}, t)$.

Пример расчета барьера свободной энергии в реакции переключения молекулы нафталоцианина.

В этом случае координационную переменную можно выбрать в виде:

$$s = \frac{1}{4} \left\{ \frac{1 - \left(\frac{R_{H_1N_1}}{R_0}\right)^6}{1 - \left(\frac{R_{H_1N_1}}{R_0}\right)^{12}} + \frac{1 - \left(\frac{R_{H_1N_2}}{R_0}\right)^6}{1 - \left(\frac{R_{H_1N_2}}{R_0}\right)^{12}} + \frac{1 - \left(\frac{R_{H_2N_1}}{R_0}\right)^6}{1 - \left(\frac{R_{H_2N_1}}{R_0}\right)^{12}} + \frac{1 - \left(\frac{R_{H_2N_2}}{R_0}\right)^6}{1 - \left(\frac{R_{H_2N_2}}{R_0}\right)^{12}} \right\}. \quad (543)$$

Расчет реакции таумеризации молекулы нафталоцианина проводился на основе кода CPMD с использованием алгоритма метадинамики. На (рис. 26) показана оптимизированная геометрия молекулы нафталоцианина.

На (рис. 27) представлен рассчитанный профиль свободной энергии вдоль координационной переменной (а) и эволюция переменной $s(t)$ от времени (b). На колебания переменной $s(t)$ оказывают влияние колебания всех ионов молекулы.

Видно, что зависимость свободной энергии имеет два минимума, соответствующие двум состояниям переключения. Барьер между этими состояниями должен быть преодолен либо за счет зарядки молекулы и добавления зарядов на LUMO, либо за счет влияния внешнего электрического поля. Временная зависимость коллективной переменной показывает, что вначале происходят колебания в первой яме FES, а затем добавление гауссиана в потенциал приводит к возникновению силы, выталкивающей искусственную частицу из первой ямы во вторую, преодолевая барьер FES. Влияние силы в направлении координационной переменной приводит к удлинению связей водорода в исходном равновесном состоянии. При переходе через барьер прежняя связь обрывается и образуется новая связь атома водорода. Этот процесс соответствует процессу переключения молекулы.

Эффект конечной температуры сказывается на колебаниях ионов в молекуле и изменениях формы поверхности свободной энергии Гибса. Траектории ионов и атомов водорода в процессе метадинамики показаны на (рис. 28).

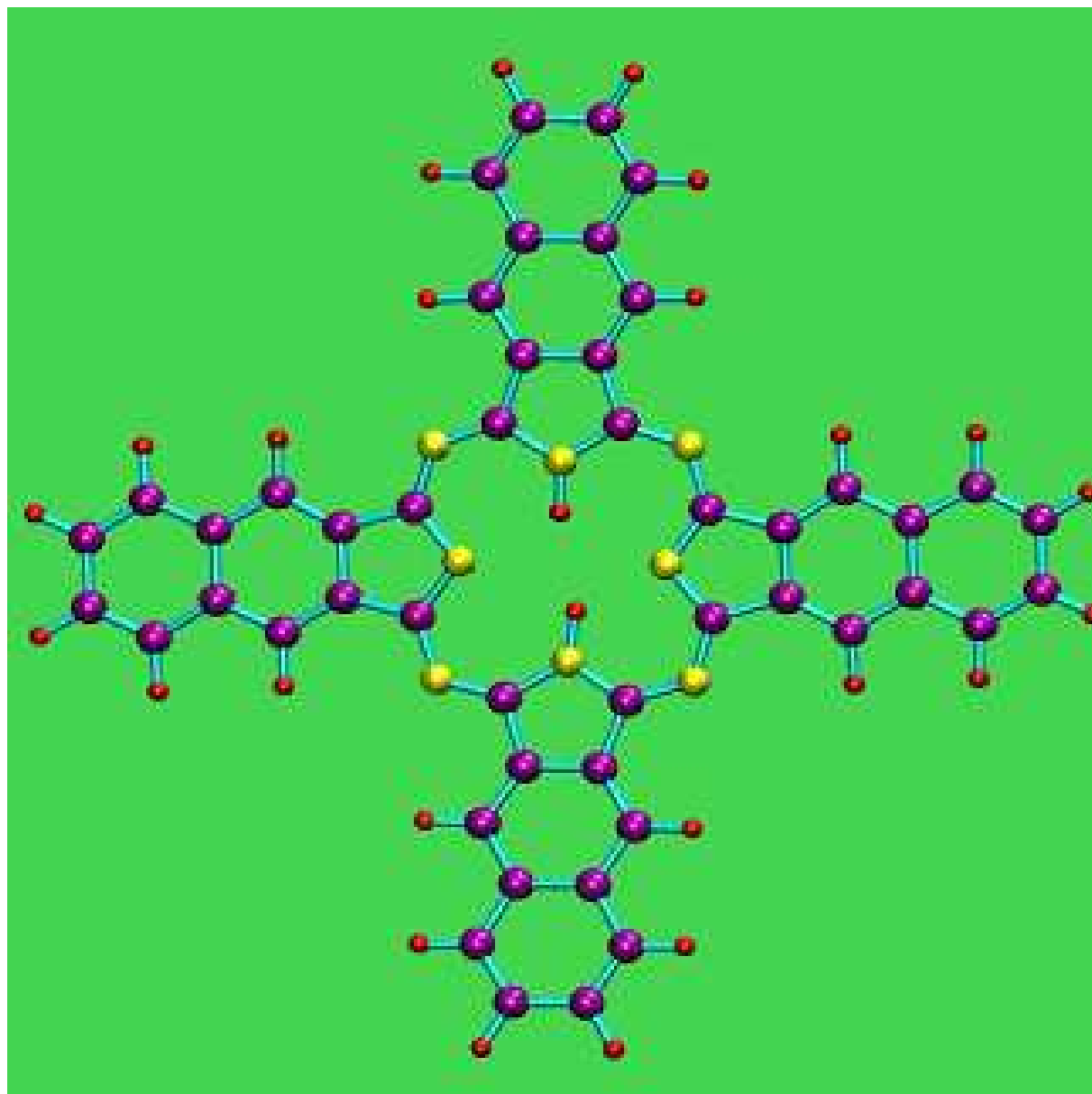
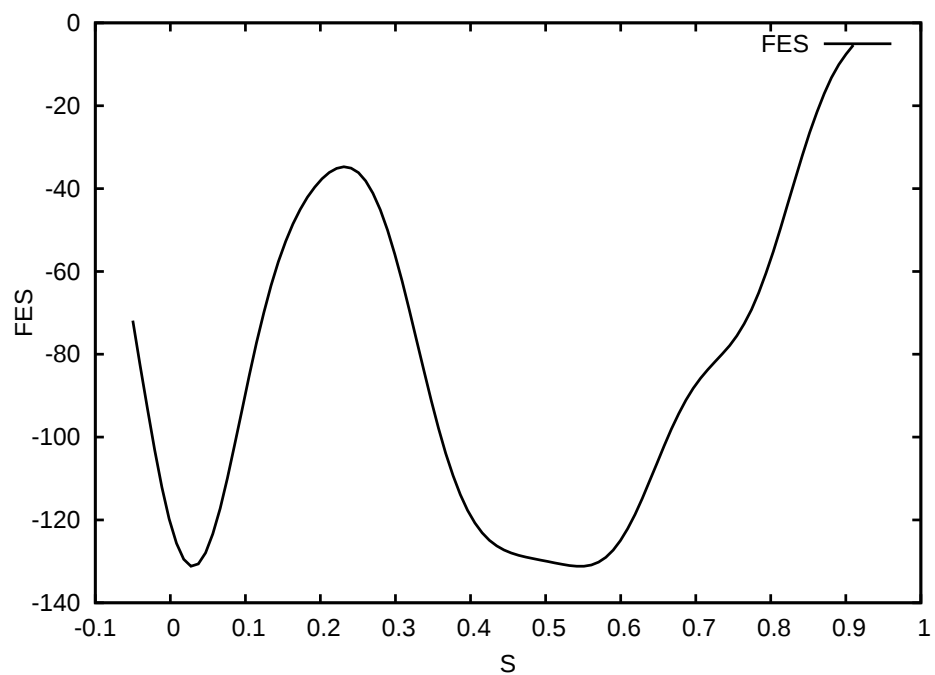
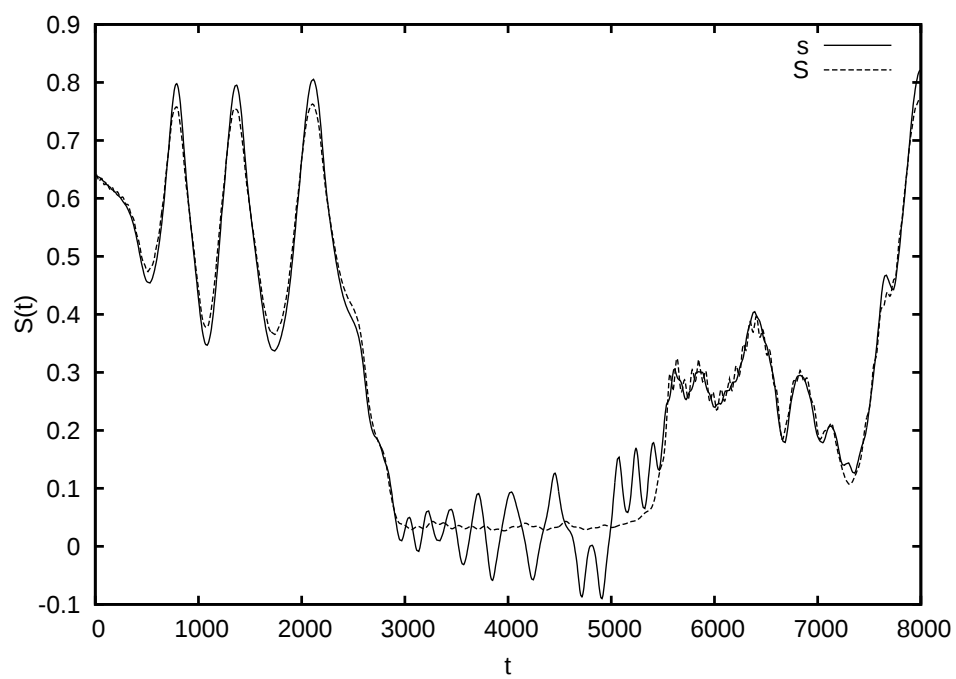


Рис. 26: Оптимизированная форма молекулы нафталоцианина, полученная с помощью кода CPMD .



(a)



(b)

Рис. 27: (а) Рассчитанный профиль свободной энергии вдоль координационной переменной и (b) эволюция переменной $s(t)$ во времени.

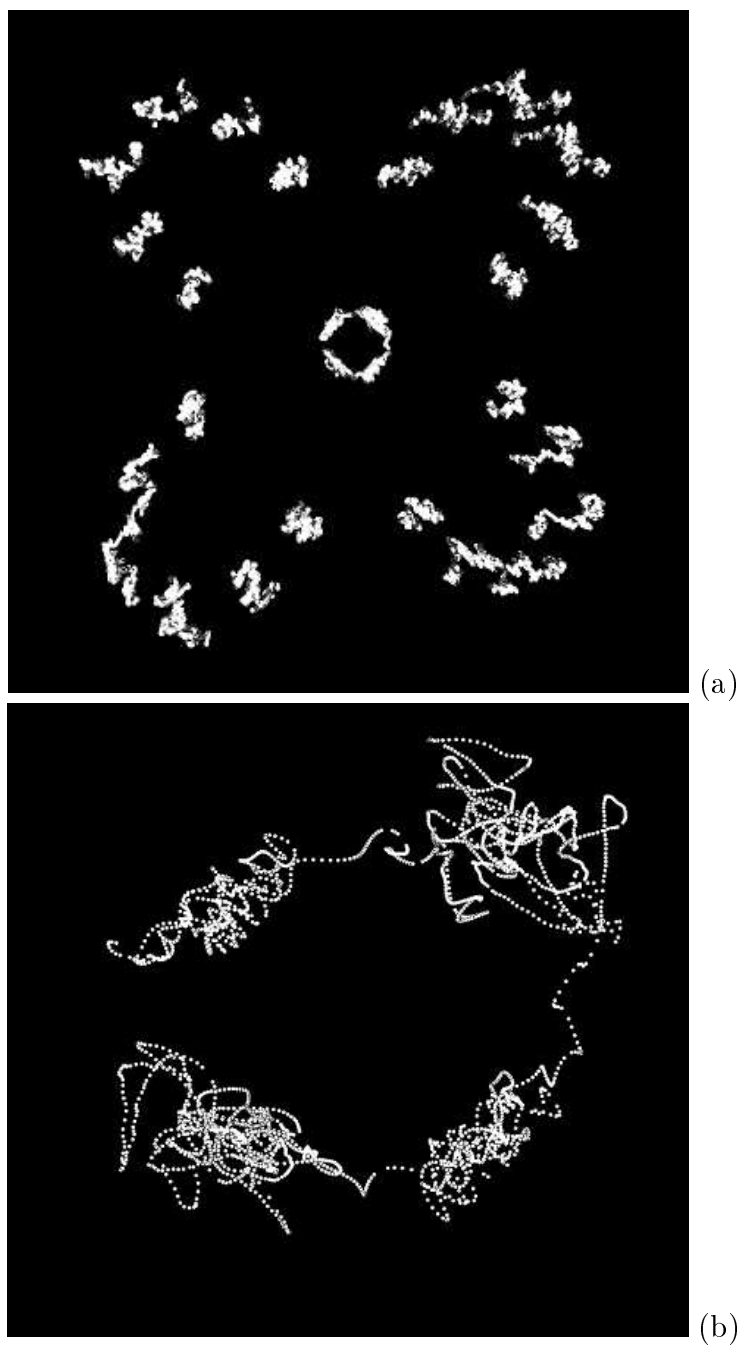


Рис. 28: Траектории ионов (a) и атомов водорода (b) в центральной области молекулы в процессе метадинамики.

15 Нанобиомедицина.

Рассмотренные методы молекулярной динамики широко используются в настоящее время в нанобиомедицине.

15.1 Дизайн лекарств. Использование молекулярной динамики со связями

Дизайн лекарств в большинстве случаев включает анализ серий активных и неактивных молекул при поиске характера их действия на протеины. Так как, химическая идентичность и структура рецепторного протеина часто неизвестны, единственным способом к пониманию механизма действия лекарства является поведение самих молекул лекарства. На первом шаге процедуры решения, молекулы должны быть предписаны. Это является одной из наиболее трудных и предметных операций. Перед тем, как предписать молекулы, нужно выбрать критерий выстраивания молекул в ряд. Предлагается, по крайней мере несколько рабочих гипотез по способу их действия. Вот почему правила выстраивания переделываются в процессе изучения до тех пор, пока соответствие между правилами выстраивания и гипотезой действия лекарства не будет достигнуто. Основной дополнительной трудностью является гибкость, эластичность молекул. При комнатной температуре молекулы, содержащие цепочки, объединенные единственной связью, существуют как смесь большого числа конформатов при очень близких энергиях. Углы кручения вокруг единственных связей обычно очень мягкие и обладают большой областью значений благодаря термическому движению. Более того, взаимодействия с другими молекулами (раствор, макромолекулы, ионы,..) могут влиять на конформацию. По этой причине модель молекулярной динамики с твердыми связями дает основную информацию на ранней стадии анализа.

Существует несколько подходов подгонки молекул. Подгонка обычно включает в себя наложение выбранных атомов одной молекулы на соответствующие атомы другой молекулы. Атомы (или воображаемые атомы, представляющие некоторую группу), которые являются целью располагаются для взаимодействия с соответ-

ствующими атомами (или группами) в макромолекулярном рецепторе. Простейший подход заключается в том, что необходимо подогнать две молекулы А и В. Каждая молекула представляет собой объект с твердо связанными атомами (расстояния между атомами в каждой молекуле фиксированы). Требуется определить координаты атомов молекулы В. Программа подгонки будет требовать список пар атомов, которые должны быть соединены. Обычно одна молекула рассматривается как референтная (опорная, держится неподвижно), а вторая молекула реориентируется таким образом, чтобы сумма квадратов расстояний между атомными парами стала минимальной. Очевидно, что нужно рассматривать по крайней мере три пары атомов. Иногда вводятся различные статистические веса атомных пар делающие подгонку теснее для некоторых атомов и менее ограничительную для других:

$$\sum_{i=1}^{N_{pairs}} w_i d_{A_i, B_i}^2 = \min, \quad (544)$$

где d_{A_i, B_i} - расстояние между атомами молекулы А и В, и w_i есть статистические веса i -ой атомной пары. Математически, задача твердой подгонки двух молекул может быть решена несколькими способами с разной точностью. Однако, существующие методы иногда обращают молекулу и изменяют ее хиральность. Молекулярная хиральность в химии - это свойство молекулы быть несовместимой со своим зеркальным отображением любой комбинацией вращений и перемещений в трехмерном пространстве. Хиральностью обладают молекулы, в которых отсутствуют зеркально-поворотные оси симметрии. Руки человека - возможно, наиболее распознавательный пример хиральности: левая рука не накладывается поверх правой руки; неважно, как расположены руки, невозможно, чтобы все главные особенности обеих рук совпадали. Термин “хиральность” происходит от древнегреческого - “рука”. Два зеркальных отражения молекулы, которые не накладываются друг на друга, относят к энантиомерам. Многие биологически активные молекулы хиральны, включая аминокислоты природного происхождения (строительные блоки протеинов) и сахара. В биосистемах большинство этих веществ имеют одну и ту же хиральность. Большинство аминокислот L, а сахаров - D. Типичные белки природного происхождения, состоящие из L-аминокислот, известны как белки левой фор-

мы, а D-аминокислоты составляют белки правой формы. Энзимы или ферменты (от греческого - дрожжи, закваска) - белковые молекулы, ускоряющие химические реакции в живых системах, являются биологическими катализаторами. Ферменты выступают в роли катализаторов практически во всех биохимических реакциях, протекающих в живых организмах - ими катализируются около 4000 биореакций и они играют важнейшую роль во всех процессах жизнедеятельности, направляя и регулируя обмен веществ организма. В составную часть активного центра энзима (устья) часто входят витамины и минералы. Энзимы - хиральны и часто различаются между энантиомерами хирального субстрата. Допустим, что у энзима впадина в форме перчатки, которая связывает субстрат. Если перчатка как для правой руки, тогда один энантиомер войдет вовнутрь и свяжется, в то время как другой энантиомер плохо войдет, и вероятность связывания будет мала. Множество хиральных лекарств сделаны с высокой энантиометрической чистотой в связи побочными эффектами другого энантиомера.

Вероятно, что наиболее эффективный метод для подгонки твердых молекул, хотя наименее популярный, основан на концепции кватернионов. В настоящее время - это наиболее быстрый итеративный метод, который не изменяет хиральность подгоняемой молекулы. Твердая подгонка молекул ограничена только сложностью приспособляемых молекул, т.к. цель выполняемой подгонки - исследовать возможность для двух или более молекул показать одну и ту же пространственную организацию выбранных групп.

Существует другой вариант этого метода. Он называется систематическим энергетическим поиском. В этом методе выполняется поиск твердых торсионных углов и записываются в статистическую сумму только те конформации, для которых значения потенциальной энергии находятся внутри выбранного порога. Даже для нескольких вращаемых связей конформационный поиск вычислительно очень сложен и число операций экспоненциально растет с числом связей и выбираемым шагом сетки. Число генерируемых конформаций M дается следующим выражением для случая, когда шаг δ одинаков для всех n торсионных углов:

$$M = \left(\frac{360}{\delta}\right)^n. \quad (545)$$

Например, для 5 торсионных углов, $\delta = 5$ и число генерируемых конформаций есть $72^5 = 1,934,917,632$. Для каждой конформации анализируются все парные расстояния между несвязанными атомами по вычисляемой сумме радиусов Ван дер Ваальса двух атомов. Конформация принимается, если нет расстояний меньше чем это значение. Затем используются методы молекулярной динамики со связями и представлением потенциала в виде гармонических членов около геометрических положений равновесия.

15.2 Молекулярная динамика на основе теории функционала плотности для задач вычислительной биологии.

Компьютерное моделирование начинает играть значительную роль в биологии [64]. Есть несколько причин проведения моделирования в биологии методом молекулярной динамики на основе метода функционала плотности DFT [79]. Принципиальная мотивация заключается в использовании описания из первых принципов межатомных взаимодействий всякий раз, когда стандартный подход силового поля не дает разумных результатов.

Важное значение в таких новых областях, как бионеорганическая химия, моделирование биохимических процессов в промышленности - химическая бионика, приобретает компьютерное моделирование связывания лигандов с комплексными соединениями. Лиганды (от латинского *ligo* - связываю), нейтральные молекулы, ионы или радикалы, связанные с центральным атомом комплексного соединения. Ими могут быть ионы (H^- , NO_3^- и др.), неорганические молекулы (H_2 , N_2 , O_2 и др.), органические соединения, содержащие элементы главных групп периодической системы или π - донорную функцию. Большая группа лигандов - биологически важные соединения (аминокислоты, пептиды, белки) и их синтетические аналоги. Многоцентровое связывание осуществляется за счет π - системы ароматических лигандов (бензол) или гетероароматических лигандов (пиррол). Природа лигандов определяет типы координационных соединений; от нее зависят свойства, строение и реакционная способность комплексных соединений и возможность их практическое

применение. Использование компьютерного моделирования из первых принципов межатомных взаимодействий важно для таких проблем, как связывание лиганд-протеиновых комплексов, проблемы структуры металлопротеинов или нахождения механизмов, управляющих ферментными реакциями, которые включают перераспределение связей. Поэтому молекулярная динамика, основанная на DFT (CPMD Car-Parrinello MD) [64], представляется в принципе идеальным методом, который объединяет точность DFT и мощность МД, необходимые для биологических систем, которые являются внутренне динамическими. Прежде всего нужно сказать, что системы из биологического материала намного более сложные, чем традиционные материалы. На традиционных материалах возможности применения метода DFT были тщательно проанализированы. Более того, релевантные шкалы энергии в биохимических материалах в большинстве случаев имеют значения порядка kT и поэтому требуется более высокая точность вычислений, чем для традиционных материалов. Это в действительности трудность, которую DFT разделяет со всеми другими неимперическими методами. По сравнению с классическими МД использование DFT-MD также представляет практическую трудность. Имеются в виду пределы в размерах (до 1000 атомов) и быстрая временная шкала моделирования (1-10ps). Предел размеров быстро повышается в течение последнего десятилетия (на два порядка величины) прежде всего из-за использования параллельных вычислений [22]. Ограничения на временной диапазон более трудно преодолеть даже при использовании общих алгоритмов для классической МД, которые разрабатывались для увеличения шага по времени. Более того, такие процессы как ферментные реакции могут быть рассчитаны с использованием специфических условий, связей, но эта возможность остается сильно зависимой от специфики системы.

Недавно была продемонстрирована возможность явного рассмотрения протеинов размером в несколько сотен атомов и были изучены их электронные свойства. В частности, при восстановлении структуры протеинов, которое сейчас полагается на эвристические параметризованные (эмпирические) силовые поля, могут быть проведены структурные исследования с помощью DFT. В [64] описан случай, изученный в деталях в рамках плоских волн метода CPMD. Относительно маленький

протеин, 1PNH - скорпион токсин ($PO_5 - NH_2$), обладающий большим сходством апамин-чувствительным калийным каналам. Он состоит из 31 аминокислотного остатка (приблизительно 500 атомов) и имеет хорошо определенную глобальную структуру, которая была восстановлена с помощью ядерного магнитного резонанса (NMR). Используя процедуру локальной оптимизации, структура протеина была впервые численно восстановлена в газовой фазе стартуя с допустимых NMR.

16 Моделирование методом Монте-Карло.

16.1 Алгоритм Метрополиса для системы частиц.

Прямое моделирование эволюции систем частиц ограничено. Возможности этих моделей в применении к нестационарным системам многих тел невелики. Наиболее полезное приложение такой компьютерной модели состоит в определении равновесных макроскопических (или термодинамических) свойств системы, что достигается усреднением состояний отдельных частиц по всей системе. Если известны потенциалы и силы, действующие между частицами (молекулами), образующими систему, то компьютерная модель усреднения микроскопических свойств позволяет вычислять связи между усредненными микроскопическими параметрами. Примерами такой связи служит уравнение состояния среды - связь давления и температуры. Можно рассчитать фазовые переходы, магнитную и диэлектрическую проницаемость среды.

Два подхода оказались особенно успешными при установлении связи между термодинамическими и микроскопическими молекулярными свойствами. Это метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло [17],[56],[57],[58]. В методе молекулярной динамики термодинамические свойства определяются с помощью усреднения по времени. Для получения искомых термодинамических свойств микроскопические параметры усредняются по всем частицам и по большому числу шагов по времени.

Для систем многих частиц решать детерминистические уравнения движения сложно. Вместо использования усреднения по времени решений уравнений Ньютона для получения макроскопических характеристик вещества можно использовать другой, статистический подход. В статистической механике Гиббса производится усреднение микроскопических характеристик по ансамблю. Аналогично и вычислительная механика в качестве другого способа определения изучаемых термодинамических переменных использует непосредственно вычисление среднего по ансамблю системы. Точка в фазовом пространстве изображает состояние всей системы в заданный момент времени. С течением времени фазовая точка перемещается по фазовому пространству, образуя фазовую траекторию. Она изображает движение всех

N материальных точек. Состояние системы полностью задается каноническими переменными “(x)”. Назовем это состояние микромодеи вещества микроскопическим состоянием. Задание ограниченного числа параметров, измеряемых в макроскопическом опыте, определяет макроскопическое состояние. Обозначим макроскопические параметры

$$F_k(x), k = 1, 2, \dots, n; n \ll N, \quad (546)$$

как функции канонических переменных. Тогда задание всех F_k не определяет всех (x). Следовательно, исходя из макроскопических измерений, можно сделать только статистические суждения о значениях микроскопических переменных (x). Когда система находится в равновесии и ее макроскопические параметры остаются постоянными, с микроскопической точки зрения ее состояние не фиксировано, и поэтому нельзя точно сказать, в каком микроскопическом состоянии находится система. Возможно лишь определить вероятность для совокупности всех возможных микроскопических состояний системы. При статистическом описании механической системы материальных точек рассматривается движение не одной единственной системы с заданными начальными значениями канонических переменных, а движение целой совокупности фазовых точек, изображающих набор возможных состояний данной системы. Такая совокупность фазовых точек, теоретически изображающих различные возможные состояния системы, называется фазовым ансамблем. Каждому возможному состоянию приписывается определенная вероятность, т.е. вводится плотность вероятности и отдельная точка фазового ансамбля рассматривается как случайная величина. Статистический ансамбль определяется функцией распределения, характеризующей его. Основным ансамблем - микроканонический ансамбль, определяемый принципом равной вероятности микроскопических состояний. Соответствующее ему распределение называется микроскопическим распределением. Микроканоническое распределение имеет вид:

$$W(x) = D \cdot e^{-\frac{H}{kT}}, \quad (547)$$

где kT - модуль канонического распределения, H - гамильтониан. Если рассматриваемая система представляет собой идеальный газ, то каждую молекулу можно

принять за статистическую единицу и рассматривать газ как реальный ансамбль, состоящий из таких единиц. Вероятность того, что молекула находится в состоянии со значениями координат и импульсов, лежащими соответственно между x и $x + dx$ и p и $p + dp$, равна

$$f(x, p) dx dp. \quad (548)$$

Задавшись микроскопической величиной " u ", определенной в каждой точке фазового пространства, мы хотим определить равновесное термодинамическое среднее значение $\langle u \rangle$. Мы используем канонический ансамбль, и, согласно статистической механике, $\langle u \rangle$ можно определить усреднением по ансамблю:

$$\langle u \rangle = \frac{\int u(x_1, x_2, \dots, x_N) \cdot e^{-\frac{H(x_1, x_2, \dots, x_N)}{kT}} dx_1 dx_2 \dots dx_N}{\int e^{-\frac{H(x_1, x_2, \dots, x_N)}{kT}} dx_1 dx_2 \dots dx_N}. \quad (549)$$

Если часть H , зависящая от импульсов, отделяется от координатной части и энергия взаимодействия частиц не зависит от импульсов, то интеграл по импульсам в формуле (549) выносится из числителя и знаменателя и сокращается. Тем самым достаточно рассмотреть не все фазовое пространство, а только его конфигурационную часть:

$$\langle u \rangle = \frac{\int u(x_1, x_2, \dots, x_N) \cdot e^{-\frac{U(x_1, x_2, \dots, x_N)}{kT}} dx_1 dx_2 \dots dx_N}{\int e^{-\frac{U(x_1, x_2, \dots, x_N)}{kT}} dx_1 dx_2 \dots dx_N}. \quad (550)$$

Величина $U(x_1, x_2, \dots, x_N)$ в данном случае означает потенциальную энергию каждого состояния в фазовом пространстве или системы, принадлежащей ансамблю.

Задача состоит фактически в вычислении многотысячного интеграла, и очевидно, что этого нельзя сделать методами разностного интегрирования. С математической точки зрения интеграл можно приближенно вычислить, выбрав статистическую совокупность значений подинтегрального выражения в типичных точках фазового пространства. Такой подход широко применяется при вычислении интегралов и называется алгоритмом выборки по значимости Метрополиса в классе методов Монте - Карло. Задача состоит в том, чтобы выбрать точки $(x_1, x_2, \dots, x_N)$ таким образом, чтобы они были сосредоточены в основном в области, где подинтегральная функция имеет большие значения.

Если состояния выбираются с плотностью вероятности $f(\mathbf{x})$,

$$\langle u \rangle = \frac{\int u f(\mathbf{x})^{-1} \cdot e^{-\frac{U(x_1, x_2, \dots, x_N)}{kT}} dx_1 dx_2 \dots dx_N}{\int f(\mathbf{x})^{-1} e^{-\frac{U(x_1, x_2, \dots, x_N)}{kT}} dx_1 dx_2 \dots dx_N}. \quad (551)$$

Выбор $f(\mathbf{x}) = Z^{-1} e^{-\frac{U(x_1, x_2, \dots, x_N)}{kT}}$, (где Z - статсумма) приводит интеграл к сумме по ансамблю. Ансамбль должен быть построен так, чтобы он удовлетворял следующим требованиям:

1. Ансамбль должен быть каноническим, т.е. вероятность того, что система принадлежит ансамблю, пропорциональна $e^{-\frac{U}{kT}}$.
2. Должно соблюдаться равенство априорных вероятностей для равных объемов фазового пространства.

Если выбрать случайную последовательность с таким распределением, то интеграл сведется к суммированию u в выбранных точках:

$$\langle u \rangle = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M u^n. \quad (552)$$

Таким образом, алгоритм сводится к генерации случайной последовательности с плотностью распределения $e^{-\frac{U}{kT}}$.

Теперь опишем итерационный алгоритм, используемый при построении требуемого ансамбля.

Пусть N частиц вначале распределены внутри объема V каким-нибудь произвольным способом.

I. Пусть на n -ом шаге алгоритма известны положения частиц $\mathbf{x}_i^n$. Возьмем некоторую частицу (например, с номером $i = 1$) и переместим ее случайным образом в любую точку куба с объемом h^3 :

$$\mathbf{x}_i^{n+1} = \mathbf{x}_i^n + \mathbf{h} \cdot \left(\mathbf{ran} - \frac{1}{2} \right), \quad (553)$$

где $\mathbf{ran} = (ran_1, ran_2, ran_3)$ - случайные числа из интервала $0 \leq ran \leq 1$. В результате на шаге $n + 1$ образуется новая система. Так как случайные числа равновероятны, то новое состояние получено способом, который согласуется с требованием равенства априорных вероятностей. При перемещении произошло изменение энергии системы ΔU .

II. Вычислим ΔU :

$$\Delta U = U^{new} - U^{old} = \sum_{ij} U(|\mathbf{x}_i^{new} - \mathbf{x}_j^{new}|) - U(|\mathbf{x}_i^{old} - \mathbf{x}_j^{old}|). \quad (554)$$

Перед нами стоит задача построить канонический ансамбль так, чтобы частота появления систем, образующих ансамбль, была пропорциональна величине $e^{-\frac{U}{kT}}$. Такое распределение по ансамблю можно получить решая вопрос, является ли вновь полученная система допустимой или нет.

III. Если $\Delta U < 0$, т.е. перемещение привело к системе с меньшей энергией, то система включается в ансамбль и соответствующее значение переменной u^{new} с новой совокупностью координат $\{\mathbf{x}_i^{new}\}$ заносится в сумму (552).

IV. Если $\Delta U > 0$, т.е. образовалась система с большей энергией, то система включается в ансамбль лишь с малой вероятностью $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$. Для этого выбираем случайное число ran_4 , и если

а) $ran_4 < e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, то новая система присоединяется к ансамблю, а если

б) $ran_4 > e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, то новая система отбрасывается и к ансамблю добавляется еще один раз старая система.

На этом данный шаг завершен и в течении следующего шага перемещается другая частица “ $i + 1$ ”.

Чем больше систем содержится в ансамбле (M - большое число), тем лучше будет решение. Для удовлетворения условию равенства априорных вероятностей необходимо построить по крайней мере $M_{min} = N \frac{L}{h}$ систем. Выбор параметра h определяет скорость сходимости. Сходимость будет наиболее быстрой, если значение h будет порядка расстояния между частицами. Полученное распределение частиц должно давать минимум потенциала U . Параметр kT , который имеет смысл температуры, можно уменьшать в процессе шагов Монте - Карло, разыскивая глобальный минимум. Этот процесс называется аннеляцией или отжигом.

Сходимость метода гарантирует “Закон больших чисел”.

Пусть $x^1, \dots, x^n$ - случайные переменные, выбранные в соответствии с функцией плотности вероятности $f(x)$, удовлетворяющей соотношению:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1. \quad (555)$$

Предположим также, что

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} u(x)f(x)dx \quad (556)$$

существует. Тогда для любого $\epsilon > 0$

$$\lim_{M \rightarrow \infty} P\{I - \epsilon < \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M u(x^n) < I + \epsilon\} = 1. \quad (557)$$

Оценку погрешности, обусловленной конечностью выборки длины M дает “Центральная предельная теорема”:

Пусть $\sigma^2 = E_f[(u(x) - I)^2] = \int_{-\infty}^{\infty} u(x)^2 f(x)dx - I^2$ есть отклонение $u(x)$ от среднего значения. Тогда

$$P\{|\frac{1}{M} \sum_{n=1}^M u(x^n) - I| \leq \frac{\lambda\sigma}{\sqrt{M}}\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\lambda}^{\lambda} e^{-\frac{x^2}{2}} dx + O(\frac{1}{\sqrt{M}}). \quad (558)$$

Для заданного доверительного интервала λ верхняя граница погрешности пропорциональна σ и обратно пропорциональна $\sqrt{M}$.

16.2 Квантовые методы Монте-Карло для изучения наноструктур.

Вариационный метод Монте Карло (метод “VMC”).

В вариационном методе Монте-Карло используется алгоритм Метрополиса выборки по значимости [57]. Задача ставится следующим образом. Требуется определить ожидаемое значение для пробной волновой функции Ψ_T выборкой по плотности $|\Psi_T(R)|^2$. В терминах предыдущего параграфа, надо определить среднее значение квантовомеханического оператора от Ψ_T , если плотность распределения состояний равна $f(R) = |\Psi_T(R)|^2$. Как и в случае аналитических вариационных методов, пробная волновая функция параметризуется и параметры оптимизируются так, чтобы минимизировать энергию. Можно также минимизировать дисперсию энергетической оценки. Преимущество использования метода Монте-Карло состоит в том, что можно использовать значительно более сложные пробные функции. Лучшие волновые функции приводят к строгим верхним границам спектра энергий и лучше оценивают другие средние величины.

Для того, чтобы вычислить средние квантовомеханических операторов $A(R)$, диагональных в координатном базисе R , можно использовать выражение (551). Например, для оператора энергии выражение (551) примет вид:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi_T^*(R) H \Psi_T(R) dR}{\int \Psi_T^*(R) \Psi_T(R) dR} = \frac{\int |\Psi_T(R)|^2 E_L(R) dR}{\int |\Psi_T(R)|^2 dR} \geq E_0, \quad (559)$$

где $E_L(R) = \Psi_T^{-1} H \Psi_T$ есть “локальная энергия” пробной функции и E_0 есть неизвестная точная энергия. Заметим, что если $\Psi_T = \Phi_0$, то $E_L = E_0$, и дисперсия подинтегральной функции стремится к нулю. Это свойство “нулевой дисперсии” энергетической оценки.

Наиболее часто используемыми пробными волновыми функциями для системы фермионов являются волновые функции парных произведений Слэтера-Ястрова (Slater-Jastrow):

$$\Psi_T(R) = \det|\phi_i(r_j)| \exp \left[- \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right], \quad (560)$$

где функции ϕ_i есть одночастичные орбитали, а параметры Ястрова $u(r_{ij})$ добавляют корреляции к детерминантам Слэтера, учитывающим только обмен. Можно определить точные условия на малых и больших расстояниях. Особенные преимущества получаются для заряженных систем из-за использования аналитических факторов Ястрова. В некоторых случаях одиночного детерминанта недостаточно, тогда волновая функция должна быть записана как сумма детерминантов. Альтернативой является модификация орбиталей включением многочастичных эффектов.

Существуют эффективные процедуры для вычисления локальной энергии пробных функций. Локальная энергия есть сумма потенциальной энергии и кинетической энергии каждой частицы:

$$E_L(R) = V(R) - \sum_{i=1}^N e^u \nabla_i \lambda_i \nabla_i e^u, \quad (561)$$

где ∇_i есть оператор градиента по координатам частицы i , $\lambda_i = \frac{\hbar^2}{2m_i}$ - обратная масса частицы и $u(R) = -\log \Psi_T(R)$ - логарифм пробной функции с обратным знаком. Это выражение может быть записано в терминах производных от u :

$$E_L(R) = V(R) + \sum_{i=1}^N [\nabla_i \lambda_i \nabla_i u - (\nabla_i u) \lambda_i (\nabla_i u)]. \quad (562)$$

В терминах эффективных масс λ описывает зависящий от положений тензор эффективных масс.

Для вычисления производных от детерминанта Слэтера можно использовать тождество:

$$D_i \det M = \det M (M^T)^{-1} D_i M, \quad (563)$$

где M есть матрица и D_i есть любой оператор дифференцирования, действующий на частицу i , например, $D_i = \nabla_i$ или $D_i = \nabla_i^2$. Таким образом, чтобы определить локальную энергию детерминанта Слэтера достаточно вычислить градиент и лапласиан от одночастичной орбитали и обратной матрицы Слэтера.

Для ускорения вычисления детерминантов Слэтера обновление формул может быть выполнено следующим образом. Когда передвигается частица j , новая величина детерминанта быстро находится из векторного произведения:

$$\det M' = \det M \sum_{i=1}^N M_{ij}^{-1} \Phi_i(r'_j). \quad (564)$$

Если перемещение частицы j принято, то матрица Слэтера должна быть обновлена:

$$(M'_{ki})^{-1} = \begin{cases} (\frac{\det M}{\det M'}) M_{ki}; k = j, \\ M_{ki}^{-1} - M'_{ji}{}^{-1} \sum_{m=1}^N M_{km} \Phi_m(r'_j); k \neq j \end{cases}. \quad (565)$$

Методы порядка N для вычисления волновых функций.

Компьютерное время, необходимое для повторяющихся вычислений волновых функций Слэтера-Джастрова, есть узкое место, которое в настоящее время ограничивает размер системы. В большинстве приложений слэтеровские обратные матричные элементы обновляются шаг за шагом так, что требуется порядка $O(N^3)$ операций для передвижения всех N частиц. Этот скейлинг получается из-за того, что слэтеровский детерминант плотный, и каждая орбиталь должна быть вычислена для каждого электронного положения. Для изолированных систем хорошо

известно, что орбитали могут быть преобразованы в локализованные или Ванниеровские (Wannier) функции без воздействия на детерминант Слэтера. С этими локализованными функциями детерминант Слэтера становится разреженным и каждый электрон перекрывает только малое число орбиталей, независимых от размера системы. Этот алгоритм сложности порядка N недавно был использован Виллиамсоном, Худом и Гроссманом (Williamson, Hood, Grossman). Они использовали эту технику для проверки вычислений щелей силиконовых квантовых точек. Функции Джастрова также включают парные суммы, вычисление которых масштабируются как N^2 . В дальнейшей аппроксимации функции Джастрова берутся в малом диапазоне, так что парные суммы могут требовать лишь порядка N действий.

Пример использования метода Монте-Карло для ферромагнетиков с целью моделирования нанопамати можно найти в [115].

Диффузионный метод Монте-Карло для нано-систем (метод “DMC”).

Хотя вариационный метод Монте-Карло полезен для определения границ энергии и исследования форм пробных волновых функций, желательно иметь автоматическую процедуру определения правильного основного состояния энергии. Диффузионный метод Монте-Карло дает такую процедуру [58].

Уравнение Шредингера с мнимым временем.

Рассмотрим вначале одномерную задачу для временного уравнения Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi, \quad (566)$$

где Гамильтониан имеет форму:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (567)$$

Решение уравнения имеет вид:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Phi_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}, \quad (568)$$

где Φ_n - собственные функции.

Сдвиг энергетического спектра.

Сдвиг энергетического спектра $V(x) \rightarrow V(x) - E_R$ приводит к следующему уравнению Шредингера и разложению решения:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + [V(x) - E_R] \Psi, \quad (569)$$

$$\psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Phi_n(x) e^{-i \frac{E_n - E_R}{\hbar} t}. \quad (570)$$

Теперь сделаем преобразование от реального времени к мнимому времени введением новой переменной $t \rightarrow it$. Теперь уравнение Шредингера и его решение имеет вид:

$$\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - [V(x) - E_R] \Psi, \quad (571)$$

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Phi_n(x) e^{-\frac{E_n - E_R}{\hbar} t}. \quad (572)$$

Собственные значения энергии E_n нумеруются индексом $n = 0, 1, 2, \dots$. Величины собственных значений последовательно увеличиваются:

$$E_0 < E_1 \leq E_2 \dots \quad (573)$$

Отсюда вытекает следующее асимптотическое поведение решения при $t \rightarrow \infty$ (напомним, что здесь t есть мнимое время):

1. Если $E_R > E_0$, то волновая функция экспоненциально возрастает

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Psi(x, t) = \infty. \quad (574)$$

2. Если $E_R < E_0$, то волновая функция экспоненциально убывает

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Psi(x, t) = 0. \quad (575)$$

3. Если $E_R = E_0$, то волновая функция сходится к волновой функции основного состояния.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Psi(x, t) = c_0 \Phi_0 \quad (576)$$

Это поведение составляет основу метода ДМС. Для $E_R = E_0$ волновая функция сходится к волновой функции основного состояния независимо от выбора начальной волновой функции $\Psi(x, 0)$. Теперь мы хотим построить метод интегрирования уравнения (571) для произвольной реперной энергии E_R и начальной волновой функции $\Psi(x, 0)$. Мы будем использовать формализм интегралов по траекториям Фейнмана.

Формализм интегралов Фейнмана по траекториям.

Решение уравнения Шредингера в мнимом времени может быть записано в виде:

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x, t|x_0, 0)\Psi(x_0, 0)dx_0. \quad (577)$$

Это выражение известно вам из курса уравнений математической физики [111] как представление решения уравнения диффузии (теплопроводности) через функцию источника:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} \cdot e^{-\frac{[V-E_R]t}{\hbar}} \phi(\xi) d\xi, \quad (578)$$

где роль коэффициента диффузии играет $D = \frac{\hbar}{2m}$. Представление решения уравнения диффузии через случайный, броуновский процесс можно найти в [111] при выводе уравнения Эйнштейна-Колмогорова. В вероятностном представлении функция источника может быть представлена в виде интегралов Фейнмана, что приводит к последовательному переходу от точки к точке с вероятностью, определяемой функцией источника. Разделим временной промежуток $(0, t]$ на шаги $\tau = t/N$, где N - число шагов. Будем продвигаться за время τ от точки x_{n-1} к точке x_n по оси x . Тогда функция источника запишется в виде суммы шагов на этом промежутке - как интеграл по траектории:

$$G(x, t|x_0, 0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi\hbar\tau}\right)^{\frac{N}{2}} \cdot \exp\left\{-\sum_{j=1}^N \left[\frac{m}{2\hbar\tau}(x_j - x_{j-1})^2 + \frac{V(x_j) - E_R}{\hbar}\tau\right]\right\} dx_1 dx_2 \dots dx_{N-1}. \quad (579)$$

Волновая функция $\Psi(x, t)$ может быть записана в форме:

$$\Psi(x, t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Pi_{j=0}^{N-1} dx_j \Pi_{n=1}^N W(x_n) \cdot P(x_n, x_{n-1}) \Psi(x_0, 0), \quad (580)$$

где мы определили

$$P(x_n, x_{n-1}) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{m(x_n - x_{n-1})^2}{2\hbar\tau}\right] \quad (581)$$

и

$$W(x_n) = \exp\left[-\frac{[V(x_n) - E_R]\tau}{\hbar}\right]. \quad (582)$$

Функция $P(x_n, x_{n-1})$ относится к члену кинетической энергии в (567). Ее можно рассматривать как гауссовскую плотность вероятности для случайной переменной x_n со средним равным x_{n-1} и дисперсией

$$\sigma = \sqrt{\hbar\tau/m}. \quad (583)$$

Так называемая весовая функция $W(x_n)$ зависит как от потенциальной энергии в (567) так и от реперной энергии E_R . Главное отличие между функциями P и W состоит в том, что первая может быть интерпретирована как плотность вероятности, так как $\int_{-\infty}^{\infty} P(x, y) dy = 1$, а вторая нет. Так как необходимое N достаточно велико, то алгоритмом численного интегрирования является метод Монте-Карло. Как мы уже обсуждали, любой сходящийся N -мерный интеграл вида

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} f(x_0, \dots, x_{N-1}) P(x_0, \dots, x_{N-1}) dx_0 \dots dx_{N-1} \quad (584)$$

где P есть плотность вероятности, может быть аппроксимирован выражением

$$I \simeq \frac{1}{N} \sum_{i=1, x^{(i)}}^N f(x_0^{(i)}, \dots, x_{N-1}^{(i)}). \quad (585)$$

Здесь обозначение $x^{(i)} \in P$ означает, что числа $x_j^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, N$; $j = 0, \dots, N-1$, выбираются случайно с плотностью вероятности P . Выражение (585) может быть использовано для получения функции $\Psi(x, t)$ с использованием интеграла по траекториям (580). Для этого потребуется генерирование набора вектора координат $x^{(i)} \in P$, $x^{(i)} = (x_0^{(i)}, x_1^{(i)}, \dots, x_N^{(i)})$ для $i = 1, 2, \dots, N$, где $x_N^{(i)} = x$. Для получения вектора $x^{(i)}$, который выбирается по вероятности P , используется соответствующий процесс. Необходима модификация такого случайного блуждания для сходимости процесса к основному состоянию.

Серия стохастических процессов

Серию стохастических процессов можно представить следующим образом:

$$W(x_N)P(x_N, x_{N-1}) \cdots W(x_2)P(x_2, x_1) \cdot W(x_1)P(x_1, x_0)\Psi(x_0, 0). \quad (586)$$

Вместо рассмотрения случайного блуждания отдельных координат - “частиц” в мнимом времени будем рассматривать движение ансамбля таких частиц одновременно. При этом волновая функция получается как гистограмма распределения таких частиц. Алгоритм выглядит следующим образом.

1. Начальное состояние.

“Частицы” (случайные бродяги) распределены в соответствии с начальной волновой функции. Обычно волновая функция выбирается как

$$\Psi(x_0, 0) = \delta(x - x_0), \quad (587)$$

где начальные положения x_0 располагают в области, где основное состояние квантовомеханической системы ожидается большим.

2. Диффузионное смещение.

Каждая частица смещается в диффузионном процессе в соответствии с соотношением

$$x_n^{(i)} = x_{n-1}^{(i)} + \sigma \rho_n^{(i)}, \quad (588)$$

где i - номер частицы и n - номер шага смещения. Для этого генерируется серия случайных чисел $\rho_n^{(i)}$ с гауссовской плотностью распределения с нулевым средним и дисперсией равной единице. Такой проход последовательности положений определяет случайный процесс, известный как броуновский диффузионный процесс, и соответствует переходам, диктуемым плотностью вероятности P .

2. Процесс рождения-уничтожения.

Вместо накопления произведения весовых множителей $W(x_n)$ для каждой частицы производится дублирование или уничтожение частиц в соответствии (пропорционально) с плотностью вероятности $W(x_n)$. После каждого шага ненормализованная волновая функция определяется гистограммой пространственного распределения частиц. Вычисление волновой функции Ψ может быть представлено процессом диффузии-реакции для некоторых мнимых частиц. Итак, после каждого

диффузионного шага частица дублируется несколько раз и возвращается в диффузионный процесс или уничтожается и не продолжает диффузионный процесс. Число дублирования определяется числом

$$m_n = \min[\text{int}[W(x_n) + \text{Ran}], 3], \quad (589)$$

где $\text{Ran} \in (0, 1)$ - случайное число и int - означает взятие целой части. При $m_n = 0$ частица удаляется из диффузионного процесса. При $m_n = 1$ частица продолжает диффузионное движение. При $m_n = 2, 3$ рождаются две новых серии из текущего положения (процесс рождения). Число 3 введено в формулу для устойчивости процесса, особенно вначале. Когда E_R сильно отличается от E_0 , то ошибка из-за того, что $m_n \leq 3$, может быть малой при малом шаге, так как $W \simeq 1 - \frac{V(x) - E_R}{\hbar} \tau$. Таким образом, остаются частицы наиболее близкие к нужному распределению. Однако, при неудачном выборе начального приближения может происходить чрезмерный рост популяции частиц в ложных областях. Чтобы этого не происходило, вводится автоматическая регулировка численности частиц около начального числа N_0 с помощью параметра E_R . Среднее весов на первом шаге определяется формулой:

$$\langle W \rangle_1 \simeq 1 - \frac{\langle V \rangle_1 - E_R}{\hbar} \tau, \quad \langle V \rangle_1 = \frac{1}{N_1} \sum_{j=1}^{N_1} V(x_1^j), \quad (590)$$

при этом хорошо бы выбрать $E_R = \langle V \rangle_1$. Автоматический выбор можно сделать так:

$$E_R^{(2)} = \langle V \rangle_1 + \frac{\hbar}{\tau} \left(1 - \frac{N_1}{N_0}\right). \quad (591)$$

Итак, число частиц в популяции не будет меняться, если задавать следующую обратную связь:

$$E_R^{(2)} = E_R^{(1)} + \frac{\hbar}{\tau} \left(1 - \frac{N_1}{N_0}\right). \quad (592)$$

Серия стохастических процессов приводит к основному состоянию

$$E_0 = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle V \rangle_n, \quad (593)$$

так как $\frac{N_n}{N_{n-1}} \rightarrow 1$. Распределение копий дает волновую функцию основного состояния.

16.3 Генетический алгоритм.

Стохастический Генетический алгоритм является по-существу параллельным методом поиска экстремума, который может быть эффективно используемым на параллельных вычислительных системах. В последнее время он с успехом используется в задачах нанотехнологий, создания новых материалов, химических реакций. Примером может служить диссертация К.Н. Састри [92] - ученика Дж.Х. Голдберга, одного из создателей Генетического алгоритма.

Описание алгоритма.

Генетический алгоритм [90], [91] представляет собой стохастический метод нахождения максимума функции многих переменных. Проблемы не ограничиваются численными задачами, а могут быть сформулированы как проблемы оптимизации системы, состоящей из определенных объектов.

Пусть требуется отыскать такой вектор $\mathbf{x} \in [0, 1]$, при котором достигается максимум функции $f(\mathbf{x})$.

Заметим, что если нам необходимо найти минимум некоторой потенциальной функции $U(\mathbf{x})$, то задачу можно свести к нахождению максимума функции

$$f(x) = \frac{U_{max} - U(x)}{U_{max} - U_{min}}, \quad (594)$$

где U_{max}, U_{min} - максимальное и минимальное значения функции $U(x)$, а значения функции f лежат между нулем и единицей.

Опишем основные этапы алгоритма.

1.Кодировка.

Искомая точка x - приближенное решение задачи представляется в виде строки конечной длины q из алфавита $(0,1)$. Например, в виде двоичного конечного представления числа:

$$x \simeq \sum_{l=-m}^M q_l 2^l. \quad (595)$$

Каждая точка (x) закодирована ее приближенными значениями (q) . Такая строка q_l называется **особью** или **хромосомой**.

Генетический алгоритм является итерационным процессом, в котором максимизируется функция $f(x(q)) = F(q)$. $F(q)$ называется **функцией качества** строки q .

Опишем схему работы генетического алгоритма на примере максимизации функции $F(q)$.

1. Вначале зададим начальную сетку по (x) на интервале $[0,1]$. Пусть $x_i \cong \{q^i\}, i = 0, 1, \dots, N$. Эта сетка точек будет представлена набором бинарных строк $\{q^i\}$:

$$q^i = \sum_{l=-m}^M q_l^i 2^l. \quad (596)$$

Такой набор строк $\{q^i\}$ называется **популяцией особей**. Например, популяция из семи строк ($N = 7$) будет выглядеть так:

$$\begin{array}{c} 0101110001 \\ 0001010111 \\ 0111111000 \\ 0111011011 \\ 0101010100 \\ 0011111001 \\ 0101101001 \end{array} \quad (597)$$

Заметим, что начальная популяция не обязательно должна быть очень большой.

2. Отбор лучших строк.

Вычисляется вероятность отбора i -ой строки. Обозначим через $F_i = F(q^i)$ значение функции качества строки. Таким образом, каждая строка имеет свое качество. Теперь определим вероятность отбора качественных строк-особей в следующее поколение - "итерацию":

$$P_{si} = \frac{F_i}{\sum_{j=1}^N F_j}, \quad (598)$$

где N - размер популяции. Отберем количество особей (равное размерности популяции N) в следующее поколение пропорциональное этой вероятности. По существу, этот метод пропорционального отбора называют “Русской рулеткой”. В результате будет отобрано, например, 4 одинаковых строчки из семи в популяции потому, что для них P_{si} больше, 2 строчки с более низким качеством и 1 строчка с еще более низким качеством (всего опять 7). Можно представить себе мишень в виде круга, разделенного на сектора, площадь которых пропорциональна вероятности P_{si} , по которому стреляют ровно семь раз. Ясно, что максимум функции F находится вероятнее всего среди отобранных строк. Любая строка, обладающая наибольшим качеством на данный момент, можно объявить приближенным решением.

Можно уточнить наше решение путем **“скрещивания”** строк и найти более хорошее приближение для вновь отобранных точек (x). На этапе “2” алгоритма мы отбираем две строки для скрещивания, качественные в смысле (598).

3. Применение оператора **“скрещивания”** к выбранной с вероятностью P_c паре строк $q_{old}^{i_1}, q_{old}^{i_2}$ и создание новой пары $q_{new}^{i_1}, q_{new}^{i_2}$. Действие оператора скрещивания заключается в двух этапах:

- Случайный выбор позиции l_0 строки q_l . Например, $l_0 = L \cdot R_1$, где R_1 - случайное число из интервала $[0,1]$. В численной задаче это выбор позиции после запятой в числе x^1 .
- Все разряды $l > l_0$ в двух скрещиваемых строках меняются местами. В результате образуются две новые строки - две новые особи - претенденты на то, чтобы быть в новом поколении.

Пусть $l_0 = 5$. Тогда две старые строки

0101110001

0001010111

(599)

превращаются в новые

01011**10111**

00010**10001**

(600)

4. Применение оператора “**мутации**” к выбранной строке.

Мутация состоит в замене значения случайно выбранной позиции l_0 в строке q_{l_0} на противоположное (например, $q_{l_0} = 0$ на $q_{l_0} = 1$ с вероятностью P_m). Если $R_l > P_m, R \in [0, 1]$, то строка

01011**10111**

(601)

заменяется на строку

01011**00111**

(602)

Шаги 2-4 повторяются до тех пор, пока новая популяция не будет сформирована полностью. Далее для всех строк в новой популяции вычисляются значения функции качества, и затем к ним снова применяются генетические операторы отбора, скрещивания и мутации. Каждая итерация называется поколением. Процесс формирования новых поколений продолжается либо фиксированное число итераций, либо до тех пор, пока не будет найдено приемлемое приближение решения задачи, в качестве которого берется лучшая строка последней популяции.

Важной чертой генетического алгоритма является сочетание работы операторов отбора и скрещивания. Отбор направляет поиск в те области (x), где сосредоточены решения с наивысшими значениями функции качества.

Оценка сходимости алгоритма.

Ключевым понятием для обоснования сходимости генетического алгоритма является понятие “**схемы**”. “**Схемой**” (schema) называется шаблон, который описывает **набор строк**, с фиксированными значениями в определенных позициях.

Схема характеризуется появлением следующих строк в популяции

$$11 \star \star \star \star \star \star \star \star \quad (603)$$

Здесь звездочками обозначены произвольные позиции.

Например, схема - это множество всех строк длины 10, у которых в первых двух позициях стоят единицы, а в остальных - произвольные значения ($\star$ - означает произвольный символ из рассматриваемого алфавита). Строки, соответствующие определенной схеме, называются представителями данной схемы.

Дадим некоторые определения.

Порядком схемы H (обозначается $o(H)$) называется количество зафиксированных позиций в шаблоне. Например, порядок схемы $011\star1\star\star$ равен четырем. Длиной схемы ($\delta(H)$) называется расстояние между первой и последней зафиксированной позициями. То есть длина схемы из предыдущего примера будет

$$\delta(H) = 5 - 1 = 4. \quad (604)$$

Значение функции качества для схемы определяется как среднее значение функций качества всех ее представителей. Если $m(H, t)$ - число представителей схемы H в момент времени t , $F(s)$ - функция качества строки s , $F(H)$ - функция качества схемы H , то $F(H)$ определяется по формуле

$$F(H) = \frac{\sum_{(s \in H)} F(s)}{m(H, t)}. \quad (605)$$

Основная теорема теории генетических алгоритмов - нижняя оценка числа представителей схемы H в момент $t + 1$ формулируется следующим образом:

$$m(H, t + 1) \geq m(H, t) \frac{F(H)}{\bar{F}} (1 - \epsilon). \quad (606)$$

Теория устанавливает нижнюю оценку для числа представителей схемы H в момент времени $t + 1$. Здесь $\bar{F}$ - среднее значение функции качества для всех строк в популяции, $F(H)$ - значение функции качества схемы H , ϵ - положительная константа, меньшая единицы.

Приведем соображения в доказательство этой оценки.

Найдем влияние оператора отбора на ожидаемое число представителей схемы H в следующем поколении. Частота выбора строки пропорциональна значению ее функции качества, то есть каждая строка выбирается в следующее поколение с вероятностью

$$P_i = \frac{F_i}{\sum_{j=1}^N F_j}, \quad (607)$$

где F_i - функция качества строки i , N - размер популяции. Таким образом,

$$m(H, t+1) = m(H, t) \frac{F(H)}{\bar{F}}, \quad (608)$$

где $\bar{F} = \frac{\sum_{j=1}^N F_j}{N}$ - среднее значение функции качества для всей популяции.

Рассмотрим изменения, вносимые в формулу (606) при учете действия оператора скрещивания. После применения оператора скрещивания схема H может быть разрушена с вероятностью $P = \frac{\delta(H)}{l-1}$. Таким образом, вероятность "выживания" схемы после скрещивания равна

$$P_s = 1 - \frac{\delta(H)}{l-1}. \quad (609)$$

Если скрещивание производится с вероятностью P_c , то

$$P_s \geq 1 - P_c \frac{\delta(H)}{l-1}. \quad (610)$$

Используя нижнюю оценку (610) для P_s , получим

$$m(H, t+1) \geq m(H, t) \frac{F(H)}{\bar{F}} \cdot [1 - P_c \frac{\delta(H)}{l-1}]. \quad (611)$$

Для того, чтобы схема сохранилась в следующем поколении после применения оператора мутации необходимо, чтобы сохранились все позиции, а каждая из них сохраняет свое значение с вероятностью $(1 - P_m)$, где P_m - вероятность мутации. Так как мутации статистически независимы, то вся схема H сохраняется с вероятностью

$$(1 - P_m)^{o(H)}. \quad (612)$$

Для малых значений P_m ($P_m < 1$) вероятность сохранения схемы может быть аппроксимирована выражением $1 - o(H)P_m$. Таким образом, с учетом операторов

отбора, скрещивания и мутации формула ожидаемого числа представителей схемы H в поколении $t + 1$ приобретает вид

$$m(H, t + 1) > m(H, t) \frac{F(H)}{\bar{F}} \cdot [1 - P_c \frac{\delta(H)}{l - 1} - o(H)P_m], \quad (613)$$

что и доказывает утверждение.

Итак, схемы, имеющие небольшую длину, невысокий порядок и значение функции качества которых выше среднего, имеют возрастающее число представителей в следующем поколении.

Отношение значения функции качества $F(H)$ схемы H к среднему значению функции качества для всех строк в популяции ($\frac{F(H)}{\bar{F}}$) определяет скорость изменения $m(H, t)$. Если значение $F(H)$ выше среднего, то схема H будет иметь тенденцию к возрастанию в последующих поколениях и наоборот. Т.к. значение $\bar{F}$ также увеличивается, то функция качества схемы $F(H)$ должна постоянно возрастать, чтобы находиться выше среднего уровня.

Таким образом, последовательность итераций генетического алгоритма ведет к формированию популяций, в которых число представителей каждой схемы пропорционально значению ее функции качества. В этом смысле популяция представляет собой базу данных, которая компактно и эффективно обобщает информацию, накопленную в результате поиска. Генетический алгоритм автоматически обновляет и использует эти данные в процессе своей работы.

Другим доказанным фактом теории ГА [91] является утверждение о том, что если N - размер популяции, то число схем, обрабатываемых на каждом шаге итерации, пропорционально N^3 . Т.е. обрабатывая относительно небольшое количество строк (определенное размером популяции), ГА одновременно оценивает большое число схем. В литературе это свойство получило название “неявного параллелизма”.

16.4 Молекулярное моделирование методом Монте-Карло в нанолитографии.

Разберем применение метода Монте-Карло на примере задачи моделирования процессов в фоторезистивной пленке. Особенностью построения модели является молекулярный подход, позволяющий исследовать поведение полимерных пленок нанометровой толщины и исследовать структурные изменения, возникающие при этом [62]. Другая особенность заключается в гетерогенности молекулярной системы. Она состоит из молекул различного типа, которые не только имеют возможность диффундировать в веществе, но и вступать в химические реакции в процессе диффузии. Таким образом, мы рассмотрим использование метода Монте-Карло для моделирования процессов реакции-диффузии.

Имеется индустриальная необходимость механистически детального моделирования технологических процессов в фоторезисте. В [62] развита новая модель процесса создания образов в фоторезисте. Моделирование основано на алгоритме Монте-Карло и последних экспериментальных исследованиях, направленных на выяснение химической и физической производительности фоторезистивных материалов. Цель - создание предсказывающей модели для процесса литографии, создании рационального дизайна и оптимизации материалов [62].

Латтисная модель Монте-Карло.

На рис.29 показана решетка для моделирования процессов реакции-диффузии в фоторезисте. Каждая ячейка решетки занята соответствующей молекулой. Составляющие решетку компоненты взаимодействуют между собой (притягиваются). Процесс Монте-Карло перемещений компоненты в свободную ячейку соответствует процессу диффузии. Химические реакции происходят, когда две реагирующие компоненты расположены в соседних ячейках и энергия активации выше порогового значения.

Молекулярная модель создания полимерной пленки фоторезиста.

Процесс создания пленки до экспозиции включает в себя определенные стадии.

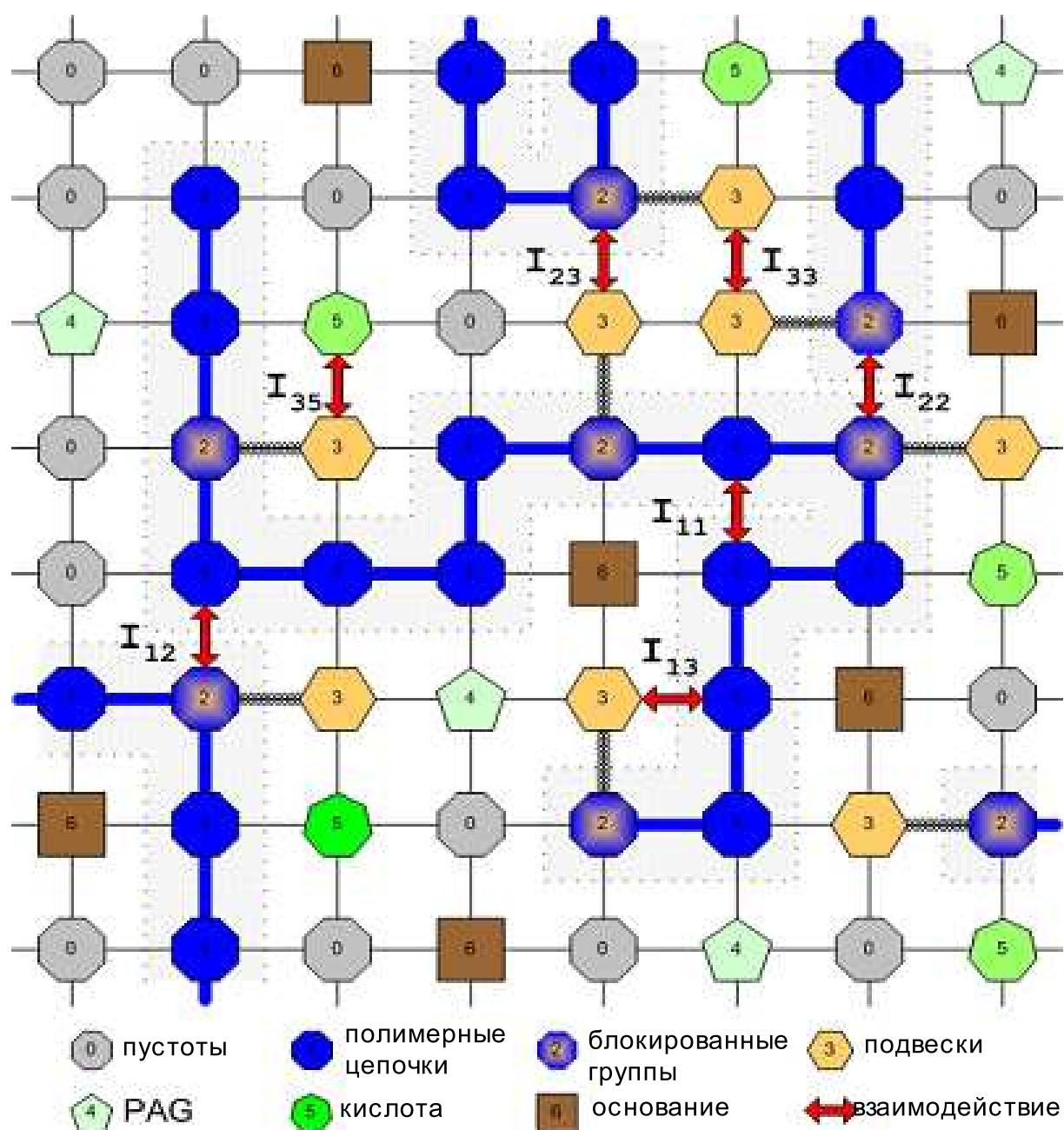


Рис. 29: Решетчатая модель фоторезиста. Каждая ячейка решетки заполнена соответствующей компонентой. В процессе Монте-Карло смещений компоненты взаимодействуют между собой.

Главные шаги физического процесса включают покрытие подложки жидким фоторезистом для формирования однородной тонкой пленки на подложке и дальнейшего подогрева подложки таким образом, чтобы растворитель испарился и сформировалась плотная устойчивая пленка. Цель мезо-масштабного моделирования создания пленки состоит в разработке латтисной (решетчатой) модели фоторезистивной пленки, которая имеет требуемые размеры, содержит необходимые концентрации различных компонент резиста и структурно повторяет резист. Технология процесса создания резиста требует условия отсутствия заметных градиентов различных компонент резиста. При моделировании существуют локальные флуктуации концентраций компонент на малом масштабе из-за стохастических вариаций, возникающих из-за дискретной природы решетчатой модели. Однако, не должно быть глобальных градиентов концентраций внутри фоторезистивной пленки перед экспозицией.

В наномасштабной модели каждая ячейка решетки соответствует своей физической компоненте и, таким образом, каждая ячейка решетки аппроксимирует объем, занимаемый определенной компонентой. Полимерные молекулы являются главными компонентами в позитивном, химически усиленном фоторезисте. Поэтому каждая ячейка решетки формируется таким образом, что она имеет тот же объем, что и повторяющиеся единицы в полимере. Ячейки решетки связаны одна с другой так, чтобы представить полимерные цепочки. Характерный размер, представляющий используемый материал фоторезиста, составляет 7 Å и представляет длину стороны кубика ячейки полной кубической решетки. Это определяет основной масштаб в задаче. Для представления *p*-hydroxystyrene (PHOST) и *t*-butyloxycarbonyloxystyrene (TBOCST) разницы в объемах между повторяющимися единицами ячейки представлены как две соседние ячейки решетки с одной частью ячейки основной цепочки и другой частью представленной как группа подвески из основной ячейки.

Необходимо знать композицию сополимеров. Должен быть определен состав других компонент: концентраций компонентов фоторезиста, распределение фотоактивных генераторов (PAG - ов), концентрации растворителя. Компоненты в заданных вначале концентрациях распределяются случайным образом по свободным

местам в решетке.

Далее моделируется случайный процесс диффузии полимерных цепочек путем использования алгоритма рептилий (с целью вараивания концентраций). Делается много Монте-Карло движений полимерных цепочек. После этого добавляются блокирующие группы. Затем на свободные места добавляются молекулы РАГ случайным образом. Затем таким же образом добавляется растворитель и основание.

Прогрев фоторезиста после напыления “РАВ”.

На этой стадии решетчатая модель представляет конфигурацию пленки резиста после вращательного покрытия. В процессе РАВ важны взаимодействия - притяжение между компонентами пленки. Это влияет на процесс испарения растворителя и сжатия пленки. Для того, чтобы моделировать эти эффекты корректно, нужно определить величину взаимодействий между компонентами резиста. В литературе можно найти детальное описание методов для определения параметров энергии взаимодействия компонентов. Определение этих параметров нетривиально. Здесь взаимодействия между компонентами резиста могут быть оценены через параметры растворимости и молярного объема для данной компоненты:

$$\gamma_i = \frac{\delta_i^2 \hat{\nu}_I}{N_A z}, \quad (614)$$

где δ есть параметр растворимости, $\hat{\nu}_I$ есть жидкий молярный объем, N_A - число Авогадро и z есть координационное число. Здесь координационное число моделируемой кубической решетки равно $z = 6$. Используется аппроксимация в смысле наименьших квадратов для вычисления взаимодействий между различными компонентами:

$$\Gamma_{ij} = -(\gamma_i \gamma_j)^{1/2}, \quad (615)$$

где Γ_{ij} представляет энергию взаимодействия между компонентами типа i и j . Эти аппроксимации межмолекулярных взаимодействий хорошо подходят для дисперсных взаимодействий. В общем случае применения к системам, в которых важны другие типы взаимодействий, например, с водородными связями, эти аппроксимации не подходят.

Для моделирования стадии нагрева проводится моделирование методом Монте-Карло. В монографии [50] содержится более детальное описание применения метода Монте-Карло для полимеров. Критерий Метрополиса используется для вычисления вероятности p_{acc} приема конфигурации пробного перемещения компоненты. Вычисляется изменение энергии ΔE , вызванное этим пробным перемещением ΔE . Плотность вероятности приема состояния молекулярной системы возникшего в результате локального перемещения определяется следующим выражением:

$$P_{acc} = \min[1, e^{(\frac{-\Delta E}{kT})}], \quad (616)$$

где (T) есть заданная температура системы. Для пробных движений, моделирующих транспортные процессы, изменение энергии есть разница в сумме ближайших соседних взаимодействий перед и после пробного движения. Пробные движения, приводящие к испарению/слиянию, выполняются с учетом тепла испарения летучей компоненты. Для пробных событий химических реакций рассматривается энергия активации реакции. Стохастическая природа метода Монте-Карло усложняет прямое соответствие процесса моделирования с реальной временной шкалой. Соотношение между итерациями Монте-Карло и действительным временем определяется сравнением результатов моделирования с простыми лабораторным измерениям. В настоящее время это единственная калибровка, используемая совместно с этим моделированием.

Транспортные процессы

Диффузия различных компонентов фоторезиста играет важную роль во многих аспектах функций фоторезиста. В течении РАВ остаточные молекулы растворителя перемещаются к верхней поверхности пленки и испаряются. Полимерные компоненты релаксируют во время испарения растворителя, обуславливая сжатие пленки. Сокращение пленки также происходит в течении РЕВ из-за десорбции продуктов испарения реакций депротекции полимерных цепочек. Наиболее важным транспортным процессом в химически усиленном фоторезисте есть транспорт кислоты в течении РЕВ. Определенная степень диффузии кислоты в течении РЕВ необходима для каталитической реакции для достижения областей реакции. Однако,

транспорт кислоты усложняет управление по размерам образа и может определять предел распространению образов литографии на меньшие масштабы.

Транспорт молекулярных компонент фоторезиста (растворитель, PAG, фото-кислота и т.д.) моделируется в методе Монте-Карло переходами в соседнюю свободную ячейку. Локальные движения полимера рассматриваются решетчатыми цепными переходами и групповыми вращениями, узловыми скачками и вращениям типа коленчатого вала. В дополнение, трансформации типа вращения концевых групп делают возможными вращения подвесной группы около основного сегмента. Эти переходы на решетке показаны на рис.30.

Изменение энергии при каждом пробном переходе есть изменение в сумме энергий взаимодействий по всем ближайшим соседям каждой перемещаемой единицы:

$$\Delta E = \left(\sum_{i,j=1}^{N_{new}} \Gamma_{ij} \right)_{new} - \left(\sum_{i,j=1}^{N_{old}} \Gamma_{ij} \right)_{old}, \quad (617)$$

где суммирование проводится по N ближайшим соседям до (“old”) и после (“new”) предложенного перемещения. Вероятность приема предложенного перехода вычисляется по формулам (616) и (617).

Испарение и десорбция.

Испарение / десорбция летучих компонент резиста происходит в течении стадий РАВ и РЕВ. Наиболее важная функция РАВ - это удаление остаточного взрыхленного растворителя из пленки резиста для получения плотной и устойчивой пленки. В течении РЕВ летучие молекулы могут генерироваться как побочные продукты реакции депротекции полимера. Десорбция этих побочных продуктов реакций осуществляется быстро в классических модельных системах. В таких системах реакция побочных продуктов моделируется как свободная ячейка и десорбция явно не включается в моделирование.

Химические реакции.

Три химические реакции существенны для формирования образа в положительном, химически усиленном фоторезисте: (1) фотохимическое образование кислотного катализатора из PAG, (2) депротекция смолы для изменения растворимости полимера, и (3) реактивная ионизация кислотных областей полимера с помощью

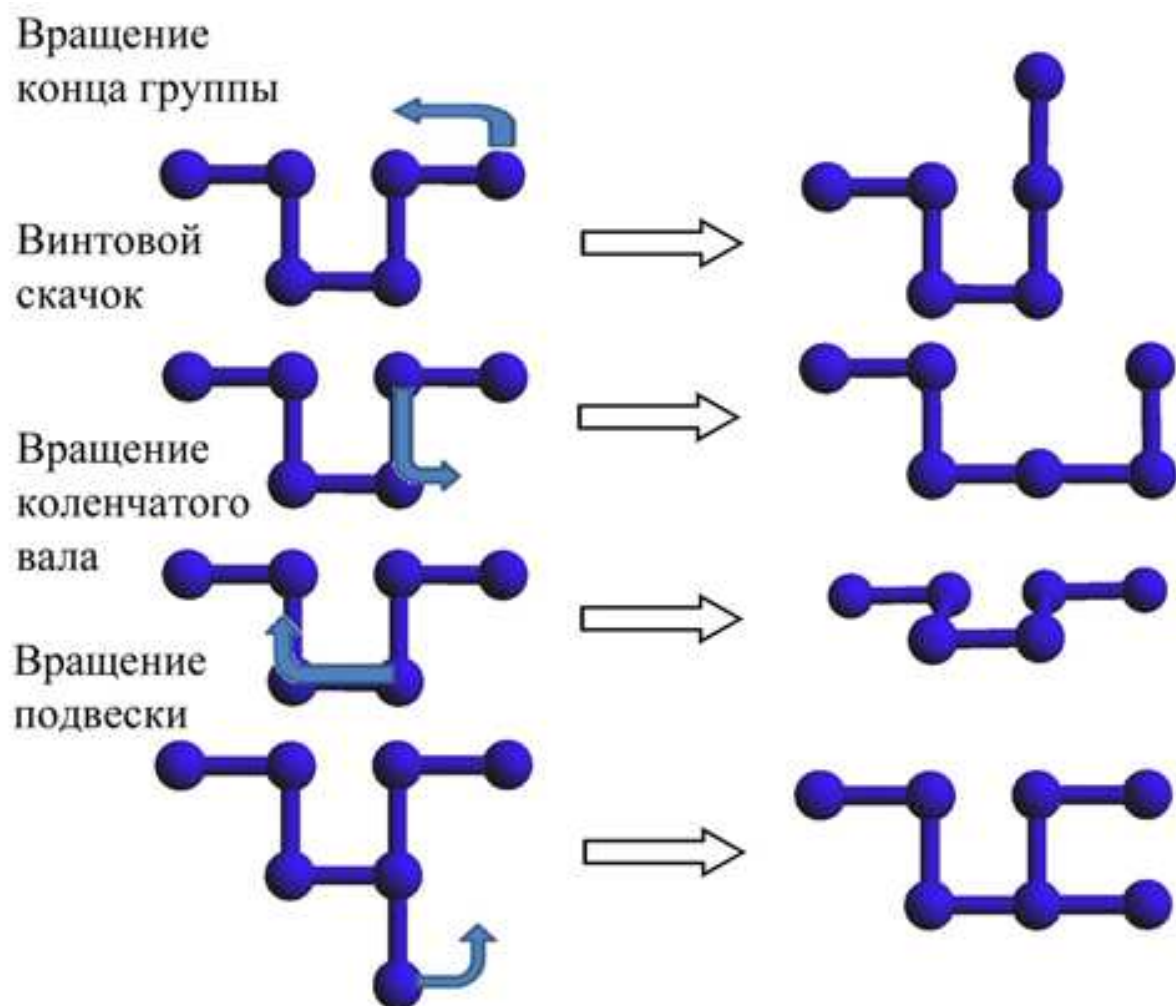


Рис. 30: Примеры трансформаций полимерных цепочек в алгоритме Монте-Карло на решетке моделирования: 1) вращение конечной группы, 2) винтовой прыжок, 3) вращение типа корданного вала, 4) вращение подвески.

основного проявительного раствора. Реакция депротекции полимера есть основная реакция, происходящая в течении прогрева фоторезиста. Кисотно-катализируемая депротекция полимера происходит быстро при увеличивающейся температуре в течении РЕВ, но также медленно происходит некатализируемая термическая депротекция.

В течении моделирования РАВ и РЕВ могут осуществляться реакции между единицей кислоты и единицей ТВОССТ, если они занимают соседние ячейки решетки. Некатализируемая термическая депротекция рассматривается в каждый момент, когда группа ТВОССТ выбирается случайным образом в течении моделирования Монте-Карло. Вероятность того, что пробное движение, соответствующее химической реакции, принимается зависит от энергии активации реакции и температуры моделирования в критерии Метрополиса. В первом приближении, мы рассматриваем только главный путь реакции: депротекция полимерной ячейки моделируется превращением единицы подвески в побочный продукт реакции (основным продуктом реакции будет депротектированная полимерная ячейка). Во многих системах резиста, все побочные продукты реакции являются газообразными при типичных температурах. Эти побочные продукты покидают пленку очень быстро и поэтому моделируются как образование пустой ячейки в решетке.

Экспозиция.

Моделирование процесса экспозиции состоит из двух отдельных шагов. Сначала распределение энергии, происходящее от экспозиции, вычисляется с использованием коммерческих пакетов моделирования литографии. На следующем шаге это распределение энергии накладывается на решетку. Каждая фотоактивная часть в решетке конвертируется в фотопродукты в соответствии с локально вычисленной энергией экспозиции и экспериментально определенной квантовой эффективностью компонент. Непрерывное распределение энергии экспозиции трансформируется в дискретное распределение молекул кислоты (или других фотопродуктов). Здесь важны исследования вклада таких стохастических событий экспозиций в четкость образов литографии.

Послеэкспозиционный нагрев (“РЕВ”).

Химические реакции испарения/десорбции и сокращение пленки присутствуют в стадии РЕВ. Однако, относительная частота этих событий теперь другая благодаря присутствию кислоты. Химические реакции становятся контролируемыми процессами и испарение растворителя играет малую роль. Катализируемая кислотой реакция депротекции сильно влияет на транспортные свойства кислоты в фоторезисте, которые, в свою очередь, влияют на грубость границ проявленного образа в фоторезисте. Этот сложный процесс реакции-диффузии был в центре экспериментальных исследований. Исследования фокусируются на роли градиентов концентрации кислоты в образовании грубости границ образов литографии. Контраст образа и следовательно возможность оптической технологии определяется границей между номинально экспонированной и неэкспонированной областью.

Проявление.

Проявление позитивного фоторезиста в водном основании проявителе сильно отличается от обычной модели полимерного раствора в растворителе потому, что число специфичных частей (молекул) в растворе сильно отличается от числа полимеров в пленке. Процесс требует химических реакций между щелочным проявительным раствором и областями кислоты на полимерных цепочках, позволяющим растворять пленку. В моделировании этот процесс трактуется как ограниченный процесс реакции-диффузии.

17 Модели сплошной среды для изучения наносистем.

17.1 Модель сплошной среды для задачи оптической литографии.

Решетчатая молекулярная модель фоторезиста на основе метода Монте-Карло, описанная в предыдущей секции, позволяет на молекулярном уровне получать характеристики процессов реакции-диффузии, происходящие на различных стадиях технологического процесса в оптической литографии. Однако, такие молекулярные вычисления слишком затратны по времени и не позволяют моделировать процессы на реальных промежутках времени. Так, реальный процесс после-экспозиционного прогрева (РЕВ) длится в течении 120 секунд, а вычисления методами молекулярной динамики и Монте-Карло возможно лишь в микросекундном диапазоне. Поэтому целесообразно для моделирования и сравнения с экспериментом использовать модель сплошной среды. Для адекватной оценки использования новых материалов и эффектов молекулярного уровня коэффициенты диффузии и реакций в модели сплошной среды следует брать из молекулярных вычислений.

Для моделирования в концепции сплошной среды используются уравнения в частных производных типа реакция-диффузия. При этом, концентрации компонент фоторезиста описываются непрерывными функциями и для них составляется система уравнений.

Самая простая модель состоит в описании процесса диффузии-реакции для концентрации кислоты A и концентрации групп разрушенных областей полимера P_d :

$$\frac{\partial P_d}{\partial t} = k_1(1 - P_d)A^m, \quad (618)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \nabla(D_A(P_d)\nabla A) - k_a A, \quad (619)$$

$$D_A(P_d) = D_0 e^{\omega P_d}, \quad (620)$$

где m - порядок реакции кислоты, k_1 -коэффициент скорости реакции, и k_a есть скорость потери кислоты. D_A есть коэффициент диффузии, моделируемый экспоненциальной функцией от депротектной концентрации полимера. Главное предположение в этой модели следующее. В течении после-экспозиционного прогрева кислота катализирует реакцию, которая напрямую конвертирует протектные области в депротектные. Депротектные области локально увеличивают диффузию кислоты, делая диффузию кислоты высокой в депротектных областях. Кислота теряется в течении реакции, уменьшая число реакций со временем.

Вторая модель учитывает реакцию фотогенерированной кислоты с протектными группами полимера в течении после-экспозиционного прогрева. Эта реакция порождает летучие группы, которые десорбируют и генерируют свободный объем в полимере резиста. Свободный объем увеличивает локальную диффузию кислоты. Релаксация матрицы полимера исключает свободный объем и в результате происходит уплотнение полимера в реакционных областях. Эта модель редуцируется к модели первого типа в некоторых специальных случаях. Она также идентифицирует физический механизм, ответственный за уменьшение числа реакций на больших временах РЕВ. Эту модель описывает следующая система уравнений:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \nabla(D_A(F, B)\nabla A) - k_a A \cdot B, \quad (621)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \nabla(D_B(A)\nabla B) - k_a A \cdot B - k_B B^s, \quad (622)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = k_r P \cdot A - k_{des} V + \nabla(D_v \nabla V), \quad (623)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = k_{des} V - \frac{F}{t_r}, \quad (624)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -k_r P \cdot A. \quad (625)$$

Система дополняется модельными нелинейными коэффициентами

$$D_A(F) = D_0 + D_f \left(\exp\left(\frac{\alpha_1 F}{1 + \alpha_2 F}\right) - 1 \right), \quad (626)$$

$$k_r = k_0(1 - \exp(-\alpha A)). \quad (627)$$

Здесь: А - концентрация кислоты, В - основание, V - концентрация летучих групп, F - свободный объем, Р - концентрация групп протектного полимера, D - коэффициент диффузии кислоты, k_r - скорость реакций.

В течении РЕВ кислота вступает в реакцию с протектными группами полимера (Р), изменяя химическое состояние протектной группы на депротектное/летучее химическое состояние (V). Летучая группа имеет существенную мобильность в полимере. Поэтому она диффундирует и десорбирует из материала резиста, генерируя свободный объем в резисте. Это депротектированный/свободный объем (F) реакционной кинетики. Так как температура РЕВ ниже температуры остекловывания (T_g) резиста, то резист рассматривается как стеклованный полимер. Стеклованные полимеры не отвечают мгновенно на изменение их равновесного состояния. Поэтому исключение свободного объема после десорбции летучих групп зависит от времени. Скорость уплотнения полимера в течении уничтожения свободного объема будет характеризоваться временем релаксации полимера. Если это время релаксации велико по сравнению с характерным временем диффузии, то может существовать значительная диффузия кислоты перед тем, как процесс уплотнения подавит диффузию. Поэтому, хотя концентрация кислоты остается существенно постоянной в течении РЕВ, только ограниченное число молекул кислоты могут диффундировать на протектной/депротектной границе.

17.2 Фазовые переходы. Кинетика роста нанокластеров.

Кинетические уравнения сплошной среды используются при описании фазовых переходов первого рода. Опишем подход к моделированию этих процессов на основе метода функционала плотности, разработанный в [68]. Этот метод представляет рост отдельных зародышей новой фазы как процесс релаксации поля параметра порядка. В случае фазовых переходов первого рода параметром порядка является локальная плотность вещества, а эффективным гамильтонианом - большой термодинамический потенциал. Метод функционала плотности особенно эффективен при описании эволюции нанокластеров и nanoостровков - так называемых, квантовых точек, активно использующихся в современной оптоэлектронике.

В рамках этого подхода может быть определено поверхностное натяжение и его поправка на кривизну для случая малых размеров - параметр Толмена. В качестве приложений рассмотрим трехмерный газ Ван-дер-Ваальса и двумерный решетчатый газ, (из которого растет смачивающий слой для квантовых точек).

Уравнение релаксации параметра порядка

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\frac{1}{t_p} \frac{\delta H}{\delta \rho} + \tilde{h}, \quad (628)$$

$$H = \int_V [F - \mu \rho + \frac{\lambda^2}{2} (\nabla \rho)^2] d\mathbf{r} + H_0, \quad (629)$$

где F - плотность свободной энергии однородной среды, выраженная в единицах $k_B T_c$, H_0 представляет вклады всех остальных степеней свободы, λ - характерный масштаб пространственного изменения ρ , μ - химический потенциал.

Величины λ и t_p могут быть найдены путем сопоставления результатов классической теории и метода функционала: плотности.

$$\lambda = \left(\frac{m}{\rho_c}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (630)$$

где m - масса одной молекулы, ρ_c - критическая плотность, t_p - характерное время изменения ρ при свободномолекулярном росте сферической капли. Теория возмущений дает:

$$t_p = \frac{2\sqrt{3k_B T_m}}{\sigma_0 V} \left(\frac{m}{\rho_c}\right)^{2/3}, \quad (631)$$

где V - объем на одну молекулу в жидкости, σ_0 - коэффициент поверхностного натяжения плоской границы раздела пар-жидкость и

$$t_p \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \lambda^2 \Delta \rho - [\mu(\rho, T) - \mu_e(T)] + \epsilon \quad (632)$$

Измеряя время в единицах t_p и длину в единицах λ , для случая сферической симметрии получим [68]:

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \rho(r, t)}{\partial r^2} + \frac{d-1}{r} \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r} - \Omega'_e(\rho) + \epsilon, \quad (633)$$

$$\Omega_e = \int_0^\rho [\mu(\xi, T) - \mu_e(t)] d\xi + \Omega_0 = F(\rho, T) - \mu_e \rho + \Omega_0, \quad (634)$$

Для случая ван-дер-ваальсовского газа, выражения для F и μ имеют вид:

$$F(\rho, T) = T \rho \ln \frac{\rho}{1 - \rho/3} - \frac{9}{8} \rho^2, \quad (635)$$

$$\mu(\rho, T) = T \rho \ln \frac{\rho}{1 - \rho/3} + \frac{T}{1 - \rho/3} - \frac{9}{4} \rho, \quad (636)$$

Для решеточного двумерного газа имеют место зависимости:

$$F(\rho, T) = \frac{a}{2} \{ [T(2 - \rho) \ln(2 - \rho) + \rho \ln \rho] + \rho(2 - \rho) \}, \quad (637)$$

$$\mu(\rho, T) = \frac{a}{2} T \ln \frac{\rho}{2 - \rho} + a(1 - \rho). \quad (638)$$

Закон роста кластеров

$$\frac{dR_0}{d\tau} = \frac{\rho_L - \rho_G}{\sigma_0}, \quad (639)$$

где коэффициент поверхностного натяжения равен

$$\sigma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} (\rho'_0)^2 d\theta = \int_{\rho_G}^{\rho_L} \sqrt{2\Omega_\epsilon(\rho)} d\rho, \quad (640)$$

$$\rho(r, t) = f(r - R(t)) + O(\epsilon) + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad (641)$$

$$\frac{dR}{dt} = (d-1)\left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R}\right) + O(\epsilon^2) + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad (642)$$

где R_c играет роль радиуса критического зародыша:

$$R_c = \frac{(d-1)\sigma_0}{(\rho_L - \rho_G)\epsilon}. \quad (643)$$

Выражения в первом порядке по ϵ и во втором порядке по $1/R$:

$$\begin{aligned} \rho = f(r - R(t)) - \rho'_0(\theta) \int_0^\theta \frac{d\theta_1}{\rho_0'^2(\theta_1)} \int_{-\infty}^{\theta_1} \rho_0'^2(\theta_2) \left[\epsilon \left(\frac{\rho_L - \rho_G}{\sigma_0} \right) \right. \\ \left. - \frac{(d-1)(\delta + \theta_2)}{R^2} \right] d\theta_2 + O(\epsilon^2) + O\left(\frac{\epsilon}{R^2}\right) + O\left(\frac{1}{R^3}\right), \end{aligned} \quad (644)$$

$$\frac{dR}{dt} = (d-1)\left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R}\right) + \frac{(d-1)\delta}{R^2} + O(\epsilon^2) + O\left(\frac{\epsilon}{R^2}\right) + O\left(\frac{1}{R^3}\right), \quad (645)$$

$$R_c = \frac{(d-1)\sigma(R)}{(\rho_L - \rho_G)\epsilon}, \quad (646)$$

$$\sigma(R) = \sigma_0 \frac{R}{R + (d-1)\delta} + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad (647)$$

$$\delta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \theta(-\rho'_0) d\theta}{\rho_L - \rho_G} - \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \theta(\rho_0'^2) d\theta}{\sigma_0}. \quad (648)$$

Отождествляя эти формулы с соответствующими формулами классической термодинамической теории, можно однозначно определить λ и t_p , а также отождествить σ_0 с поверхностным натяжением плоской поверхности, δ - с параметром Толмена.

Таким образом в работе [68] построена строгая теория возмущений для процесса эволюции нанокластеров новой фазы для произвольного большого термодинамического потенциала, допускающего фазовый переход первого рода. Решение общего уравнения релаксации параметра порядка было найдено в виде равномерно пригодного ряда по параметру метастабильности. Требование равномерной пригодности этого ряда однозначно определяет закон эволюции нанокластеров и, следовательно, их коэффициент поверхностного натяжения. Аналитические результаты хорошо совпадают с экспериментальными данными.

17.3 Непрерывная модель размерно-зависимой твердости наноразмерных торсионных элементов.

В работе [66] предложена теория для предсказания размерно-зависимой торсионной твердости наноразмерных структурных элементов. Показано, что с очень хорошей точностью торсионная твердость D наноразмерной трубки отличается от предсказаний стандартной непрерывной механики D_c как $\frac{(D-D_c)}{D_c} = Ah_0/a$, где A есть безразмерная константа, a есть размерный масштаб поперечного сечения прута и h_0 есть длина материала равная отношению константы поверхностной эластичности к константе объемной эластичности. Проведено сравнение теории с прямыми атомистическими вычислениями (вычислительным экспериментом) торсионной твердости трубки, сделанной из нескольких металлов. Получено хорошее соответствие между теорией и вычислениями. Такое исследование может оказать помощь в разработке и дизайне наномасштабных структурных элементов без необходимости полномасштабных атомистических вычислений.

Мотивация и теория

Мотивация состоит в необходимости создании наномасштабных электромеханических систем. Хотя MEMS-технология микроэлектромеханических систем (Micro-

Electro -Mechanical Systems “MEMS”) сейчас хорошо разработанная область, нано-электромеханические системы (“NEMS”) утвердили свое существование в литературе. Ключевая черта NEMS, которая делает их привлекательными, заключается в наличии высоких фундаментальных частот при малых силовых константах. Наноразмерные прутья и трубки производятся различным числом способов на основе таких материалов, как SiC , MoO_3 и C (карбоновые нанотрубки). Эти наноразмерные элементы находят много технологических применений, например, при создании датчиков в сканирующих микроскопах с изменяющимися свойствами объемных материалов в форме добавок. Исследования показывают, что модуль эластичности этих наноразмерных структурных элементов зависит от их размера. Эта зависимость от размера появляется из-за неоднородности атомного окружения, вводимого границами свободных поверхностей этих структурных элементов. Размерная зависимость твердости согласно этой теории может быть предсказана получением материального параметра h_0 и безразмерной константы A . Константа h_0 может быть получена из небольших атомистических вычислений и A может быть вычислена аналитически. Расширенная непрерывная модель учитывает наличие свободной поверхности и размерная зависимость получается аналитически.

Для прута полигональной формы получается уравнение равновесия, представляющее третью краевую задачу для уравнения Пуассона. Функция напряжений ψ удовлетворяет уравнению Пуассона в объеме:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_3^2} = -2 \quad (649)$$

и краевому углу третьего рода на поверхности Σ :

$$\psi + \frac{S}{G} \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0. \quad (650)$$

Торсионная твердость D получается подстановкой решения ψ этой краевой задачи в выражение

$$D = 2G \int_{\Sigma} \psi dx_2 dx_3. \quad (651)$$

Ясно, что ключевым параметром, определяющим атомистические поверхностные эффекты, которые влияют на торсионную твердость, является материальный пространственный масштаб h_0 , определяемый отношением поверхностного модуля сдвига S и объемного модуля сдвига G :

$$h_0 = \frac{S}{G}. \quad (652)$$

В работе [66] с помощью теории возмущений по безразмерному параметру $\beta = \frac{h_0}{a}$, определяющему поверхностные эффекты, получено следующее представление для торсионной твердости:

$$\frac{D}{Ga^4} = A_0 + A_1\beta + A_2\beta^2 + \dots, \quad (653)$$

где

$$A_k = 2 \int_{\Sigma} \psi_k d\frac{x_2}{a} d\frac{x_3}{a} \quad (654)$$

константы, зависящие только от формы поперечного сечения. Константы A_k вычисляются один раз для одного поперечного сечения. Для вычисления величин S и G требуется молекулярное моделирование. Параметр β в реальных системах меньше 0.5 и наиболее важный вклад дает первый член в этом разложении

$$\frac{D - D_c}{D_c} \simeq \frac{A_1}{A_0} \frac{h_0}{a}. \quad (655)$$

где $D_c/Ga^4 = A_0$.

17.4 Моделирование стенок магнитных доменов в наномасштабных ферромагнетиках для создания объектов высокоскоростной логики.

Ферромагнетизм. Уравнение Ландау-Лифшица.

Кристалл магнетика может рассматриваться как решетка из магнитных диполей. Для случая ферромагнитных материалов нет необходимости прилагать магнитное поле. Ферромагнитные кристаллы обладают дипольным моментом даже в отсутствии внешнего поля. Взаимодействия между магнитными ионами в ферромагнетике достаточно для того, чтобы индуцировать дальнедействующую упорядоченность элементарных диполей, которая необходима для воспроизведения макроскопического эффекта.

Взаимное выстраивание ниже температуры Кюри происходит в большой области, в которой все диполи параллельны друг другу. Такие области известны как ферромагнитные домены. Вектор намагниченности меняется от одного домена к другому. Образуется несколько доменов, поскольку это энергетически выгодно, и магнитная энергия кристалла существенно уменьшается. Границы, разделяющие эти области, известны как стенки Блоха. Для некоторых конфигураций возможно движение этих границ, которое описывается уравнением Ландау-Лифшица. Стенки Блоха представляют собой поверхности внутри ферромагнетика, на которых вектор намагниченности не может быть определен. Они являются сингулярными поверхностями, аналогичными линиям дефекта.

В континуальной модели мы рассмотрим пространственно распределенный магнитный момент в соответствии с некоторой функцией плотности. Вместо $\mathbf{m}_i$ - магнитного момента диполя с местоположением i в решетке, мы вводим поле магнитного момента $\mathbf{m}(\mathbf{x})$, где $\mathbf{m}(\mathbf{x})$ - плотность магнитного момента в точке с координатой $\mathbf{x}$. Вектор магнитного момента имеет постоянную длину

$$m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = M^2. \quad (656)$$

Если бы каждый из магнитных моментов в кристалле был свободен и независим от других магнитных моментов, то его изменение во времени определялось только

внешним магнитным полем. В теории Ландау-Лифшица влияние взаимодействия между различными диполями характеризуется “эффективным магнитным полем”.

Обозначим плотность магнитной энергии в отсутствии внешнего поля через W . В случае, когда внешнее поле имеется, плотность энергии задается выражением

$$\hat{W} = W - \mathbf{H} \cdot \mathbf{m}, \quad (657)$$

где $\mathbf{H}$ есть интенсивность магнитного поля внутри кристалла.

Распределение моментов внутри кристалла определяется требованием, чтобы суммарная энергия $\overline{E}$, определенная формулой

$$\overline{E} = \int \hat{W} d\mathbf{x}, \quad (658)$$

была минимальной. Сохраняя $\mathbf{H}$ фиксированным и меняя $\mathbf{m}$, получим

$$\delta \overline{E} = \int \left[\frac{\delta W}{\delta m} - \mathbf{H} \right] d\mathbf{x} = 0. \quad (659)$$

Это уравнение показывает, что вектор $\left[\frac{\delta W}{\delta m} - \mathbf{H} \right]$ всегда параллелен $\mathbf{m}$. Это следует из того, что $\delta \mathbf{m} \cdot \mathbf{m} = 0$, поскольку $\mathbf{m}$ - вектор постоянной длины. Магнитные диполи выстраиваются под действием поля $\left[\mathbf{H} - \frac{\delta W}{\delta m} \right]$ и это обстоятельство позволило Ландау и Лифшицу интерпретировать величину $\left[\mathbf{H} - \frac{\delta W}{\delta m} \right]$ как “эффективное магнитное поле”, обозначаемое через $\mathbf{H}_{\text{eff}}$:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} - \frac{\delta W}{\delta m}. \quad (660)$$

Вращающий момент $\mathbf{\Gamma}$ элементарного магнитного момента пропорционален $\mathbf{H}_{\text{eff}}$:

$$\mathbf{\Gamma} = \gamma \mathbf{H}_{\text{eff}}. \quad (661)$$

Отсюда следует уравнение движения

$$\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial t} = -\gamma [\mathbf{H}_{\text{eff}} \mathbf{m}]. \quad (662)$$

Макроскопическое поле $\mathbf{H}$ определяется уравнениями магнитостатики внутри кристалла. Эти уравнения имеют вид

$$\text{rot} \mathbf{H} = 0, \quad (663)$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{m}) = 0. \quad (664)$$

На границе между двумя различными средами 1 и 2 должны выполняться условия:

$$\mathbf{H}_{1t} = \mathbf{H}_{2t}, \quad (665)$$

$$(\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{m})_{1n} = (\mathbf{H} + 4\pi\mathbf{m})_{2n}, \quad (666)$$

где нижние индексы t и n означают тангенциальную и нормальную компоненту вектора у границы.

В экспериментах показано, что ферромагнитные кристаллы легче намагничиваются вдоль одной оси, нежели другой. Такие оси называются легкими осями. Ограничимся ситуацией, когда намагниченные слои располагаются перпендикулярно легкой оси, которую мы выберем в качестве оси z . Тогда можно искать решения, которые зависят только от горизонтальной x - координаты в слое.

В одномерном случае уравнения Максвелла (663), (664) сводятся к следующей системе:

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} = 0, \frac{\partial H_z}{\partial x} = 0, \frac{\partial(H_x + 4\pi m_x)}{\partial x} = 0. \quad (667)$$

Если внешнее поле отсутствует, то решение этих уравнений, удовлетворяющее граничным условиям (665), (666) на поверхности кристалла, которая предполагается горизонтальной, имеет вид

$$H_x = -4\pi m_x, H_y = 0, H_z = 0. \quad (668)$$

Это решение может быть переписано в форме:

$$\mathbf{H} = -\frac{\delta}{\delta\mathbf{m}}(2\pi m_x^2). \quad (669)$$

Используя этот результат, уравнения движения можно записать в виде

$$\frac{\partial\mathbf{m}}{\partial t} = -\gamma\left[\frac{\delta\overline{W}}{\delta\mathbf{m}}, \mathbf{m}\right], \quad (670)$$

где

$$\overline{W} = W + 2\pi m_x^2 \quad (671)$$

есть суммарная магнитная энергия. Уравнение (670) называется уравнением Ландау - Лифшица.

Рассмотрим ферромагнитный кристалл с легкой осью. В теории Ландау - Лифшица суммарная плотность магнитной энергии таких кристаллов W предполагается состоящей из двух вкладов, W_I и W_A :

$$W = W_I + W_A. \quad (672)$$

Вклад W_I вызван неоднородным распределением магнитных моментов внутри кристалла. Энергия на единицу объема, получающаяся из-за этой неоднородности, моделируется выражением

$$W_I = A[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2]. \quad (673)$$

В одномерном случае это выражение превращается в

$$\tilde{W}_I = A\left(\frac{\partial \mathbf{m}}{\partial x}\right)^2. \quad (674)$$

Вклад W_A вызван существованием легкой оси. Если мы выберем систему координат так, чтобы ось z была направлена вдоль легкой оси, то эта энергия магнитной анизотропии на единицу объема дается выражением:

$$W_A = K(m_x^2 + m_y^2), \quad (675)$$

которое обращается в нуль, когда $\mathbf{m}$ направлен вдоль легкой оси. Поскольку вектор $\mathbf{m}$ имеет постоянную абсолютную величину, мы можем заменить W_A на

$$\tilde{W}_A = -K m_z^2. \quad (676)$$

Это добавляет лишь постоянный член к суммарной энергии системы и не оказывает влияния на уравнение Ландау-Лифшица (670).

Для одномерного случая плотность суммарной энергии дается равенством

$$\tilde{W} = 2\pi m_x^2 + A\left(\frac{\partial m}{\partial x}\right)^2 - K m_z^2. \quad (677)$$

Подстановка этого выражения в уравнение Ландау - Лифшица приводит к уравнению движения в одномерной модели.

Упростим эти уравнения. Перейдем к представлению $\mathbf{m}$ в полярных координатах:

$$\mathbf{m} = M(\sin \theta \cos \psi, \sin \theta \sin \psi, \cos \theta). \quad (678)$$

Уравнение Ландау-Лифшица (670) можно записать в виде

$$M \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial t} = \gamma \frac{\delta \tilde{W}}{\delta \theta}, \quad (679)$$

$$M \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \tilde{W}}{\delta \psi}, \quad (680)$$

где

$$\tilde{W} = 2\pi M^2 \sin^2 \theta \cos^2 \psi - K \cos^2 \theta + A[\sin^2 \theta (\frac{\partial \psi}{\partial x})^2 + (\frac{\partial \theta}{\partial x})^2]. \quad (681)$$

Предположим, что

$$\psi = \pi/2 + \epsilon, \quad (682)$$

где $\epsilon \ll 1$ и ψ есть медленно меняющаяся функция переменной x . Тогда пренебрегая соответствующими производными и исключая ϵ , получим уравнение

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = -4\pi\gamma^2 (K \sin 2\theta - 2A \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}). \quad (683)$$

Если ввести замену

$$\Phi = 2\theta, X = (\frac{A}{K})^{-1/2}x, T = (8\pi\gamma^2 K)^{-1/2}t, \quad (684)$$

то уравнение (683) примет форму

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X^2} - \sin \Phi. \quad (685)$$

Это уравнение из теории поля называется уравнением sin-Гордон. Оно имеет солитонные решения. Солитонные решения этого уравнения представляют собой ферромагнитные доменные стенки с изменением ориентации на 180 градусов. Солитоны интерполируют решения между двумя состояниями равновесия, отличающимися на угол, кратный 2π , определяемый топологическим зарядом решения. Следовательно, они описывают изменение намагниченности между доменами, ориентированными вверх и вниз. Одиночный солитон отвечает движущейся стенке между зонами с намагниченностью вверх и вниз. Солитон-антисолитонное решение и солитон-солитонное решение отвечают двум стенкам, разделяющим три домена: два домена с ориентацией вверх разделяются одним доменом с ориентацией вниз. Решение в

форме Бризера периодически по времени и представляет собой локализованное отклонение плотности намагниченности от направления, параллельного легкой оси (может быть выбрано одно из двух возможных направлений).

Стенки магнитных доменов в нанопроволоках. В настоящее время движение стенок магнитных доменов в тонких пленках активно исследуется в связи с применениями в нанотехнологиях [67].

Число доменов и размерные эффекты.

При наложении внешнего магнитного поля магнитные моменты доменов начинают выстраиваться по полю. Опытным путем было установлено, что домены имеют характерные размеры 1 мкм. Почему домены имеют такой характерный размер, а не являются областями, объединяющими лишь несколько атомов, или наоборот, домен не охватывает весь кристалл? Сравним два тела, состоящих из одного и двух доменов. Энергия магнитного поля вне магнетика в первом случае больше, чем во втором, так как она зависит от объема, в котором существует поле. В первом же случае большинство силовых линий замыкается только на бесконечности. Таким образом, оказывается, что чем на более мелкие области делится кристалл, тем меньше энергии запасено во внешней среде, а это энергетически более выгодно. Вот почему размеры доменов не могут быть очень большими и происходит деление на более мелкие области. Почему же тогда размер домена не доходит до размера атома? Какая величина растет при дроблении на более мелкие области, тем самым увеличивая площадь границ раздела между доменами. Если предположить, что в этих границах запасена поверхностная энергия, то при росте площади границы возрастает поверхностная магнитная энергия. Границы раздела доменов - это стенки Блоха. Доменная стенка - это переходная область между доменами. Так как в разных доменах спины направлены в разные стороны, то должна существовать определенная область, где в атомах спин электрона последовательно меняет свое направление. Промежуточные положения спина в области стенки Блоха не выгодны с точки зрения минимума энергии. Необходимо затратить дополнительную энергию, чтобы удержать их в этом положении (в области стенки Блоха существует силовое напряжение). Поэтому в доменной стенке сконцентрирована большая по-

верхностная энергия, пропорциональная площади доменной стенки. Таким образом, с ростом числа доменов растет общая площадь доменных стенок и энергия, сосредоточенная в них. Существование рассмотренных двух противоположных тенденций и приводит к наличию минимума полной энергии системы.

В ферромагнетике существует магнитная анизотропия. В кристалле существуют оси преимущественной ориентации внешнего поля H (оси легкой намагниченности), то есть направления, вдоль которых домены легко переворачиваются. Физическая природа магнитной анизотропии состоит в том, что в ферромагнитном кристалле имеются взаимодействия, которые ориентируют намагниченности вдоль определенных кристаллографических направлений. К этому приводит перекрытие электронных орбит: спиновые моменты взаимодействуют с орбитальными из-за наличия спин-орбитальной связи, а орбитальные моменты, в свою очередь, взаимодействуют с кристаллической решеткой за счет существующих в ней электростатических полей и перекрытия волновых функций соседних атомов.

При наложении поля в кристаллах может осуществиться не только переворот отдельных доменов, но и движение доменной стенки, то есть одни домены увеличивают свой объем за счет других. Это движение также происходит по-разному в разных кристаллографических направлениях.

Цилиндрические магнитные домены (ЦМД). Создание запоминающих и логических устройств.

Рассмотрим кристаллическую (эпитаксиальную) пленку ферромагнетика с одной осью легкого намагничивания, направленной перпендикулярно поверхности пленки. Если ее толщина порядка 1 мкм, то в ней могут образовываться домены в виде цилиндров, носящие название цилиндрических магнитных доменов. При малой толщине из-за того, что размагничивающий фактор в плоскости пленки на много порядков меньше, чем в направлении нормали к ней, намагниченность располагается параллельно плоскости пленки. В этом случае образования доменов с противоположными направлениями намагничивания по толщине пленки не происходит. ЦМД могут быть использованы для создания запоминающих и логических устройств. При этом наличие домена в данной точке пленки соответствует зна-

чению “1”, а отсутствие - значению “0”. Создавая градиент магнитного поля, мы можем заставлять цилиндр двигаться таким образом, записывая информацию. Движение доменов - это не движение самих атомов в пленке, а движение областей с одинаковой ориентацией суммарного магнитного момента атомов. Поэтому затраты энергии для такого процесса малы, а так как размеры доменов можно довести до очень малой величины, то на основе ЦМД можно получать устройства с большой плотностью записи информации.

В течении многих десятков лет считалось, что характеристики стенок магнитных доменов определяются свойствами материала и стенки движутся под действием магнитного поля. В течении последних нескольких лет было показано, что стенки ведут себя по-другому в нанометровом масштабе. Доменные стенки в малых элементах показывают сложную организацию спинов, которая сильно отличается от типа стенки, обычно принимаемого во внимание в тонких магнитных пленках. Они могут быть модифицированы изменением геометрии элемента. Доменные стенки в нанопроволках могут быть передвинуты инжектированием импульсов электрического поля. Хотя распространение стенки качественно объясняется передачей спина от электронов проводимости к спинам доменной стенки, важные аспекты наблюдений не могут быть объяснены существующими моделями. Примеры включают наблюдения радикальной перестройки структуры стенки при инжекции тока и скорости доменных стенок, которые имеют тенденцию быть на порядки величины меньше, чем принято в теории.

Новые аспекты стенок магнитных доменов привлекли пристальное внимание исследователей. Стенки доменов рассматривались как возможные объекты для высокоскоростной логики, в которых каждая стенка представляет одиночный бит. Пионерские предсказания и подтверждения, что доменные стенки могут быть передвигаемыми спин-поляризованным электрическим током, дает притягательную альтернативу дизайна новых устройств, таких, как сенсоры и магнитная память со случайным доступом.

Мотивация этих технологических приложений привела к активным исследованиям доменных стенок. Были исследованы интересные явления по доменным стен-

кам в наномасштабных элементах и нанопроволках. Был достигнут определенный прогресс в понимании и управлении свойствами доменных стенок в фиксированных геометриях и в исследовании передачи спина к движущимся доменным стенкам с использованием тока.

Рассматриваются следующие типы доменных стенок. Вклад двух энергий приводит к конечной ширине доменной стенки. Ширина и профиль стенки могут быть получены аналитически с использованием только двух материальных параметров - обменной константой и энергией анизотропии. Одномерная стенка Блоха редко существует и определяется на бесконечном участке или когда анизотропия очень большая. В конечной системе необходимо учесть дипольный вклад. В тонкой пленке с анизотропией внутри плоскости Неел предложил другой тип доменной стенки, с намагничиванием, вращающимся внутри плоскости. Эта стенка Нееля исключает большую энергию поля и, следовательно, более предпочтительна.

Доменные стенки, свойства которых изменяются с помощью геометрии.

Микромагнитная модель. Статические свойства.

В общем случае распределение намагничивания в образце определяется из уравнений:

$$Am^{-2}\Delta\mathbf{m} + \mathbf{H}_i + K_1m^{-2}\mathbf{n}(\mathbf{m}) + \lambda\mathbf{m} = 0, \quad (686)$$

$$\text{rot}\mathbf{H}_m = 0, \text{div}\mathbf{H}_m = -4\pi\text{div}\mathbf{m}, \quad (687)$$

где $\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_m$, и граничных условий:

$$\mathbf{H}_{m,t}^{(i)} = \mathbf{H}_{m,t}^{(e)}, (\mathbf{H}_m + 4\pi\mathbf{m})_{\mathbf{n}}^{(i)} = \mathbf{H}_{\mathbf{n}}^{(e)}, \frac{\partial\mathbf{m}}{\partial\mathbf{x}_{\mathbf{n}}} = 0. \quad (688)$$

Индексы n и t обозначают нормальную и тангенциальную компоненту по отношению к границе раздела, верхние индексы i и e - обозначения полей внутри и вне тела. Множитель Лагранжа служит для учета условия $m^2 = \text{const}$. Система уравнений (686 - 688) носит название “микромагнитных уравнений” и в общем случае их решение является весьма сложной задачей. Поэтому обычно не решают систему

уравнений (686 - 688) , а с помощью стенок Блоха подбирают различные доменные структуры и используют параметры этих структур как вариационные параметры.

В уравнениях $A > 0$ - обменная постоянная, равная по порядку величины $A \simeq k_B a^2 (T_c / (\mu_B m) m^2)$, где k_B - постоянная Больцмана, T_c - температура Кюри, μ_B - магнетон Бора и a - постоянная решетки. $K_1 > 0$ - первая константа магнитной анизотропии, θ - угол между осью легкого намагничения и направлением намагничения.

Для простейшего случая можно получить для стенки Блоха:

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \exp\left(-\frac{x}{z_B}\right). \quad (689)$$

Величина z_B имеет смысл толщины переходного слоя или толщина блоховской границы между доменами

$$z_B = \sqrt{\frac{A}{K_1}}. \quad (690)$$

Для стенки Нееля

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \exp\left(-\frac{y}{z_N}\right). \quad (691)$$

Величина z_N имеет смысл толщины переходного слоя или толщина блоховской границы между доменами

$$z_N = \sqrt{\frac{A}{K_1} + 2\pi m^2}. \quad (692)$$

В отличие от стенки Блоха, стенка Нееля несет на себе локальные магнитные заряды, плотность которых равна $\rho_m = \operatorname{div} \mathbf{m} = m(\sin^2 \theta) / z_N$. Легко видеть, что $\rho_m = 0$ при $y \rightarrow \pm\infty$. Поэтому с образованием неелевских стенок связано возникновение и магнитного поля $\mathbf{H}_m$. Образование стенок Нееля оказывается предпочтительным в тонких пленках. Распределение (691), найденное Неелем, играет фундаментальную роль и в теории ЦМД [65].

Движение доменной стенки электрическим полем.

Вместо магнитного поля для передвижения стенок может быть использован электрический ток текущий в магнитном элементе [67]. При этом,

1) Поле Эрстеда - круговое магнитное поле, связанное с текущим током в проволоке и описывается законом Ампера.

- 2) Эффект Холла внутри стенки создает гидромагнитную тормозящую силу.
- 3) Обменное взаимодействие между $3d$ электронами в ферромагнетике и спин-поляризованными электронами проводимости создает вращающий момент и передает момент спина от дрейфующих электронов к доменной стенке. Этот последний эффект является основным механизмом для движения стенки в магнитной нанопроволоке. Также этот эффект может быть ответственен за индуцированное током переключение намагниченности в нано-колоннах [67]. Недавно были предложены новые теоретические модели спин-передачи вращающего момента. В частности, лежащее в основе математической модели, уравнение Лифшица-Ландау было расширено дополнительными силами вращающего момента.

Список литературы

- [1] Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology, Edited by Michael Rieth and Wolfram Schommers, Karlsruhe, Germany, 10-Volume Set, 2006, 8000 p.
- [2] Michael Rieth, Nano-engineering in science and technology. An introduction to the world of nano-design, (Series on the foundations of natural science and technology -Vol. 6) AIFT, Karlsruhe, Germany, 2003, 164 pp.
- [3] Nanobiotechnology of Biomimetic Membranes Series Editor Mauro Ferrari Editor Donald K. Martin .- *Springer*, (2007)
- [4] Yang Wang, G.M. Stocks, Teraflop Computing for Nanoscience .- *Pittsburgh Supercomputing Center*, 2004.
- [5] Barnard, A.S., “Nanohazards: Knowledge is our first defence” .- *Nature Materials* **5**(4), 245-248 (2006).
- [6] Barnard, A.S., “Using theory and modelling to investigate shape at the nanoscale ” .- *Journal of Materials Chemistry* **16**(9), 813-815 (2006).
- [7] A.S. Barnard, L.A. Curtiss, “ Computational Nano-morphology: Modeling Shape as well as Size ” .- *Rev. Adv. Sci.* **10**, 105 (2005).
- [8] B. Ujfalussy, X. Wang, X. Zang, High Performance First Principles Method for Complex Magnetic Properties .- *Proceedings of the 1998 ACM/IEEE conference on Supercomputing*
- [9] Nano and Molecular Electronics, (Handbook) Edited by Sergey Edward Lyshevski, .- *CRC Press, Taylor and Francis Group*, (2007)
- [10] Алферов Ж.И. Двойные гетероструктуры: концепция применения в физике, электронике и технологии. Нобелевская лекция по физике.
- [11] Алферов Ж.И., .- *Физ. и тех. полупроводников*, **32**, с. 3-18 (1998).

- [12] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, and E.Weibel Tunneling a controllable vacuum gap, .- *Appl. Phys. Lett.*, 40(2): 1982,178-180
- [13] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber, and E.Weibel Surface studies by tunneling microscopy, .- *Phys. Rev. Lett. Phys.*, 49: 1982,57-61
- [14] W.Kohn and L.J.Sham .- *Physical Review A* **140**,1133 (1965).
- [15] W.Kohn and L.J.Sham, Self-consistent equation including exchange and correlation effects, .- *Phys.Rev.*, **140**,A1113(1965)
- [16] W.Kohn, Density Functional and Density Matrix Method Sacaling Linearly with the Number of Atoms, .- *Phys.Rev.Lett.*, **76**,3168(1996)
- [17] Д. Поттер, Вычислительные методы в физике, *Пер. с англ.- М.: Мир*, 1975.- 392 с.
- [18] M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.J.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery .- *J. Comput.Chem.* 14, 1347-1363(1993)
- [19] http://www.gaussian.com/g_ur/g03mantop.html
- [20] <http://cms.mpi.unvie.ac.at/VASP/>
- [21] T. Steinke Tools for Parallel Quantum Chemistry Software, .- *NIS Series*, Vol. 3,67-96, 2000
- [22] W.Andreoni and A.Curioni New Advances in Chemistry and Materials Science with CPMD and Parallel Computing .- *Parallel Computing*, **26**,819-842(2000)
- [23] Y.Wang, G.M.Stocks, W.A.Shelton, Order-N Multiple Scattering Approach to Electronic Structure Calculations, .- *Phys.Rev.Lett.*, **75**,2867(1995)
- [24] Petascale Computing, Algorithms and Applications Edited by David A. Bader, .- *CRC, Taylor and Francis*, (2008).

- [25] Р. Фларри, “Квантовая химия. Введение”, *Пер. с англ.- М.: Мир изд. Московского университета*, 1985.- 472с.
- [26] П. Эткинс, Физическая химия, .- *М.: изд. Мир Москва* , 1980.- 300с.
- [27] Л.А.Грибов и С.П.Муштахова, “Квантовая химия”, .- *М.: Гарчарики* , 1999.- 387с.
- [28] Н.Ф. Степанов, “Квантовая механика и квантовая химия”, .- *М.: изд. Мир изд. Московского университета*, 2001.- 519с.
- [29] Scientific Computing and Modeling, ADF 2002.01, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit: Amsterdam, the Netherlands, .- *<http://www.scm.com>*, (2002).
- [30] Л.И. Ястребов, А.А. Кацнельсон, “Основы одноэлектронной теории твердого тела”, .- *М.: Наука, Гл.ред.физ.-мат.-лит.*, 1981.- 320с.
- [31] Ч. Уэрт, Р. Томсон, Физика твердого тела, *Пер. с англ.- М.: Мир*, 1969.- 558с.
- [32] O.Voskoboynikov, C.P.Lee, O.Tretyak. Spin-orbit splitting in semiconductor quantum dots with a parabolic confinement potential .- *Phys. Rev. B*, 63:165306, 2001.
- [33] D.J.BenDaniel and C.B.Duke. Space-charge effects on electron tunnelling. .- *Phys. Rev. B*, 152(683), 1966.
- [34] Weching Wang and Tsung-Min Hwang. Numerical Simulation of Three-Dimensional Vertically Aligned Quantum Dot Array.- V.S. Sunderam et. al. (Eds.): ICCS 2005, LNCS 3516, pp.908-911, 2005. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005
- [35] H.Voss. A rational eigenvalue problem governing relevant energy states of a quantum dots .- *J. Comput. Phys.*, 2005.
- [36] T.M.Hwang et. al. Numerical simulation of three dimensional quantum dot. .- *J. Comput. Phys.*,196,2004, 208-232.

- [37] J. Simons, J. Nichols, "Quantum mechanics in chemistry (text book)", *Oxford*, 1997.- 711c.
- [38] C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, .- *John Wiley & Sons* 2002
- [39] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials* .- *Wiley-VCH* 2005
- [40] F. Jensen *Introduction to Computational Chemistry* .- *John Wiley & Sons* 1999
- [41] D. Rogers, *Computational Chemistry Using the PC*, 3rd Edition F. Jensen *Introduction to Computational Chemistry*, .- *John Wiley & Sons* 2003
- [42] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, .- *McGraw-Hill* 1982
- [43] D. Young; *Computational Chemistry* .- *John Wiley & Sons* 2001
- [44] W.J. Hehre, A.J. Shusterman, J.E. Nelson, "The Molecular Modeling workbook for Organic Chemistry", *Wavefunction, Inc. (USA)*, 1998.- 206c.
- [45] J. Harvey, *Molecular Electronic Structure*;
<http://www.chm.bris.ac.uk/pt/harvey/elstruct>
- [46] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, .- *Physical Review* **B54**, 16533 (1996).
- [47] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, .- *Physical Review Letter* **77**, 3865 (1996).
- [48] J. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, .- *Physical Review Letter* **82**, 12 (1999).
- [49] A. Brandt, .- *Math. Comp.* **31**, 333 (1977).
- [50] Daan Frenkel, Berend Smit, "Understanding Molecular Simulation. From Algorithms to Applications" .- *Academic Press* 2002, 638 c.
- [51] Car, R. and Parrinello, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. .- *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1985, pp 2471-2474
- [52] Allan Hinchliffe "Modelling molecular structures, (Second Edition)", *John Wiley & Sons, LTD*, 2000.

- [53] P.M.Chaikin, T.C. Lubensky, Principles of condensed matter physics, .- *Cambridge University Press*, (1995),- 719 p.
- [54] Alessandro Laio, Michele Parrinello, Escaping free-energy, .- *PNAS*, *vol.99*, *N 20*,(2002).
- [55] Bernd Ensing, Alessandro Laio, Michele Parrinello, and Michael L. Klein; A Recipe for the Computation of the Free Energy Barrier and the Lowest Free Energy Path of Concerted Reactions .- *J. Phys. Chem. B*, **109(14)** , 6676-6687 (2005).
- [56] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T.Vetterling, B.P. Flannery, .- *Numerical recipes in C : the art of scientific computing*; *Cambridge University Press*, *Cambridge*, 1992.
- [57] J. Shumway, D.M. Ceperley, Quantum Monte Carlo Methods in the Study of Nanostructures, (Handbook of Computational Nanotechnology Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology), 2004
- [58] I. Kosztin, B. Farber, K. Schulten, Introduction to the Diffusion Monte Carlo Method, (arXiv:physics/9702023v1) 1997
- [59] A.Yu. Grosberg, A.R. Khokhlov, Statistical physics of macromolecules, .- *AIP Press*, 1994
- [60] P.G. Khalatur, A.R. Khokhlov .- *J. Chem. Phys.* *112*:, 4849, 2000
- [61] Edwin Flikkema, .- *MSC, Ph.D. thesis*,series 2002
- [62] G.M.Schmid, M.D.Smith, C.A.Mack, V.K.Singh, S.D. Burns Understanding Molecular Level Effects during Post Exposure Processing .- *Proc. of SPIE*, **4345**,1037-1047(2001)
- [63] P.Carloni,W.Andreoni, and M.Parrinello Self-Assembled Peptide Nanotubes from First Principles, .- *Phys.Rev.Lett.*, **79**,761-764(1997)
- [64] W.Andreoni,A.Curioni,T.Mordasini, DFT-based molecular dynamics as a new tool for computational biology: First applications and perspective .- *IBM J.RES. & DEV.*, **45**,No. 3/4 (2001)

- [65] В.Г.Барьяхтар, В.В.Ганн, Ю.И.Горобец, Г.А.Смоленский, Б.Н.Филиппов.- Цилиндрические магнитные домены .-*Успехи физических наук*. **121**, 4 593-628 (1977)
- [66] Vijay B.Shenoy, Size-dependent rigidities of nanosized torsional elements, .- *International Journal of Solids and Structures* . **39**,4039-4052 (2002)
- [67] Rolf Allenspach and Pierre-Oliver Julbert, Magnetic Domain Walla in Nanowires .- *MRS BULLETIN* . **31**,395-399 (2006)
- [68] П.В.Гордон, С.А.Кукушкин, А.В.Осипов, Методы возмущений в кинетике роста нанокристаллов .-*Физика твердого тела* . **44**, 11 2079-2083 (2002)
- [69] Р.А.Андриевский, “Наноматериалы:концепция и современные проблемы” .- *Рос. хим. жс.* **XLVI**,N5,с. 51 (2002).
- [70] Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Под ред. М.С.Роко,В.С.Уильямса, П. Аливисатоса. Пер. англ. под ред. Р.А. Андриевского. М.:Мир, 2002
- [71] Р.А.Андриевский, А.В.Рагуля
Наноструктурные материалы .-*М.:Академия* (2005).
- [72] Р.А. Андриевский, Термическая стабильность наноматериалов .- *Успехи химии* (2002).-Т.71.-N 10.- с. 967-981
- [73] Gleiter H. In: Deformation of Polycrystals. Proc. of 2nd RISO Symposium on Metallurgy and Materials Science (Eds. N.Hansen, T. Leffers, H.Lithold). RISO Nat. Lab., 1981, p.15-21
- [74] Siegel R., Hahn H. In Current Trends in the Physics of Materials (Ed. M.Yusoff). Singapore: World Scientific, 1987, p.403-420
- [75] Nanostruct. Mater. Spec. Issue, 1999,v.12, N 1-8

- [76] Mark Geza, Wave packet dynamical simulation of scanning tunneling microscopy of carbon nanosystems.- *Disertation, Facultes universitaires, Notre-Dame de la Paix*, Namur, 2006
- [77] Сергеев Г.Б. Нанохимия: учебное пособие .- *М.:Изд. КДУ* (2007), 336 с.
- [78] Nanomaterials Chemistry, Recent Development and New Directions, Edited by C.N.R. Rao,A. Muller, and A.K. Cheetham .- *WILEY*, (2007), 424p.
- [79] P.Hohenberg and W.Kohn, Inhomogeneous electron gas .- *Phys.Rev.*, **136**,B 864(1964)
- [80] K.E.Drexler, Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation .- *Proc.Nat.Acad.Sci.*, **78**, 5275 - 5258, 1981.
- [81] Tuan Vo-Dinh (ORNL) Biosensors, nanosensors and biochips: frontiers in enveronmental and medical diagnostics, .- *The 1st International Symposium on Micro & Nano Technology, 14-17 March, 2004, Honolulu, Hawaii, USA*, (2004)
- [82] Tuan Vo-Dinh, Editor, Biomedical Photonics Handbook, CRC Press, Boca Raton , FL (ORNL) .- *CRC Press, Boca Raton , FL* (2003)
- [83] T. Vo-Dinh,D.L. Stokes, G.D. Griffin, Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Method and Instrumentation for Genomic and Biomedical Analysis .- *J.Raman Spectrosc.* **30**,785-793(1999)
- [84] T. Vo-Dinh,J.P.Alare, B.M. Cullum, and G.D. Griffin, Antibody based Nanoprobe for Measurements in a Single Cell .- *Nature BiotechnologyJ.* **18**,764-767(2000)
- [85] Ч. Пул,Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. .- *М.:Техносфера* (2004).
- [86] П.Харрис. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. Новые материалы XXI века. .- *М.:Техносфера* (2005).
- [87] С.П. Губин, Химия кластеров .- *М.:Наука* (1987), 262 с.

- [88] Гусев А.И., Ремпель А.А.
Нанокристаллические материалы .- М.:Физматлит (2000), 224 с.
- [89] Л.Д. Ландау и Е.М. Лившиц “Квантовая механика. Нерелятивистская теория”
.- М.:Физматгиз, 1963.- 704с.
- [90] Holland J.H., “Adaptation in Natural and Artificial Systems”, .- *University of Michigan Press, Ann Arber*, 1975.
- [91] Goldberg D.E., “Optimization and Mashine Learning” .- *Addison Wesly, New York*, 1989.
- [92] K.N. Sastry, Genetic algorithms and genetic programming for multiscale modeling applications in material science and chemistry and advances in scalability. Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2007
- [93] <http://www.evidenttech.com>
- [94] Templates for the Solution of Algebraic Eigenvalue Problems: A Practical Guide (Software, Environments and Tools) Edited by Z. Bai (Author), J. Demmel (Author), J. Dongarra (Author), A. Ruhe (Author), H. van der Vorst (Author).- SIAM, 1987
- [95] J. Bardeen .- *Phys. Rev. Lett.* **6** , 57 (1961).
- [96] J. Tersoff, D Hamann .- *Phys. Rev.B* **31** , 805 (1985).
- [97] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, C. Chen .- *Phys. Rev.B* **31** , 2602 (1985).
- [98] W.Hoger, A. Fisher, R. Wolkow, P. Grutter .- *Phys. Rev.Lett.* **87** , 236104 (2001).
- [99] Eldon G. Emberly and George Kirczenow, The Smallest Molecular Switch .- *Phys. Rev.Lett.* **91** , N 18, 188301 (2003).
- [100] Peter Liljeroth, Jascha Repp, Gerhard Meyer.- Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules .- *Science* **317** , 31 August, pp. 1203-1206,(2007).

- [101] J.Kastner, W.Thiel.
Bridging the gap between thermodynamic integration and umbrella sampling provides a novel analysis method: “Umbrella Integration” .- *J.Chem. Phys.*, **123**,144104(2005)
- [102] S.Kumar, D.Bouzida, R.H.Swendsen .- *J.Comput. Chem.* 1992,13,1011
- [103] K. Fukui .- *Acc. Chem. Res.* , 14, 363 (1981).
- [104] Peters, B.; Liang, W.; Bell,A.T. .- *J. Chem. Phys.* , 107, 375 (2003).
- [105] Weinan, E.; Ren, W.; Vanden-Eijnden, E. .- *Phys. Rev. B* , 66, 052301 (2002).
- [106] Takayuki Fueno, The Transition State. A Theoretical Approach. .- *CRC Press* , (1999), 328с.
- [107] Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок.
М.:Металлургия, 1986, 206 с.
- [108] Slater J.C., Quantum Theory of Molecules and Solids,Vol.II, Symmetry and Energy Bands in Crystals .- *McGraw-Hill* (1965).
- [109] Cohen M.H.,Heine V. .- *Phys. Rev.*, **122**,1821 (1961).
- [110] Brust D. .- *Methods of Computational Phy. Vol 8, Academ.*, (1968),p33.
- [111] А.Н.Тихонов,А.А.Самарский. Уравнения математической физики .- *Наука,М.* 1977,736 с.
- [112] А.А7 Соколов, Ю.М. Лоскутов, И.М. Тернов ”Квантовая механика” .- *Изд.Мин. Просв. РСФСР,М.* 1962, 591 с.
- [113] U. von Barth .- *Physica Scripta* **T109**,9 (2004).
- [114] R.Miotto, G.P.Srivastava, and A.C.Ferraz, .- *Physical Review* **B59**,3008 (1999).
- [115] Ivan I. Naumov, L.Bellaiche and Huaxiang Fu Unusual phase transitions in ferroelectric nanodisks and nanorods .- *Nature* **432**, 2004,pp 737-740

- [116] Lines, M.E. and Glass, A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon, Oxford, 1979
- [117] Scott, J.F. and Paz de Araujo, C.A. Ferroelectric memories. Science 246, 1400-1405 1989
- [118] Fu, H and Bellaiche, L. Ferroelectricity in barium titanate quantum dots and wires. Phis. Rev. Lett.91, 257601, 2003
- [119] S.A.Bonev,E Schwegler, T. Ogitsu and G. Galli A quantum fluid of metallic hydrogen suggested by first-principles calculations .- *Nature* **431**, 2004,pp 669-672
- [120] Ashcroft,N.W. Hydrogen at high density .- *J.Phys.A* **36**, 2003,pp 6137-6147
- [121] Perdew,J.P., Burke,K., Ernzerhof,M. Generalized gradient approximation made simple .- *Phys.Rev.Lett.* **77**, 1996,pp 3865-3868
- [122] R.Parr and W.Yang, DFT of atoms and molecules .- *Oxford university press*, 1989
- [123] N.Troullier, and J.L.Martins .- *Phys.Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [124] R.Barnett and U.Landman .- *Phys.Rev. B* **48**, 2081 (1993)
- [125] О.Н.Королева, В.И. Мажукин. Математическое моделирование лазерного плавления и испарения многослойных материалов .- *ЖВММФ*. В **46** ,N 5,с. 910-924 (2006)
- [126] С.Ю. Мартинес. Свойства нанодисперсного порошка триоксида вольфрама и его плазмохимический синтез при атмосферном давлении .- *Автореферат. Томск* (2007)
- [127] J.P.Perdew,K.Burk, and M.Ernzerhof , Generalized Gradient Approximation Made Simple .- *Phys.Rev.Lett.*, **77**,3865(1996)
- [128] H.Zeng,J.Li,J.P.Liu,Z.L.Wang, and S.Sun, Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly .- *Nature*, **420**,395(2002)

- [129] W.Kohn and N. Rostoker, Solution of the Shredinger equation in pereodic lattices with an application to metallic lithium .- *Phys.Rev.*, **94**,1111(1954)
- [130] J.S.Faulkner and G.M.Stocks, Calculation properties with the coherent potential approximation .- *Phys.Rev.*, B**21**,3222(1980)
- [131] Rycaert, Berendsen, Ciccotti .- *J.Comput.Phys.* **23**,327 (1977)