

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Программа повышение конкурентоспособности ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Стратегическая инициатива 7 «Достижение лидирующих позиций в области суперкомпьютерных технологий и высокопроизводительных вычислений»

Основная образовательная программа

011200 «Физика» общий профиль, квалификация (степень) бакалавр

Форма обучения:

Очная

Учебно-методическая разработка по дисциплине

"Квантовая механика"

А.В.Линев, А.М.Сатанин

**ТЕХНИКА РЕШЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО УРАВНЕНИЯ
ШРЕДИНГЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ВЕРСИИ
МЕТОДА РУНГЕ-КУТТА**

Мероприятие 7.1.3. Учебно-методические публикации по суперкомпьютерным технологиям

Нижегород
2014 год

УДК 530.145 : 519.6 (07)

ББК В 315 : В 193 Я 73

Техника решения нестационарного уравнения Шредингера с использованием параллельной версии метода Рунге-Кутты. А.В.Линев, А.М.Сатанин. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. – 89 с.

ISBN 5-85746-932-5

Пособие посвящено изложению численного метода решения нестационарного уравнения Шредингера для многоэлектронных систем. В учебном пособии изложена теория Кона-Шэма (метод функционала плотности), который лежит в основе современных расчётов электронных свойств конденсированных систем. В доступной форме описаны основы метода функционала плотности; обсуждается динамическое обобщение метода. Приведены примеры, демонстрирующие результаты использования развитого формализма при изучении многоэлектронных эффектов в низкоразмерных системах.

Данное пособие предназначено для студентов старших курсов физического факультета ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки 011200 "Физика"

ISBN 5-85746-932-5

ББК В 315 : В 193 Я 73

© А.В.Линев, А.М. Сатанин, 2014

© Нижегородский госуниверситет
им. Н.И. Лобачевского, 2014

Оглавление

1 Введение.....	5
2 Проблема вычисления многоэлектронной волновой функции	6
2.1 Системы с несколькими степенями свободы: молекула водорода.....	7
2.2. Точность аппроксимации для многоэлектронных систем.....	9
2.3. Катастрофа Ван Флека: природа «экспоненциальной ямы»	11
3. Приближенные решения уравнения Шредингера	13
3.1. Приближение невзаимодействующих электронов.....	14
3.2. Приближение Хартри-Фока.....	15
3.3. Обмен и корреляция	17
4. Метод Кона-Шэма.....	18
4.1. Модельная (вспомогательная) система	19
4.2. Вариационный принцип Кона-Хоэнберга.....	21
4.3. Уравнение Кона-Шэма	25
4.4. Обменно-корреляционная энергия.....	27
4.5. Метод решения уравнения Кона-Шэма.....	29
4.6. Пример расчета электронных состояний в суперячейке диоксида циркония.....	30
5. Временные эффекты в методе функционала плотности.....	36
5.1. Вариационный принцип Френкеля	36
5.2. Функционал плотности для нестационарных систем	38
5.3. Пример решения нестационарного уравнения Кона-Шэма	44
6. Расчет спектров электронных возбуждений в нанокристаллах	47
6.1 Численный метод решения динамических уравнений Кона-Шэма.....	51
6.2. Результаты расчетов	54

6.2.1 Постановка задачи численного моделирования методом Кона-Шэма	56
6.2.2 Существующие решения	56
6.2.3 Модель и метод решения	58
6.2.4 Неявная схема. Блочный алгоритм прогонки	59
6.2.5 Метод Рунге-Кутта	61
6.2.6 Схема распараллеливания метода Рунге-Кутта для систем с распределенной памятью	62
6.2.7 Экспериментальные реализации метода Рунге-Кутта	64
6.2.8 Численное моделирования методом Кона-Шэма для случая нескольких частиц	71
6.2.9 Метод анализа информационной структуры разработанных параллельных алгоритмов.....	80
7 Контрольные вопросы и самостоятельные задания.....	79
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	80
ЛИТЕРАТУРА	82

1 Введение

Расчет оптических свойств многоэлектронных атомных и молекулярных систем представляет огромный интерес для спектроскопии, лазерной физики и оптоэлектронных приложений. В современной оптоэлектронике актуальной проблемой является исследование воздействия лазерного поля на отдельные кремниевые нанокристаллы (квантовые точки) и ансамбли взаимодействующих нанокристаллов, в которых уровни (орбитали) оккупируют большое число электронов. Интерес также представляют сложные гибридные структуры, в которых проявляется резонансная связь дискретных состояний экситонов в полупроводниковых квантовых точках с плазмонными модами в металлических наночастицах, приводящая к усилению фотолюминесценции в полупроводниковых квантовых точках [1-3].

Для описания возбуждений в наноструктурах необходимо решить уравнение Шредингера, описывающее многоэлектронную волновую функцию, заданную в многомерном пространстве и времени. В случае систем, состоящих из десятков и более частиц, подход, основанный на прямом решении уравнения Шредингера для многочастичной волновой функции, является крайне затратным. Упрощение возможно, если ограничиться кругом явлений, где проявляются наблюдаемые свойства, определяемые только электронной плотностью. В основе теории Кона-Шэма (теории функционала плотности) лежит тот факт, что основные характеристики многоэлектронной системы могут быть выражены через электронную плотность и для этого не требуется находить многоэлектронную волновую функцию [4-16]. Теория Кона-Шэма

расширена Рунге и Гроссом на случай нестационарных систем [17,18] и позволяет рассчитывать динамический отклик многоэлектронных систем.

Однако, расчеты даже в рамках теории функционала плотности в случае большого числа частиц для последовательной реализации на CPU требуют больших затрат времени. Одним из выходов является использование графических ускорителей, что требует разработки адаптированной параллельной реализации данного метода.

2 Проблема вычисления многоэлектронной волновой функции

Обратимся сначала к вопросу о численном решении уравнения Шредингера для невзаимодействующих частиц. Нетрудно показать, что такая задача сводится к одночастичной. Если спин-орбитальное взаимодействие отсутствует, то можно рассматривать только пространственное движение электронов. Например, если мы возьмем одномерное уравнение Шредингера, то можно использовать узельное представление (представление, в котором волновая функция локализована на множестве узлов) для численных расчетов, скажем, взяв M узлов на дискретной сетке для представления волновой функции. Волновую функцию, таким образом, можно интерпретировать как вектор длины M . В случае задачи на собственные значения мы имеем дело с матрицей, представляющей гамильтониан на дискретном числе узлов, а размер матрицы равен $M \times M$. Методы диагонализации заполненной матрицы требуют выполнения $\sim M^3$ операций (см. [19]). В двумерном случае для оценки размерности матрицы можно взять $M^2 \times M^2$, в трехмерном – $M^3 \times M^3$. Таким образом, в трехмерном случае требуется $\sim M^6$ операций.

Хотя размерность матрицы может быть велика, в принципе, задача на собственные функции и собственные значения может быть решена при разумном выборе числа узлов сетки.

Проведенные рассуждения демонстрируют рост размерности матрицы с ростом числа степеней свободы (числа частиц). Полезно изучить эти вопросы более детально на конкретных примерах.

2.1 Системы с несколькими степенями свободы: молекула водорода

Изучая многоэлектронные системы, полезно обратиться к простейшей системе. Мы выберем в качестве такого примера молекулу водорода. Гамильтониан молекулы записывается в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{1}{2} \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} - e^2 \left(\frac{1}{|r_1 - R_1|} + \frac{1}{|r_1 - R_2|} + \frac{1}{|r_2 - R_1|} + \frac{1}{|r_2 - R_2|} \right) \quad (2.1)$$

Собственная функция (2.1) должна быть антисимметрична, поэтому следуя Гайтлеру и Лондону (1927) [20], ее можно выбрать в виде:

$$\Psi_{HL}(r_1, s_1, r_2, s_2) = A [\varphi(r_1 - R_1)\varphi(r_2 - R_2) + \varphi(r_2 - R_1)\varphi(r_1 - R_2)] \chi_{\sigma, \sigma'}(s_1, s_2) \quad (2.2)$$

где $\varphi(r_1 - R_1)$ - орбитальная функция электрона 1 в поле ядра номер 1 и т.д., $\chi_{\sigma, \sigma'}(s_1, s_2)$ - означает спиновой синглет (полностью антисимметричная спиновая функция двух электронов), A - нормировочная константа. Отметим, что компоненты данной функции описывают два атома водорода, расположенных в точках R_1 и R_2 , причем спины соответствующих электронов противоположно направлены.

Подставив волновую функцию (2.2) в уравнение Шредингера, получим выражение для энергии системы как функцию разности

координат между ядрами: $R = |R_1 - R_2|$. Минимальное значение энергии получается при $R_{\min} = 0.87 \text{ \AA}$, а минимальная энергия равна $E_{\min} = 3.14 \text{ eV}$. Полученные значения заметно отличаются от найденных экспериментально значений:

$$E_{\min}^{\text{exp}} = 4.75 \text{ eV} , \quad R_{\min}^{\text{exp}} = 0.74 \text{ \AA} \quad (2.3)$$

Можно попытаться улучшить волновую функцию, вводя дополнительные варьируемые параметры.

Например, если волновую функцию выбрать в виде детерминанта Слэтера:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \det[\varphi_m(r_1)\alpha(1)\varphi_m(r_2)\beta(2)] \quad (2.4)$$

где $\varphi_m(r_1)$ и $\varphi_m(r_2)$ – молекулярные орбитали, $\alpha(1)$ и $\beta(2)$ – спин вверх и спин вниз-функции, то можно записать выражения для энергии в функции варьируемых параметров. Полученные связанные нелокальные уравнения типа (2.4) могут быть решены численно; они дают

$$E_{\min} = 3.63 \text{ eV} , \quad R_{\min} = 0.74 \text{ \AA} \quad (2.5)$$

Более точное выражение для энергии связи и межатомного расстояния было получено в работе Джемса и Коулиджа (1933). В их работе волновая функция искалась в виде произведения спинового синглета на пространственную функцию двух аргументов, зависящую от M параметров: p_1, p_2, \dots, p_M . При этом средняя энергия будет также функцией пробных параметров: $E(p_1, p_2, \dots, p_M)$. При $M = 13$ минимизация средней энергии приводит к

$$E_{\min} = 4.70eV , \quad R_{\min} = 0.740A^0 \quad (2.6)$$

что неплохо согласуется с экспериментальными значениями, определяемыми выражением (2.3).

Приведем качественные соображения, определяющие оценку необходимого набора параметров для получения требуемой точности.

Для молекулы водорода число необходимых переменных можно полагать равным: $6-1=5$, что обусловлено аксиальной симметрией. Пусть число параметров на одну степень свободы для достижения заданной точности равно p . Требуемая точность порядка $O(10^{-2})$ для энергии приводит к необходимости вычислять волновую функцию с точностью $O(10^{-1})$. Мы можем полагать, что $3 \leq p \leq 10$. Следовательно, необходимо ввести $M = p^5 = 3^5 \div 10^5 \approx 10^2 \div 10^5$ параметров.

Таким образом, даже если исходить из верхней оценки, то такая задача может быть реализована с использованием современных компьютерных мощностей.

2.2. Точность аппроксимации для многоэлектронных систем

Пусть мы имеем молекулу, состоящую из N_A атомов с полным числом взаимодействующих электронов N . Пока не будем принимать во внимание спин и симметрию системы. Из соображений, приведенных в предыдущем разделе, можно считать, что число варьируемых параметров M , необходимых для достижения требуемой точности, можно найти из соотношений

$$M = p^{3N}, \quad 3 \leq p \leq 10 \quad (2.7)$$

Требуется найти минимум энергии в пространстве размерности M . Пусть \bar{M} максимально достижимое при имеющейся компьютерной платформе и некоторой оптимизированной программе, а \bar{N} – соответствующее число электронов. Тогда из (2.7) мы получаем:

$$\bar{N} = \frac{1 \ln \bar{M}}{3 \ln p} \quad (2.8)$$

Пусть оптимистически выбрано: $\bar{M} \approx 10^9$ и $p = 3$. Это дает шокирующий результат

$$\bar{N} = \frac{1}{3} \frac{9}{0.48} \approx 6 \quad (2.9)$$

Используя более совершенный алгоритм или компьютер с большей производительностью, можно повысить немного число рассматриваемых электронов $\bar{N} \approx 20$. Но имеющаяся в (2.7) экспонента создает непреодолимые трудности, которые принято называть «экспоненциальной ямой».

Подойдем к этому вопросу с другой точки зрения. Пусть у нас имеется $N = 100$ электронов и мы хотим оценить число параметров M (размерность пространства), которое необходимо выбрать для достижения данной точности. Пусть $p = 3$, тогда мы имеем

$$M = 3^{300} \approx 10^{150} \quad (2.10)$$

Разумеется, организация работы в таком пространстве находится за пределами возможностей современных компьютерных технологий.

Сформулированная проблема имеет своей природой большое число электронов. У нее имеется и другие проявления.

2.3. Катастрофа Ван Флека: природа «экспоненциальной ЯМЫ»

Еще в 30 годах прошлого века известный специалист по теории магнетизма Ван Флек [20] задался вопросом: Является ли волновая функция для системы N электронов ($N > N_0$, где $N_0 \approx 10^3$) приемлемой физической концепцией? Другими словами, можно ли численно реализовать волновую функцию для многоэлектронной системы? Его подтолкнули к этому исследования спиновых систем по теории возмущений, выполненные Инглесом [21]. Поэтому правильней назвать обсуждаемую проблему катастрофой Ван Флека-Инглеса.

Сначала приведем соображения, показывающее природу проблемы. Во-первых, попытаемся понять, можно ли многоэлектронную волновую функцию вычислить с заданной точностью. Во-вторых, можно ли многоэлектронную функцию записать в память некоего воображаемого компьютера.

Начнем с обсуждения проблемы ортогональности. Пусть мы имеем N_M слабо перекрывающихся молекул, каждая из которых характеризуется n – числом взаимодействующих электронов с точной волновой функцией $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ и приближенной функцией $\tilde{\psi}(r_1, r_2, \dots, r_n)$. Положим $n = 10$ и потребуем, что приближенная функция найдена с требуемой точностью, если

$$\langle \tilde{\psi}, \psi \rangle = 1 - \varepsilon, \text{ где } \varepsilon = 10^{-2} \quad (2.11)$$

что выбрано для оценки разумной погрешности. Тогда для N_M -молекулярной системы с $N_M \approx 10^2$, и если взять полное число электронов $N = 10^3$, то мы имеем

$$\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle = (1 - \varepsilon)^{N_A} \approx e^{-\varepsilon N_A} \approx 0.37 \quad (2.12)$$

что можно считать приемлемым, если потребовать, чтобы точность аппроксимации была порядка единицы. Если взять полное число электронов $N = 10^4$, то мы получим

$$\langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle \approx e^{-10} \approx 5 \cdot 10^{-5} \quad (2.13)$$

т.е. улучшенная функция оказывается практически ортогональной к исходной.

Обсудим теперь проблему записи многоэлектронной волновой функции. Предположим, что найдено приближенное значение волновой функции и необходимо записать ее в память компьютера. Пусть q бит необходимо для записи волновой функции на одну переменную. Тогда для записи полного числа переменных требуется

$$B = q^{3N} \quad (2.14)$$

бит. Для $q = 3$ бит на переменную, при $N = 10^3$, получаем

$$B = 10^{1500} \quad (2.15)$$

Очевидно, что во всей Вселенной нет такого количества памяти для записи волновой функции.

Подводя итоги наших рассуждений, можно констатировать, что многоэлектронная волновая функция оказывается "плохой" переменной. В более общем плане она имеет только символический характер: можно аналитически задать ее для свободных частиц, но учет взаимодействия приведет к численной нестабильности. Более того, можно сохранить информацию о ней в памяти компьютера.

3. Приближенные решения уравнения Шредингера

Наше понимание электронной структуры вещества основано на методах квантовой механики и статистической физики. В основе описания динамики частиц лежит уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t) \quad (3.1)$$

где $\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t)$ - волновая функция электронов (в данном разделе ядра считаются неподвижными), зависящая от N координат (под пространственной координатой мы понимаем здесь набор трех переменных, обозначаемых радиусом вектором r) и спинов, \hat{H} – оператор Гамильтона. Если оператор Гамильтона не зависит явно от времени, то волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) \quad (3.2)$$

где E – энергия системы, а $\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N)$ подчиняется стационарному уравнению Шредингера

$$\hat{H} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = E \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) \quad (3.3)$$

Оператор Гамильтона электронов, движущихся на фоне неподвижных ядер, можно записать в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (3.4)$$

где первое слагаемое описывает кинетическую энергию N электронов, второе – движение электронов в поле ядер, а последнее – описывает электрон-электронное взаимодействие.

Как известно, ядра тяжелее электронов, поэтому можно полагать ядра неподвижными, а волновую функцию представимой в виде произведения

электронной и ядерной функций. Обоснованием подобного подхода является метод Борна-Оппенгеймера, который излагается в стандартных учебниках по теории твердого тела [23].

Для вычисления статистических средних необходимо знать основное состояние системы и спектр элементарных возбуждений. Под основным состоянием понимается решение (3.3) с низшей энергией, а возбуждения есть решения с большей энергией [3].

3.1. Приближение невзаимодействующих электронов

Для невзаимодействующих электронов гамильтониан (3.4) существенно упрощается

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r_i) \right), \quad v_{ext}(r_i) = \sum_J \frac{Z_J e^2}{|r_i - R_J|} \quad (3.5)$$

поэтому решение уравнения Шредингера имеет вид:

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \prod_i \psi(r_i, s_i) \quad (3.6)$$

Одночастичные состояния определяются согласно

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r_i) \right) \psi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma} \quad (3.7)$$

Поскольку оператор Гамильтона коммутирует с оператором перестановки, для тождественных частиц волновую функцию необходимо антисимметризовать.

Термодинамическое среднее оператора \hat{A} для невзаимодействующих электронов вычисляются согласно

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \langle \psi_{i\sigma} | \hat{A} | \psi_{i\sigma} \rangle \quad (3.8)$$

где введена функция Ферми

$$f(\varepsilon_{i\sigma}) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{i\sigma} - \mu)} + 1} \quad (3.9)$$

β - обратная температура, μ - химический потенциал.

Например, средняя энергия находится из выражения

$$E(T) = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \varepsilon_{i\sigma} \quad (3.10)$$

а плотность частиц будет равна

$$n(r) = \sum_{i\sigma} f(\varepsilon_{i\sigma}) \psi_{i\sigma}(r) \psi_{i\sigma}^*(r) \quad (3.11)$$

Таким образом, все термодинамические характеристики фермионного газа невзаимодействующих частиц находятся простым суммированием типа (3.10), (3.11). Однако, роль взаимодействия может оказать существенное влияние на термодинамику и кинетику электронной системы.

3.2. Приближение Хартри-Фока

Приближение Хартри-Фока исторически восходит к работам Д. Хартри [24] и В. Фока [25]. Фок предложил искать многоэлектронную функцию в виде

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_j(r_i, s_i)] \quad (3.12)$$

где $\psi_j(r_i, s_i)$ рассматривается как матрица с элементами $\psi_j(i) \equiv \psi_j(r_i, s_i)$ (детерминант Слэтера).

Используя (3.12) сначала вычислим среднее вида

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = & \sum_{i\sigma} \int dr \psi_{i\sigma}^*(r) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_{ext}(r_i) \right) \psi_{i\sigma}(r) + \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \int \int dr dr' \psi_{i\sigma_i}^*(r) \psi_{j\sigma_j}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i\sigma_i}(r) \psi_{j\sigma_j}(r') \\
& - \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int \int dr dr' \psi_{i\sigma}^*(r) \psi_{j\sigma}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{i\sigma}(r') \psi_{j\sigma}(r) \quad .
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Первое слагаемое в правой части (3.13) описывает одночастичный вклад, второе и третье – отвечают за кулоновское отталкивание и обмен.

Варьируя (3.13) относительно одночастичных функций, получим (мы ввели неопределенный множитель Лагранжа в правую часть (3.13), учитывающий условие нормировки)

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right) \psi_{i\sigma}(r) + \sum_{j,\sigma_j} \int dr' \psi_{j\sigma_j}^*(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{j\sigma_j}(r') \psi_{i\sigma}(r) \\
& - \sum_j \int dr' \psi_{j\sigma}^*(r') \psi_{i\sigma}(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi_{j\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r) \quad .
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Это и есть уравнение Хартри-Фока, которое по своей сути является вариационным, т.е. одночастичные функции можно интерпретировать как вариационные, доставляющие наилучшее приближение для многоэлектронной система в классе детерминантов Фока-Слэтера.

Чтобы установить смысл параметров $\varepsilon_{i\sigma}$, рассматривают изменение полной энергии при изменении числа частиц на единицу, т.е. при удалении одной частицы из системы. Проводимый расчет приводит к теореме Купменса, позволяет установить смысл параметра $\varepsilon_{i\sigma}$ [23]. Как оказывается, эта энергия в точности совпадает с энергией одночастичных возбуждений.

3.3. Обмен и корреляция

Свойства электронного газа можно характеризовать набором корреляционных функций. Введем сначала одночастичную функцию

$$n(r) = N \sum_{s_1, \dots, s_N} \int dr_2 \dots \int dr_N \Psi^*(r, s_1, \dots, r_N, s_N) \Psi(r, s_1, \dots, r_N, s_N), \quad (3.15)$$

где суммирование проводится по координатам частиц, кроме одной выделенной. С помощью этой плотности среднюю потенциальную энергию электрона во внешнем поле можно записать как

$$V_{ext} = \int dr v_{ext}(r) n(r) \quad (3.16)$$

Аналогично вклад Хартри записывается в виде

$$V_H = \frac{e^2}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} \quad (3.17)$$

Чтобы записать обменную энергию, нам потребуется парная корреляционная функция, определяемая выражением

$$n_2(r\sigma, r'\sigma') = N(N-1) \sum_{s_3, \dots, s_N} \int dr_3 \dots \int dr_N \Psi^*(r\sigma, r'\sigma', r_3, s_3, \dots, r_N, s_N) \Psi(r\sigma, r'\sigma', r_3, s_3, \dots, r_N, s_N) \quad (3.18)$$

где предполагается, что волновая функция нормирована на единицу. Для некоррелированных частиц парная функция распадается на произведение, поэтому меру корреляций будем характеризовать $\Delta n(r\sigma, r'\sigma') = n_2(r\sigma, r'\sigma') - n(r\sigma)n(r'\sigma')$. Парная функция определяет разность между средней энергией и энергией Хартри, которую называют обменно-корреляционной энергией:

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \sum_{\sigma} \int dr \int dr' \frac{\Delta n(r, \sigma; \sigma', r')}{|r-r'|}. \quad (3.19)$$

Парные корреляционные функции описывают распределение электронной плотности в системе взаимодействующих электронов [9]. Простой подход к их вычислению излагается в книге [23].

Ниже мы используем их для построения функционала электронной плотности и анализа полученных выражений.

4. Метод Кона-Шэма

Приведенные в предыдущем разделе подходы основываются на приближенном методе решения уравнения Шредингера в учеченном базисе. Метод Хартри-Фока имеет важное значение, однако этот метод вызывает практические трудности при вычислениях свойств многоэлектронных систем, поскольку вычислительные трудности растут с ростом числа частиц (см. радел 2).

Практический метод современных расчетов состоит в том, чтобы вместо волновой функции электронной плотности - функции всего трех переменных. Для нахождения этой функции вводится функционал плотности, минимизируя который можно найти истинную плотность. Данное утверждение составляет содержание метода Кона-Хоэнберга. Однако, установить вид функционала Кона-Хоэнберга можно только для невзаимодействующего газа или для системы частиц, описываемых в приближении Томаса-Ферми. Практическое значение подход на основе электронной плотности приобрел только после того, как Кон и Шэм предложили новый подход для вычисления функционала плотности [4,5]. Идея состояла в том, чтобы заменить истинный функционал на функционал вспомогательный системы свободных частиц. Это и послужило основой для успешных расчетов электронной структуры конденсированных систем.

4.1. Модельная (вспомогательная) система

Идея Кона и Шэма состоит в замене гамильтониана сложной системы (3.1) на систему, для которой функционал плотности может быть вычислен в явном виде. Отметим, что этот пункт является самым слабым местом в теории, поскольку выполнить такие вычисления не всегда возможно.

Сначала мы обсудим ситуацию, когда основной интерес вызывает основное состояние. Это ситуация наиболее прозрачна для понимания. Затем будет показано что, фактически, и спектр возбуждений может быть выражен через электронную плотность, относящуюся к основному состоянию.

Подход Кона-Шэма основывается на двух предположениях:

1. Точная электронная плотность основного состояния может быть заменена на плотность свободных частиц вспомогательной системы.

2. Вспомогательный гамильтониан выбирается так, что он имеет обычную кинетическую энергию и эффективный локальный потенциал, который ответственен за кулоновское взаимодействие, корреляцию и обмен.

Полезно начать изложение с простого примера. Обратимся к приближению Хартри (см. 3.2). В этом приближении каждый электрон движется в эффективном одночастичном потенциале:

$$v_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} \quad (4.1)$$

где первое слагаемое описывает потенциал ядра с зарядом Z (в атомных единицах), а второе – потенциал, обусловленный остальными электронами с плотностью $n(r)$. Таким образом, волновая функция каждого электрона подчиняется уравнению

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(r)\right)\psi_j(r) = \varepsilon_j\psi_j(r) \quad (4.2)$$

где индекс j обозначает пространственные индексы и спин. Средняя плотность электронов определяется выражением:

$$n(r) = \sum_j |\psi_j(r)|^2 \quad (4.3)$$

где индекс j пробегает по всем состояниям, которые заполнены электронами в соответствии с принципом Паули. Уравнения (4.1)-(4.3) называются уравнениями самосогласованного поля или уравнениями Хартри.

Уравнение (4.2) имеет вид одночастичного уравнения Шредингера для невзаимодействующих электронов, движущихся во внешнем поле $v_H(r)$. Применим теперь идею Кона-Хоэнберга для такой системы. Функционал Кона-Хоэнберга запишем в виде:

$$E_{HK}[n] = T_S[n] + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} + \int dr v_{ext}(r)n(r) \quad (4.4)$$

где первое слагаемое $T_S[n]$ – есть кинетическая энергия свободных электронов с плотностью $n(r)$, соответствующей энергии основного состояния. Варьируя соотношение (4.4) по плотности, мы получим

$$\frac{\delta T_S[n]}{\delta n(r)} + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{ext}(r) - \varepsilon = 0 \quad (4.5)$$

где введен множитель Лагранжа, связанный с сохранением числа частиц. Второе и третье слагаемые есть как раз эффективный потенциал типа (4.1) (если положить $v_{ext}(r) = -\frac{Z}{r}$) и уравнения (4.2) при условии (4.3).

Таким образом, экстремум функционала Кона-Хоэнберга при соответствующем выборе кинетической энергии приводит к тому же результату, что и теория Хартри.

4.2. Вариационный принцип Кона-Хоэнберга

Теоремы Кона и Хоэнберга устанавливают точное соответствие между электронной плотностью, внешним потенциалом и волновой функцией.

Теорема I. *Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $v_{ext}(r)$, потенциал $v_{ext}(r)$ определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния $n(r)$.*

В условиях теоремы речь идет о системе взаимодействующих электронов:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \quad (4.6)$$

Напомним, что первое слагаемое описывает кинетическую энергию электронов, второе – энергию электронов во внешнем поле, а последнее – взаимодействие электронов.

Гамильтониан (4.6) перепишем в виде (в атомных единицах):

$$H = T + V_{ext} + U, \quad (4.7)$$

где

$$T = \frac{1}{2} \int dr \nabla \hat{\psi}^+(r) \nabla \hat{\psi}(r), \quad (4.8)$$

$$V_{ext} = \int dr v_{ext}(r) \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r), \quad (4.9)$$

$$U = \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\psi}^+(r') \hat{\psi}^+(r) \frac{1}{|r-r'|} \hat{\psi}(r) \hat{\psi}(r'). \quad (4.10)$$

Электронная плотность определяется усреднением оператора плотности $\hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r)$ по основному состоянию Ψ соотношением

$$n(r) = \langle \Psi | \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r) | \Psi \rangle. \quad (4.11)$$

Среднюю энергию можно вычислить исходя из выражения:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | (V + T + U) | \Psi \rangle = \int dr v_{ext}(r) n(r) + \langle \Psi | (T + U) | \Psi \rangle. \quad (4.12)$$

Перейдем к доказательству теоремы. Доказательство проводится от противного.

Пусть $n(r)$ плотность N электронов в потенциале v_{ext}^1 , с соответствующей функцией Ψ^1 и средней энергией E^1 . Тогда

$$E^1 = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle = \int dr v_{ext}^1(r) n(r) + \langle \Psi^1 | (T + U) | \Psi^1 \rangle, \quad (4.13)$$

где H^1 полный гамильтониан системы в потенциале v_{ext}^1 . Пусть теперь существует второй потенциал v_{ext}^2 , неравный $v_{ext}^1 + const$, соответствующий волновой функции Ψ^2 , которая дает ту же самую плотность $n(r)$. Тогда

$$E^2 = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle = \int dr v_{ext}^2(r) n(r) + \langle \Psi^2 | (T + U) | \Psi^2 \rangle. \quad (4.14)$$

Так как Ψ^1 предполагается невырожденной, вариационный принцип дает для Ψ^1 оценку

$$\begin{aligned} E^1 &< \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle = \int dr v_{ext}^1(r) n(r) + \langle \Psi^2 | (T + U) | \Psi^2 \rangle = \\ &= E^2 + \int dr [v_{ext}^1(r) - v_{ext}^2(r)] n(r) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Рассуждая подобным образом, мы получим

$$E^2 < \langle \Psi^1 | H^2 | \Psi^1 \rangle = E^1 + \int dr [v_{ext}^2(r) - v_{ext}^1(r)] n(r) . \quad (4.16)$$

Складывая выражения (4.14) и (4.15), получим

$$E^1 + E^2 < E^1 + E^2 . \quad (4.17)$$

Мы приходим к заключению, что наше предположение относительно существования

второго потенциала v_{ext}^2 , неравного $v_{ext}^1 + const$, соответствующим той же самой плотности $n(r)$, неверно.

Теорема II. *Существует универсальный функционал $E[n]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $v_{ext}(r)$. Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала $v_{ext}(r)$ экстремум $E[n]$ достигается для электронной плотности основного состояния $n(r)$.*

Согласно первой теореме Кона-Хоэнберга есть взаимнооднозначное соответствие между внешним потенциалом и плотностью электронов. Назовем такие системы « v -представимыми». Это свойство определяет класс электронных плотностей, которые в свою очередь однозначно определяют любой функционал от плотности, например, среднюю энергию $E[n]$. Так как все свойства однозначно определяется плотностью, то существует функционал

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int dr v_{ext}(r)n(r), \quad (4.18)$$

или

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int dr v_{ext}(r)n(r), \quad (4.19)$$

где

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n]. \quad (4.20)$$

Функционал $F_{HK}[n]$ определяется всеми внутренними свойствами системы: кинетической энергией и взаимодействием электронов.

Возвращаясь теперь к системе взаимодействующих электронов, сначала несколько переформулируем вариационный принцип. Как известно, уравнение Шредингера можно получить из вариационного принципа:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

при условии, что варьируемая функция нормирована условием: $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Согласно Кону-Хоэнбергу, функция основного состояния однозначно связана с плотностью электронов, поскольку мы имеем отображения

$$\begin{array}{ccc} v_{ext} & \Leftarrow & n(r) \\ \Downarrow & & \Uparrow \\ \Psi & \Rightarrow & \Psi_{gs} \end{array} .$$

Здесь Ψ_{gs} - волновая функция основного состояния.

Таким образом, процедуру варьирования удобно разбить на два этапа. Поскольку пробная функция Ψ связана с плотностью $n(r)$ (последняя устанавливается согласно (4.3)), то на первой стадии фиксируем $n(r)$ и

будем варьировать функционал относительно волновой функции; назовем ее $\Psi[n]$:

$$E[n] = \min_{\Psi} \langle \Psi[n] | H | \Psi[n] \rangle \quad (4.21)$$

На втором этапе варьируем $E[n]$ относительно n . Тем самым мы получим функционал Кона-Шэма, выраженный через плотность, соответствующую основному состоянию.

4.3. Уравнение Кона-Шэма

Теперь мы готовы представить вывод уравнения Кона-Шэма. Для этого, с учетом сформулированных выше теорем, перепишем функционал для средней энергии в виде:

$$\begin{aligned} E[n] &= \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle = T + U + V_{ext} = \\ &= T_S + V_H + V_{ext} + (T - T_S + U - V_H) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Последнее слагаемое назовем (причины будут ясны из дальнейшего) обменно-корреляционной энергией (exchange-correlation):

$$V_{xc} = (T - T_S + U - V_H) \quad (4.23)$$

Выражение (4.23) является определением. Это сумма двух слагаемых: первое есть разность кинетической энергии взаимодействующих и энергии свободных частиц, а второе – разность точной энергии кулоновского взаимодействия и энергии Хартри.

Прежде чем переходить к конкретному вычислению, еще раз перепишем функционал Кона-Шэма, подчеркивая функциональную зависимость отдельных слагаемых:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{xc}[n] \quad (4.24)$$

Цепочка соотношений, приводимых ниже, поможет нам выполнить варьирование:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} + \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = 0 \quad (4.25)$$

$$\frac{\delta T_S}{\delta \psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) \quad (4.26)$$

Условие нормировки, мы можем учесть вводя множитель Лагранжа (обозначаемый ниже $\varepsilon_{i\sigma}$). Собирая все выражения вместе, мы приходим к уравнению Кона-Шэма:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r) \quad (4.27)$$

где потенциал Кона-Шэма определяется выражением:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (4.28)$$

$$v_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} \quad (4.29)$$

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta V_{xc}}{\delta n(r)} \quad (4.30)$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2 \quad (4.31)$$

Уравнение (4.27) (на самом деле это система уравнений!) и есть известное уравнение Кона-Шэма. Как видно, оно имеет вид одночастичного уравнения Шредингера для частицы движущейся в самосогласованном потенциале, структура которого видна из выражения (4.28). Смысл первых двух слагаемых, определяющих потенциал, мы уже обсуждали, когда говорили об уравнении Хартри (см. Раздел 3.2). Все отличие от уравнения Хартри содержится в

обменно-корреляционном потенциале, а также в интерпретации собственного значения $\varepsilon_{i\sigma}$.

Уравнение Кона-Шэма может рассматриваться как формальное обобщение теории Хартри. Если бы мы знали точное выражение для обменно-корреляционной энергии, то мы имели бы способ точного описания многоэлектронных эффектов. Мы видим какую важную роль играет обменно-корреляционный потенциал в данной теории. Поэтому мы обратимся теперь к выяснению его структуры.

4.4. Обменно-корреляционная энергия

Теория Кона-Шэма до сих пор была представлена как формальная математическая концепция, показывающая возможность выразить функционал Кона-Шэма через плотность. Мы уже поясняли, что на самом деле мы не знаем явного выражения для корреляционной энергии.

Как оказалось, для обменно-корреляционной энергии можно найти удачную аппроксимацию, которая и обуславливает успех теории Кона-Шэма в практических применениях.

Наиболее простая – это так называемая локальная аппроксимация плотности (local-density approximation или LDA). Это выражение получается, если

$$V_{xc}^{LDA} = \int dr v_{xc}(n(r))n(r) \quad (4.32)$$

где $v_{xc}(n)$ - есть обменно-корреляционная энергия на одну частицу однородного электронного газа. Обменная часть энергии для однородного газа была вычислена ранее [9] и в атомных единицах записывается в виде:

$$v_x(n) = -\frac{0.458}{r_s(n)} \quad (4.33)$$

где $r_s(n) = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$.

Корреляционная часть энергии для однородного газа была вычислена впервые Е.П. Вигнером (см. [24]).

$$v_c(n) = -\frac{0.44}{r_s(n) + 7.8} \quad (4.34)$$

Имеется интерполяционная формула, позволяющая получить выражение для обменно-корреляционной энергии, справедливое при любой плотности [24,25]:

$$v_{xc}(n) = -\frac{1.222}{r_s(n)} - 0.066 \ln\left(1 + \frac{11.4}{r_s(n)}\right) \quad (4.35)$$

Это выражение было проверено прямым вычислением методом Монте-Карло. Оно справедливо с точностью $\pm 1\%$.

Существует большое число работ, в которых были предложены многочисленные обобщения и усовершенствования LDA. Перечислим кратко основные подходы:

1. Получено выражение для обменно-корреляционной энергии, которое более точно учитывает распределение электронной плотности для так называемой обменно-корреляционной дырки. В этом подходе вводятся парные корреляционные функции, которые вычислены при определенных предположениях.

2. Построена теория, учитывающая неоднородное распределение электронной плотности или, так называемое, обобщенное градиентное разложение (generalized gradient approximation- GGA). В этом подходе выражение для обменно-корреляционной энергии разлагается по степеням градиента плотности. Выражение для разложения имеет вид:

$$V_{xc}^{GGA} = V_{xc}^{LDA} + \int dr f(n(r), |\nabla n(r)|) n(r) \quad (4.36)$$

где $f(n(r), |\nabla n(r)|)$ некоторая функция, для которой получено приближенное выражение.

4.5. Метод решения уравнения Кона-Шэма

Уравнение Кона-Шэма позволяет найти электронную плотность и энергию основного состояния многоэлектронной системы в рамках одночастичного уравнения (4.12) (системы уравнений). Для удобства мы приведем схему для случая, когда электроны формально разбиты на две подгруппы, разделенные по спину.

1. Сначала задается некоторая плотность («затрафовочная» или initial guess):

$$n(r).$$

2. На следующем шаге вычисляется потенциал, например, по формулам типа:

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad , \quad v_H = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|},$$

$$v_{xc}(n) = -\frac{1.222}{r_s(n)} - 0.066 \ln \left(1 + \frac{11.4}{r_s(n)} \right).$$

3. Затем находится волновая функция $\psi_{i\sigma}$ и энергии $\varepsilon_{i\sigma}$ согласно (4.12).

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \psi_{i\sigma}(r).$$

4. После этого находится уточненное значение электронной плотности

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2.$$

После этого процедура повторяется, пока не выполнены определенные критерии сходимости.

Схематически процесс итераций выглядит так:

$$n_0 \rightarrow V_1 \rightarrow n_1 \rightarrow V_2 \rightarrow \dots n_i \rightarrow V_{i+1} \rightarrow \dots$$

Понято, что простой метод контроля – это сходимость функционала полной энергии.

По вычисленным значениям плотности производится расчет наблюдаемых характеристик системы.

4.6. Пример расчета электронных состояний в суперячейке диоксида циркония

В настоящее время активно обсуждаются электронные свойства новых материалов для оптоэлектронных применений. Примером может служить диоксида циркония ZrO_2 , стабилизированный иттрием. Проводимость ZrO_2 существенным образом определяется кислородными вакансиями, концентрация которых, в свою очередь, зависит от содержания иттрия в диоксиде циркония (степени допирования). Допирование ослабляет связи между ионами кислорода и циркония и облегчает возникновение кислородных вакансий. Для описания кинетики носителей необходимо знать зонную структуру ZrO_2 , положение уровней, образуемых вакансионными центрами, времена релаксации носителей, а также поведением носителей на границе оксид-металл (свойств контактов).

Ниже мы рассчитаем методом Кона-Шэма поведение вакансионных состояний в зависимости от степени допирования в диоксиде циркония. Для расчета энергии образования электронных состояний вакансий, необходимо рассмотреть большое число атомов, входящих в так называемую суперячейку

(ячейка с размерами в несколько постоянных решетки). Принципиальная проблема, возникающая на пути увеличения числа частиц, состоит в том, что состояния электронов и ионов в суперячейке характеризуются большим числом степеней свободы, поэтому в общем случае оказывается невозможным прямое численное интегрирование соответствующего уравнения Шредингера. Для решения поставленной задачи мы обратимся к методу функционала плотности (или методу Кона-Шэма. Будем решать описанным выше методом уравнения методом Кона-Шэма.

Полезная информация об электронных состояниях содержится в локальной плотности состояний, которая определяется выражением:

$$D(\varepsilon, \vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i),$$

а также в парциальных плотностях состояний, (где выбираются только состояние выделенных орбиталей, например, s, p и т.п.).

Для расчета энергии образования электронных состояний вакансий, необходимо рассмотреть большое число атомов, входящих в так называемую суперячейку (ячейка с размерами в несколько постоянных решетки. Для моделирования выбрана суперячейка $2 \times 2 \times 2$ оксида циркония, содержащая 96 атомов, в которой можно генерировать вакансии путём удаления атомов кислорода и моделировать допирование путём замещения атомов циркония атомами допанта (иттрия). Построение базиса линейризованных присоединенных плоских волн LAPW строится на разбиении элементарной ячейки на неперекрывающиеся атомные сферы (центр которых совпадает с координатами расположения атомов в ячейке) и область вне этих сфер, где волновая функция представляется в виде разложения по сферическим функциям и плоским волнам соответственно.

Как известно, валентная зона идеального кристалла ZrO_2 формируется p -состояниями кислорода с малой примесью d -состояний циркония, а зона проводимости d -состояниями циркония. При этом уровень Ферми

ε_F запиннигован на потолке валентной зоны и кристалл является непроводящим. Нарушение трансляционной симметрии решётки путём создания кислородной вакансии приведёт к отщеплению части состояний, образующих зону проводимости, и образованию двукратно вырожденного по спину глубокого энергетического уровня в запрещённой зоне кристалла (величина расщепления ~ 2 эВ), результаты расчётов представлены на рис. Основной вклад в локализованные на дефекте состояния будут давать внешние d -орбитали атомов циркония и p -состояния кислорода из ближайшего окружения вакансии (рисунок).

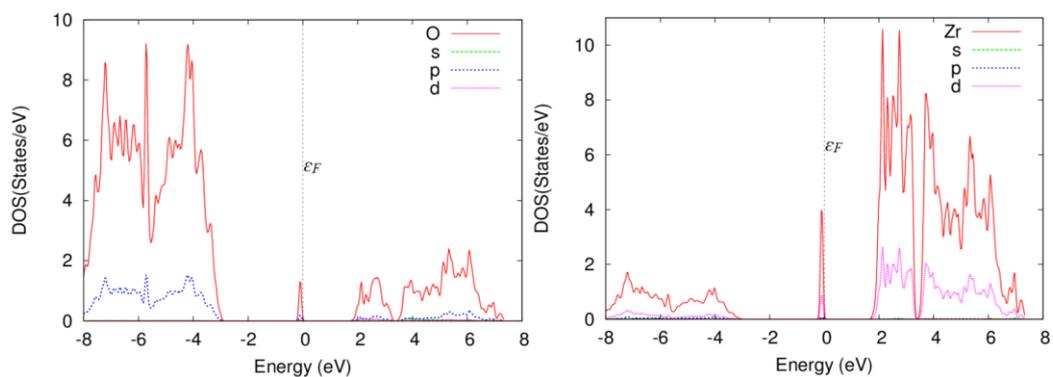


Рис. 4.1. Парциальная плотность состояний атомов кислорода (a) и циркония (b) из ближайшего окружения вакансии

Вакансионный центр не может быть ионизован термическими флуктуациями при комнатных температурах или слабыми электрическими полями, поэтому кристалл остаётся диэлектриком, при этом ячейка, содержащая дефект, является электронейтральной. Таким образом, вакансионные комплексы характеризуются уровнями, лежащими глубоко в запрещенной зоне, и для их описания не может быть использовано приближение эффективной массы.

Рассмотрим теперь эффект от введения атомов иттрия в решетку диоксида циркония. Их возможное взаимное положение показано на рисунке 4.2.

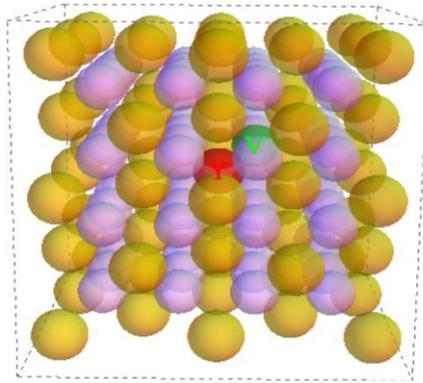


Рис. 4.2. Суперячейка с выбранными взаимными положениями вакансии (V) и атома иттрия (Y).

Поскольку электронная конфигурация внешней оболочки атома Y отличается от оболочки Zr лишь заполнением *d*-орбитали, а все энергии ионизации внешних электронов близки, при замещении атомов циркония иттрием в запрещённой зоне не возникнет дополнительных уровней, однако, имея меньшую валентность, иттрий может проявлять акцепторные свойства. В результате при образовании вакансии один электрон из состояния, локализованного на дефекте, перейдёт в *d*-состояние атома допанта, достраивая её до электронной конфигурации циркония и участвуя в образовании связей иттрия с кислородным окружением. Отметим, что в силу большей локализации электронной плотности вблизи иттрия, его вклад в плотность электронных состояний вакансии значительно меньше, чем у циркония, находящегося в том же окружении.

Как следствие результата эффекта компенсации, уровень Ферми понижается, вакансионная зона частично опустошается и становится возможна прыжковая проводимость по локализованным состояниям. Часть вакансий при этом переходит в заряженное состояние. Такой механизм транспорта существенно зависит от относительного положения вакансионных центров и их зарядового состояния.

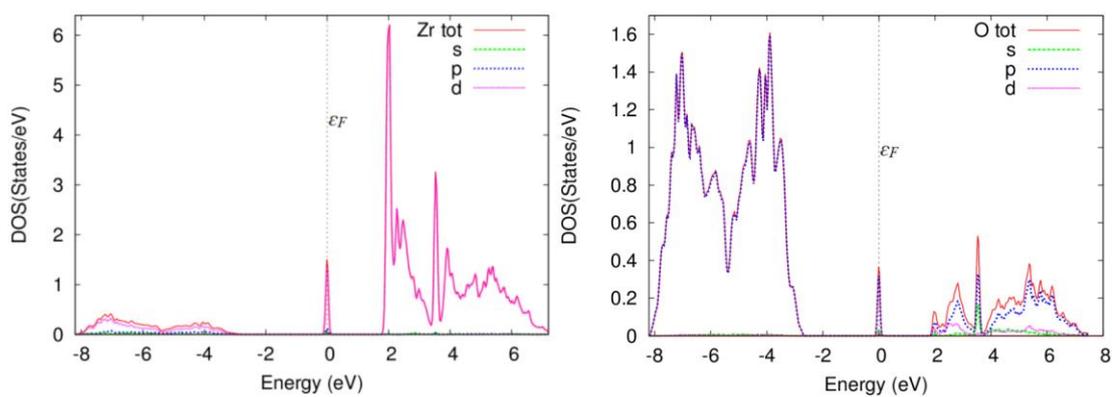


Рис. 4.3. Парциальная плотность состояний атомов кислорода и циркония из ближайшего окружения вакансии в допированном кристалле оксида циркония

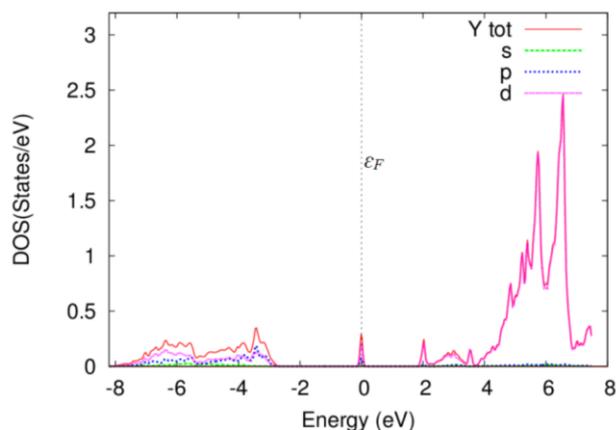
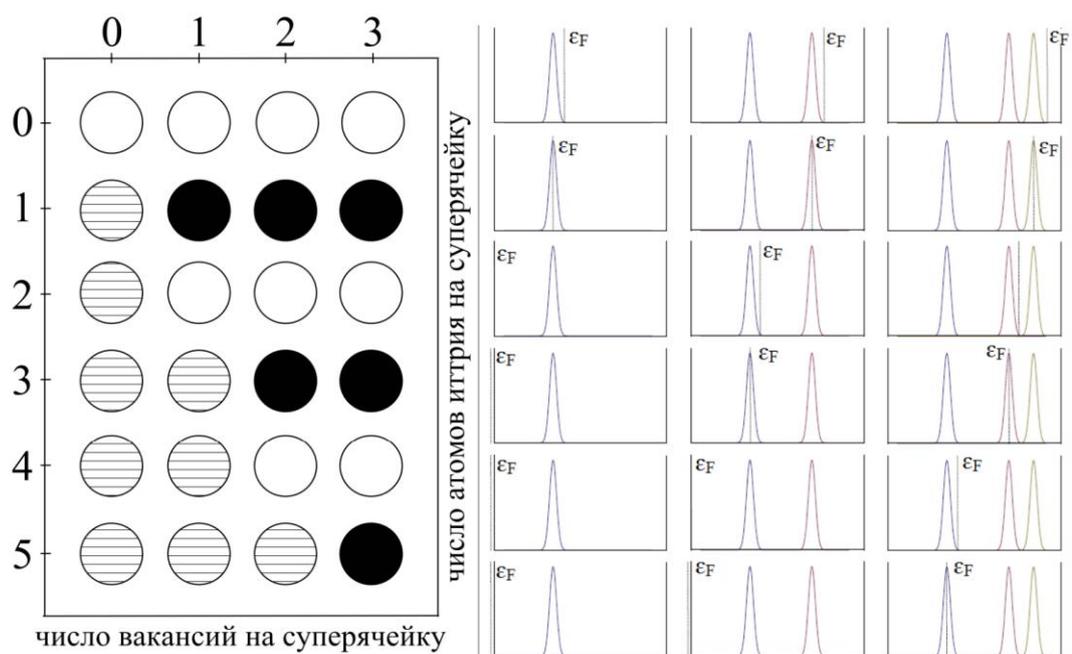


Рис. 4.4. Вклад в полную плотность состояний атомов допанта (иттрия).

Мы можем заключить, что наблюдаемый эффект аналогичен эффекту компенсации в легированных полупроводниках, когда соотношение концентраций доноров и акцепторов определяет тип проводимости.



(a)

(b)

Рис. 4.5. (a) Фазовая диаграмма, где чёрные, белые и штрихованные круги соответствуют ситуациям, когда уровень Ферми лежит внутри вакансионной зоны и образец является проводящим, уровень Ферми в запрещённой зоне и кристалл диэлектрик и когда уровень Ферми лежит в валентной зоне. Схема расположения вакансионных уровней в запрещенной зоне и относительное положение уровня Ферми ϵ_F (обозначен пунктирной линией), на рисунке отображены случаи, соответствующие состояниям (a) при наличии вакансий.

Таким образом, в статике метод Кона-Шэма позволяет выполнить расчеты электронных состояний в допированном диоксиде циркония. Расчеты демонстрируют интересную перестройку вакансионных состояний в зависимости от концентрации иттрия.

5. Временные эффекты в методе функционала плотности

Теория Кона-Шэма, изложенная в предыдущем разделе, применима к стационарным системам. Существует большой класс систем, которые находятся под действием переменного поля. Например, пусть многоэлектронный атом или нанокристалл (квантовая точка), в которых состояния оккупируют большое число электронов, находится под воздействием переменного лазерного поля. Нас будет интересовать функция отклика системы на внешнее воздействие. Следует различать случай, когда возмущение мало, тогда применима стандартная теория линейного отклика – формула Кубо. Расчет в этом случае может быть выполнен по обычной схеме Кубо – необходимо знать невозмущенные собственные функции и собственные значения. Если же взаимодействие сильное, то необходимо перестроить теорию так, чтобы внешнее поле можно было точно включать в формализм теории Кона-Шэма.

В работах [15-18] были сделаны первые попытки распространить теорию Кона-Шэма на случай нестационарных систем (Time-dependent density functional theory – DDFT).

5.1. Вариационный принцип Френкеля

Для формулировки нестационарного подхода необходимо иметь вариационный принцип для случая нестационарных квантово-механических систем. Такой вариационный принцип был сформулирован Я.И. Френкелем [26].

Составим действие вида

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_2} dt \left\langle \Psi(t) \left| \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(t) \right\rangle = \int_{t_0}^{t_2} dt \int dr \Psi^*(r,t) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(r,t) \quad (5.1)$$

Если при варьировании (5.1) игнорировать условие нормировки $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, то результат вариации будет равен:

$$\delta A[\Psi] = \int_{t_1}^{t_2} dt \int dr \delta \Psi^*(r,t) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(r,t) = 0 \quad (5.2)$$

Отсюда немедленно следует уравнение Шредингера:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(r,t) = 0 \quad (5.3)$$

Введем теперь неопределенный множитель Лагранжа, тогда можно ввести новый функционал:

$$\tilde{A}[\Psi] = \int_{t_0}^{t_2} dt \int dr \left\{ \Psi^*(r,t) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \Psi(r,t) - \lambda(t) \Psi^*(r,t) \Psi(r,t) \right\} \quad (5.4)$$

Если проварьировать (5.4), то мы получим

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) = H\Psi(r,t) + \lambda(t)\Psi(r,t) \quad (5.5)$$

Сделаем преобразование волновой функции

$$\Psi(r,t) = e^{-i \int_0^t d\tau \lambda(\tau)} \tilde{\Psi}(r,t) \quad (5.6)$$

Подставив выражение (5.6) в (5.5), мы получим

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) \tilde{\Psi}(r,t) = 0 \quad (5.7)$$

Проведенные вычисления показывают, что уравнение Шредингера может быть получено из вариационного принципа, причем можно игнорировать условие нормировки.

Следует иметь в виду, что вариационный принцип Френкеля имеет формальный смысл, поскольку в рамках этого подхода нет условия ограниченности (полуограниченности) функционала.

5.2. Функционал плотности для нестационарных систем

Нас будет интересовать гамильтониан системы, находящейся во внешнем поле:

$$H(t) = T + V(t) + U \quad (5.8)$$

где

$$T = \frac{1}{2} \int dr \nabla \hat{\psi}^+(r) \nabla \hat{\psi}(r) \quad (5.9)$$

$$V(t) = \int dr v(r, t) \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r) \quad (5.10)$$

$$U = \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\psi}^+(r') \hat{\psi}^+(r) \frac{1}{|r - r'|} \hat{\psi}(r) \hat{\psi}(r') \quad (5.11)$$

Будем полагать, что $v(r, t) = v_0(r) + v_{ext}(r, t)$, где $v_0(r)$ - статический потенциал, $v_{ext}(r, t)$ - переменная часть потенциала.

Волновая функция подчиняется уравнению вида

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right) \Psi(r, t) = 0 \quad (5.12)$$

Формально решение (5.12) может быть записано в виде:

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t d\tau H(\tau)} |\Psi(t_0)\rangle \quad (5.13)$$

где \hat{T} - оператор хронологического упорядочивания.

Уже отсюда видно, что нестационарный потенциал отображается на волновую функцию.

Последовательность теорем, приводимых ниже, позволяет получить динамическое уравнение Кона-Шэма. Если читателя интересует практический результат, то следует обратиться непосредственно к уравнению (5.27).

Теорема I. Для любого одночастичного потенциала $v(r,t)$, разложимого в ряд Тейлора вблизи точки $t=t_0$, существует взаимнооднозначное отображение $v(r,t) \rightarrow n(r,t)$, определяемое решением нестационарного уравнения Шредингера с начальным условием $\Psi(t_0) \equiv \Psi_0$ и последующим вычислением по решению электронной плотности $n(r,t)$.

Пусть имеются два потенциала $v(r,t)$ и $v'(r,t)$, которые отличаются более чем на зависящую функцию от времени: $v(r,t) - v'(r,t) \neq c(t)$. Это, разумеется, не означает, что они не могут совпадать при $t=t_0$. Однако, так как потенциалы разложимы в ряд Тейлора, то должно существовать такое ненулевое k , что

$$\frac{\partial^k}{\partial t^k} [v(r,t) - v'(r,t)]|_{t=t_0} \neq const \quad (5.14)$$

Покажем, что плотности электронов $n(r,t)$ (соответствует $v(r,t)$) и $n'(r,t)$ (соответствует $v'(r,t)$) будут различаться, если будет выполнено (5.14).

В качестве первого шага мы покажем, что соответствующие плотности токов $\vec{j}(r,t)$ и $\vec{j}'(r,t)$ также различаются. Производная по времени от оператора тока

$$\vec{j}(r,t) = \frac{\hbar}{2i} \sum_j [\nabla \psi_j^*(r) \psi_j(r) - \psi_j^*(r) \nabla \psi_j(r)]$$

определяется стандартным правилом дифференцирования по времени:

$$i\hbar \frac{\partial \vec{j}(r,t)}{\partial t} = \langle \Psi(t) | [\vec{j}(r,t), H] | \Psi(t) \rangle \quad (5.15)$$

Записав выражение для двух функций $\Psi(t)$ и $\Psi'(t)$, получим:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\vec{j}(r,t) - \vec{j}'(r,t)]_{t=t_0} = \langle \Psi_0 | [\vec{j}(r), H(t_0) - H'(t_0)] | \Psi_0 \rangle = in(r,t) \nabla [v(r,t_0) - v'(r,t_0)] \quad (5.16)$$

Если потенциалы отличаются при $t = t_0$, тогда и токи будут отличаться в бесконечно близкий момент времени после t_0 , а по непрерывности и в любой момент времени. Дифференцируя токи $k+1$ раз, мы можем получить, что если потенциалы отличаются, то и токи отличаются. Далее, мы можем рассмотреть уравнение непрерывности и показать, что

$$\frac{\partial}{\partial t} [n(r,t) - n'(r,t)]_{t=t_0} = -\text{div} [\vec{j}(r,t) - \vec{j}'(r,t)].$$

Поэтому дифференцируя это соотношение еще $k+1$ раз, мы найдем

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [n(r,t) - n'(r,t)]_{t=t_0} = -\text{div} \left(n(r,t_0) \nabla \left[\frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} (v(r,t) - v'(r,t)) \right]_{t=t_0} \right) \quad (5.17)$$

Итак, если (5.14) имеет место, то (5.17) показывает, что плотности электронов должны различаться.

Теорема II. *Существует трехкомпонентный функционал плотности $\vec{P}[n](r,t)$, зависящий параметрически от (r,t) и такой, что плотность частиц и плотность тока, могут быть определены из системы гидродинамических уравнений:*

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}(r,t) \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial \vec{j}(r,t)}{\partial t} = \vec{P}[n](r,t) \quad (5.19)$$

с начальными условиями

$$n(r, t_0) = \langle \Psi_0 | \hat{\psi}^+(r) \hat{\psi}(r) | \Psi_0 \rangle$$

и

$$\vec{j}(r, t_0) = \left\langle \Psi_0 \left| \left(\frac{\hbar}{2i} \sum_j [\nabla \hat{\psi}_j^+(r) \hat{\psi}_j(r) - \hat{\psi}_j^+(r) \nabla \hat{\psi}_j(r)] \right) \right| \Psi_0 \right\rangle.$$

Соотношение (5.18) есть просто уравнение непрерывности. Чтобы доказать (5.19), обратимся к соотношению (5.15). Из Теоремы I следует, что потенциал определяется плотностью частиц с точностью до произвольной функции времени это означает, что волновую функцию можно записать в виде $e^{-i\alpha(t)}\Psi[n](t)$. Подставив это выражение в (5.15), мы получим уравнение (5.19) с векторным функционалом в виде:

$$\vec{P}[n](r, t) = \langle \Psi[n](t) | [\vec{j}(r, t), H] | \Psi[n](t) \rangle \quad (5.20)$$

Теорема III. Действие (5.1) может быть выражено как функционал плотности: $A[n]$, причём

$$A[n] = B[n] - \int_{t_0}^{t_2} dt \int dr v(r, t) n(r, t), \quad (5.21)$$

где $B[n]$ - универсальный функционал плотности, а потенциал $v(r, t)$ удовлетворяет всем ограничениям, сформулированным в условии Теоремы I. Функционал $A[n]$ имеет стационарную точку, определяемую выражением:

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(r, t)} = 0. \quad (5.22)$$

Доказательство основано на том факте, что при вычисления среднего

$$\left\langle \Psi(t) \left| \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T - V - U \right) \Psi(t) \right\rangle$$

волновая функция может быть выражена через плотность частиц. При этом часть действия, не содержащая временного потенциала, будет универсальной функцией плотности:

$$B[n] = \int_{t_0}^{t_2} dt \left\langle \Psi[n](t) \left| \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T - U \right) \Psi[n](t) \right\rangle. \quad (5.23)$$

Выделим из (5.23) часть действия

$$S[n] = \int_{t_0}^{t_2} dt \left\langle \Psi[n](t) \left| \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T \right) \Psi[n](t) \right\rangle, \quad (5.24)$$

которая, как это следует из предыдущих рассуждений, есть универсальный функционал плотности. В частности, для невзаимодействующих частиц ($U=0$) такого вида функционал назовем $S_0[n]$, а для взаимодействующих частиц $S_U[n]$.

По аналогии со стационарным случаем введем обменно-корреляционную часть действия

$$A_{xc}[n] = \int_{t_0}^{t_2} dt \left\{ \left\langle \Psi[n](t) \left| U \right| \Psi[n](t) \right\rangle - \frac{1}{2} \int dr dr' n(r,t) \frac{1}{|r-r'|} n(r',t) \right\} + S_0[n] - S_U[n] \quad (5.25)$$

Теперь мы готовы сформулировать последнюю теорему, которая позволит получить динамическое уравнение Кона-Шэна.

Теорема IV. *Точная плотность частиц может быть вычислена из выражения*

$$n(r,t) = \sum_j \psi_j^*(r,t) \psi_j(r,t) \quad (5.26)$$

где одночастичные орбитали подчиняются динамическому уравнению

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_j(r,t) = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_j(r,t) + v_{KS}(r,t) \psi_j(r,t) \quad (5.27)$$

с одночастичным эффективным потенциалом

$$v_{KS}(r,t) = v(r,t) + v_H(r,t) + v_{xc}(r,t) \quad (5.28)$$

$$v_H(r,t) = \int dr' \frac{n(r',t)}{|r-r'|} \quad (5.29)$$

$$v_{xc}(r,t) = \frac{\delta A_{xc}}{\delta n(r)} \quad (5.30)$$

Доказательство основано на варьировании полного действия:

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n(r,t)} = \frac{\delta S_0[n]}{\delta n(r,t)} - \left[v(r,t) + \int dr' \frac{1}{|r-r'|} n(r',t) + \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(r,t)} \right] = 0 \quad (5.31)$$

Вспоминая определения, введенные выше, правую часть (5.31) нетрудно преобразовать к виду (5.27).

Уравнение (5.27) представляет собой искомое уравнение динамической теории функционала плотности. Для практического использования данного уравнения, как и в случае стационарного случая, необходимо получить выражение для динамического обменно-корреляционного потенциала. Очевидно, что в случае независящего от времени потенциала решение (5.27) можно представить в виде:

$$\psi_j(r,t) = e^{-i\epsilon t} \psi_j(r) \quad (5.32)$$

а уравнение (5.27) перейдет в (4.12). В этом случае известно, как построить обменно-корреляционный потенциал (см. п.4). Поэтому, если система находится в медленно меняющемся внешнем поле, а электронная

система релаксирует быстро, то обменно- корреляционный потенциал можно взять в виде (4.20).

5.3. Пример решения нестационарного уравнения Кона-Шэма

В качестве примера использования временного метода функционала плотности мы приведем результаты исследования возбуждений электронного газа в параболической квантовой точке [27].

Для моделирования потенциала конфаймента используем параболический потенциал

$$V_c(x, y) = \frac{m}{2}(\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2) \quad (5.33)$$

где частоты связаны известными соотношениями с поперечными размерами точки. Физика явлений зависит также от поведения экранирующего потенциала (выбирается модель желе), которая выбирается либо в виде квадрата, либо прямоугольника.

Будем изучать поляризацию и отклик электронного газа, локализованного в квантовой точке. Введем две плотности n_\uparrow и n_\downarrow и их комбинации: $n = n_\uparrow + n_\downarrow$ $m = n_\uparrow - n_\downarrow$. Поляризация для взаимодействующей системы есть следствие конечности числа частиц и размеров системы. Расчёт равновесной конфигурации рассчитывается по стационарной схеме, т.е. решением уравнений (4.12). На Рис. 5.1 приведена плотность

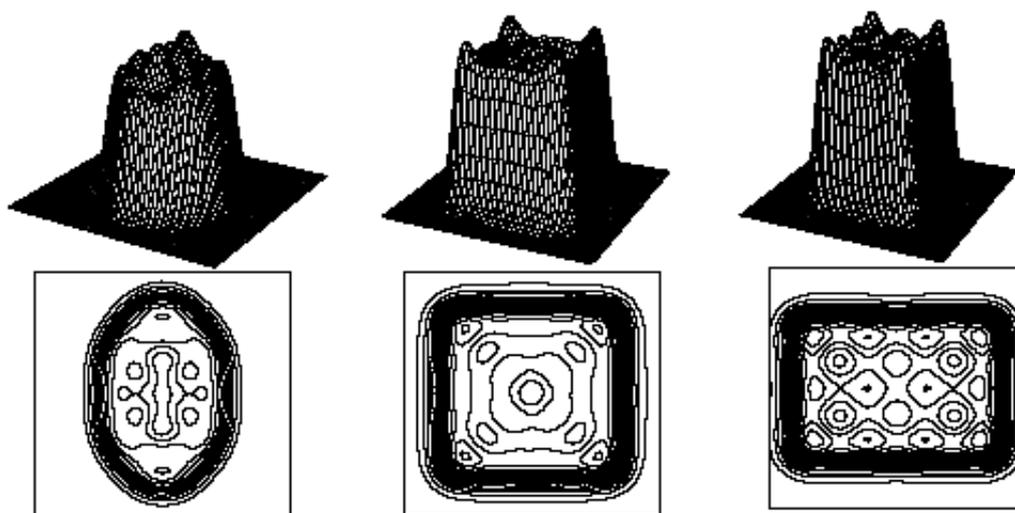


Рис. 5.1. В верхнем ряду приведено распределение электронной плотности, а в нижнем - линий уровня электронной плотности для точки для случая квантовой точки эллиптической, квадратной и прямоугольной формы (число электронов $N = 20$).

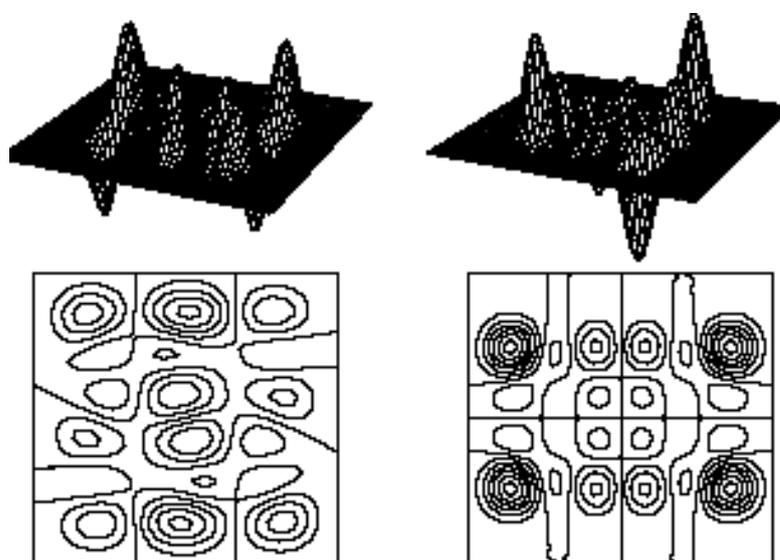


Рис. 5.2. В верхнем ряду приведено распределение спиновой плотности, а в нижнем - линий уровня спиновой плотности для случая квантовой точки квадратной и прямоугольной формы (число электронов $N = 20$).

Пусть теперь электронный газ возбуждается коротким лазерным импульсом. Полагая, что под действием короткого лазерного импульса

происходит сдвиг электронной плотности в импульсном пространстве, определяемое длительностью импульса и амплитудой лазерного поля, мы можем решить временное уравнение Кона-Шэма (5.27). Конкретно, для решения временного уравнения используется метод Кранка-Никольсона [28]. По известной волновой функции нетрудно вычислить компоненты дипольного момента и спектральной плотности $S(\omega)$ (см. Рис. 5.3).

В спектре возбуждений видны пики, соответствующие значениям уровней стационарного уравнения Кона-Шэма.

В заключение отметим, что число примеров использования формализма нестационарного функционала плотности постоянно растет. В частности, таким методом в последнее время решались задачи о поведении атомов, молекул, объемных полупроводниковых материалов и квантовых точек в сильных лазерных полях. Такой класс задач весьма актуален для развития лазерной диагностики конденсированных систем.

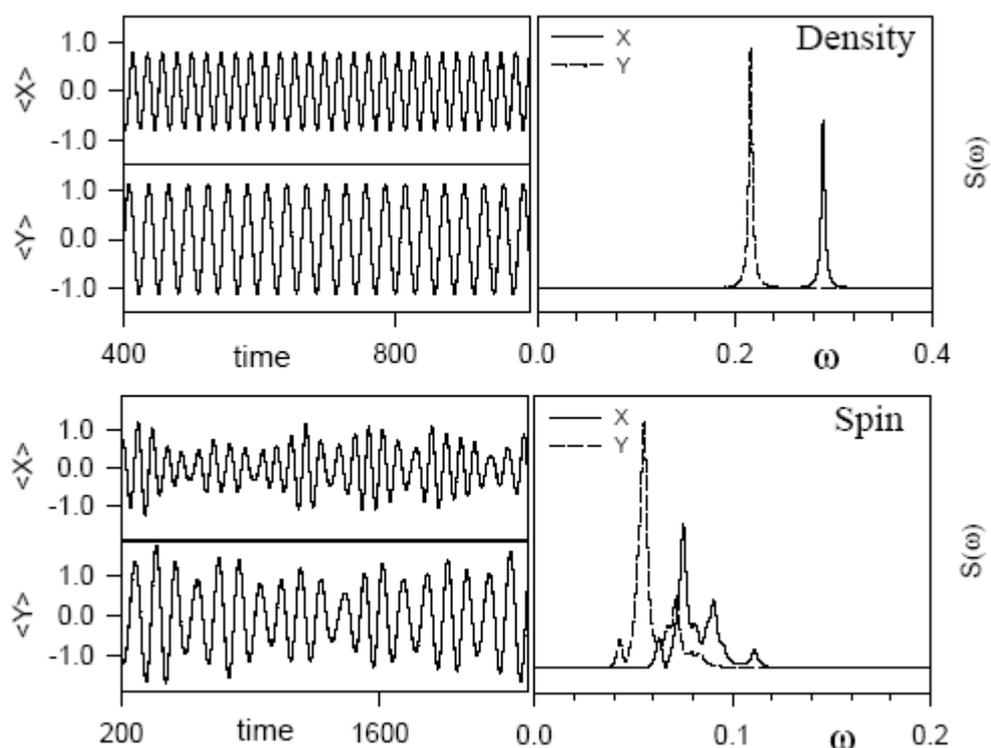


Рис. 5.3. Слева приведена зависимость компонент координат средней плотности и спиновой плотности, а справа – соответствующих спектральных плотностей.

6. Расчет спектров электронных возбуждений в нанокристаллах

В настоящее время разработана технология получения нанокристаллов кремния, радиус которых составляет несколько нанометров. Точки из чистого кремния, обычно создаются путем отжига в матрицах диоксида кремния; они могут быть упакованы в достаточно плотные квазипериодические массивы. Приблизительно отдельные нанокристаллы кремния можно рассматривать как сферические ямы радиуса R . В настоящее время предложена методика легирования нанокристаллов и оптическая накачка носителей в такие точки, поэтому влияние многоэлектронных

эффектов на заполнение электронных орбиталей вызывает определенный интерес.

В объемном кремнии электронные изоэнергетические поверхности представляют собой эллипсоиды, расположенные вблизи границы зоны Бриллюэна (вблизи X- точки). Будем рассматривать электронные состояния в квантовых точках в приближении эффективной массы, полагая, что закон дисперсии можно симметризовать, заменив тензор эффективной массы усредненным значением, определяемым выражением $m_{Si} = 3 \left(\frac{1}{m_l} + \frac{2}{m_t} \right)^{-1}$, где m_l и m_t - соответственно продольная и поперечная массы. Это выражение дает приближенно $m_{Si} = 0.27m_e$. Электронные свойства диоксида кремния таковы: закон дисперсии электронов также можно считать изотропным, а эффективная масса определяется выражением: $m_{SiO_2} = 0.5m_e$. Работа выхода электрона из ямы в диоксид (потенциальный барьер ямы) равна $V_{Si-SiO_2} = 3.1 eV$. Приведенных параметров достаточно, чтобы можно было определить одноэлектронные уровни. Эти уровни зависят от двух квантовых чисел: орбитального квантового числа l и размерного числа n . Без учета взаимодействия распределение электронов по уровням определяется функцией Ферми.

Будем интересоваться электронными возбуждениями в квантовой точке в переменном поле. Для определенности рассмотрим воздействие сильного лазерного поля с электронной подсистемой, которая заполняет орбитали в кремниевой квантовой точке. Расчет отклика проведем в рамках нестационарной теории функционала плотности [17,19]. Отправной точкой теории функционала плотности является уравнение Шредингера для многоэлектронной функции $\psi(t)$ в присутствии нестационарного поля.

Гамильтониан системы $H=T+V_{\text{ext}}+W_{ee}$ представляет собой сумму кинетической энергии электронов, потенциала взаимодействия электронов с ядрами решетки и внешними полями, а также энергии электрон-электронного взаимодействия. Одноэлектронный гамильтониан в квантовой точке берется в приближении эффективной массы [3]. С учетом сказанного, гамильтониан многоэлектронной системы записывается в виде:

$$\hat{H}(t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} v(\vec{r}_i, t) + \hat{W}_{ee} \quad (6.1)$$

где m_e^* - эффективная масса электронов, которая для конкретных материалов известна из экспериментальных работ. Далее выбрана атомная система единиц: $e=\hbar=m_0=1$, где m_0 - масса свободного электрона. В выражении (1) фигурирует внешний потенциал $v(\vec{r}, t)$, который согласно теореме Рунге-Гросса однозначно связан с электронной плотностью $n(\vec{r}, t)$ для многоэлектронной системы, эволюционирующей из начального состояния $\psi(t=0)$. Следовательно, если известна лишь электронная плотность системы, эволюционирующей из заданного начального состояния $\psi(t=0)$, то она однозначно определяет внешний потенциал, который ее создает. В свою очередь, внешний потенциал полностью определяет гамильтониан системы. Следовательно, решение нестационарного уравнение Шредингера позволит получить наблюдаемые характеристики системы. Для этого выбирается система невзаимодействующих электронов, называемая KS системой, определенная таким образом, что точно воспроизводит электронную плотность истинной взаимодействующей системы. Тогда свойства истинной системы могут быть выражены через электронную плотность невзаимодействующей системы. Поскольку однозначное соответствие между зависящей от времени электронной плотностью и внешним потенциалом

установлено для любого \hat{W}_{ee} , то оно справедливо и для $\hat{W}_{ee} \equiv 0$, то есть, для так называемой KS системы. Следовательно, внешний потенциал $v_{KS}(\vec{r}, t) \equiv v_{KS}[n; \Phi_0](\vec{r}, t)$ невзаимодействующей системы, воспроизводящий электронную плотность $n(\vec{r}, t)$, эволюционирующую из состояния Φ_0 , однозначно определен. KS состояние Φ_0 невзаимодействующих электронов выбирается в виде детерминанта одночастичных орбиталей $\varphi_j(\vec{r}, 0)$. При этом KS состояние должно соответствовать заданной начальной электронной плотности, воспроизводить ее саму и ее первую производную по времени. Электронная плотность взаимодействующей системы может быть определена как

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r}, t)|^2 \quad (6.2)$$

где $\varphi_j(\vec{r}, t)$ являются решениями уравнения Шредингера с потенциалом $v_{KS}(\vec{r}, t)$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2m_e^*} + v_{KS}[n; \Phi_0](\vec{r}, t) \right] \varphi_j(\vec{r}, t) \quad (6.3)$$

$$v_{KS}[n; \Phi_0](\vec{r}, t) = v[n; \psi_0](\vec{r}, t) + \int d^3\vec{r}' \frac{e^2 n(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{XC}[n; \psi_0, \Phi_0](\vec{r}, t) \quad (6.4)$$

Здесь $v(\vec{r}, t)$ - потенциал внешнего поля, второе слагаемое представляет собой потенциал Хартри $v_H(\vec{r}, t)$, третье слагаемое – обменно-корреляционный потенциал. Функциональная зависимость $v(\vec{r}, t)$ определяется тем фактом, что внешний потенциал $v(\vec{r}, t)$ является заданной функцией (складывается из потенциала, связанного с барьером на границе

нанокристалла со средой, в которой он находится, и потенциальной энергии во внешнем электромагнитном поле волны). Для аппроксимации $\nu_{xc}(\vec{r}, t)$ используется адиабатическое приближение локальной плотности [9], которое хорошо зарекомендовало себя при расчетах спектров многоэлектронных систем. В этом случае $\nu_{xc}(\vec{r}, t)$ зависит лишь от значения электронной плотности в данной точке в данный момент времени.

Таким образом, задача сводится к решению N_p нестационарных уравнений Шредингера (6.3) с потенциалом $\nu_{KS}(\vec{r}, t)$ для орбиталей $\varphi_j(\vec{r}, t)$.

6.1 Численный метод решения динамических уравнений Кона-Шэма

Для демонстрации общей методики исследуем динамику электронных состояний в сферической потенциальной яме с бесконечными стенками. Данная модельная система должна отражать свойства сферической квантовой точки с достаточно большим потенциальным барьером (это оправдано тем, что в реальных системах барьер составляет несколько электрон-вольт).

Согласно схеме решения нестационарных задач в методе функционала плотности необходимо найти точное основное состояние многоэлектронной системы с учетом электрон-электронного взаимодействия до включения возмущающего потенциала, зависящего от времени. Иными словами, используя самосогласованные уравнения Кона-Шэма необходимо решить стационарную задачу и найти уровни энергии в яме и соответствующие им орбитали. Основному состоянию будет соответствовать ситуация, когда заполнены нижние уровни энергии (по количеству электронов). К решению данной проблемы можно подойти и с другой стороны. Так как

энергетические уровни и соответствующие им орбитали в сферической яме без учета электрон-электронного взаимодействия известны, то можно расположить электроны на нижних уровнях и, медленно включая возмущение в виде потенциалов Хартри и обменно-корреляционного потенциала, решать самосогласованные уравнения Кона-Шэма для нестационарной задачи. При этом система адиабатически выйдет на стационарные уровни энергии многоэлектронной системы в сферической яме. Если включение потенциалов достаточно медленное, то возбуждение электронной системы на высоколежащие уровни не происходит и электроны остаются на нижних уровнях, что и соответствует основному состоянию.

Конкретно, расчетный алгоритм сводится к следующему. На первом шаге происходит расчет электронной плотности согласно выражению (6.2). Далее решением уравнения Пуассона определяется потенциал Хартри для локальной плотности $n(\vec{r}, t)$:

$$\Delta v_H(\vec{r}, t) = -4\pi(n(\vec{r}, t) - n_+(\vec{r})) \quad (6.5)$$

Здесь $n_+(\vec{r})$ – плотность положительных зарядов. Появление $n_+(\vec{r})$ в уравнении Пуассона вытекает из требования электронейтральности нанокристалла. Соответственно интегралы по объему от $n_+(\vec{r})$ и $n(\vec{r}, t)$ должны быть равны. Плотность $n_+(\vec{r})$ выбирается в виде равномерно размазанного по всему объему нанокристалла положительно заряженного желе. После этого определяется обменно-корреляционный потенциал по аппроксимирующей формуле [9]:

$$v_{xc}(\vec{r}, t) = -\frac{1,222}{r_s(n)} - 0,066 \ln\left(1 + \frac{11,4}{r_s(n)}\right), \quad r_s(n) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n(\vec{r}, t)}} \quad (6.6)$$

Далее решаются нестационарные уравнения Шредингера для N_p орбиталей (для KS системы) на одном шаге по времени. В результате находятся орбитали KS системы на новом шаге по времени, по которым рассчитывается электронная плотность на новом шаге по времени и происходит переход к расчету $n(\vec{r}, t)$ на следующем шаге по времени.

Основные вычислительные ресурсы тратятся на решение уравнения Пуассона и N_p нестационарных уравнений Шредингера. Поэтому для ускорения расчетов необходимо выбрать наиболее эффективные параллельные алгоритмы для решения этих задач.

К числу наиболее быстрых последовательных методов решения уравнения Пуассона относятся итерационные методы (в частности метод сопряженных градиентов). Уравнение Пуассона, записанное в конечных разностях, представляет собой систему линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) с N неизвестными значениями потенциала Хартри в узлах сетки. Итерационные методы основаны на последовательном приближении к истинному решению СЛАУ из начального приближенного. Применительно к задаче решения уравнения Пуассона не требуется хранить матрицу системы, поскольку необходим лишь результат действия этой матрицы на вектор. Результатом является вектор, каждая из компонент которого выражается всего лишь через семь (для семиточечной аппроксимации лапласиана) элементов вектора, на который действовала матрица, а не через все N . Таким образом, сложность метода $O(N \cdot N_i)$, где N_i – число итераций необходимых для решения задачи, не превосходит число N . При хорошем начальном приближении число N_i резко уменьшается. Применительно к методу Кона-Шэма стоит отметить, что электронная плотность, полученная на новом шаге по времени, не сильно отличается от полученной на предыдущем, поэтому в

качестве приближенного решения уравнения Пуассона удобно брать решение $v_H(\vec{r}, t)$, полученное на предыдущем шаге по времени. В этом случае число итераций N_i должно быть невелико и метод является одним из самых экономичных.

К числу наиболее быстрых последовательных методов решения нестационарного уравнения Шредингера стоит отнести метод Рунге-Кутты. Метод Рунге-Кутты требует $O(N)$ действий. Недостатком метода является то, что он явно не сохраняет норму волновой функции. Однако, метод Рунге-Кутты допускает блочное разбиение пространства. При этом вычисление волновой функции на новом шаге по времени в каждом блоке происходит независимо от остальных. После чего требуется лишь пересылка значений волновой функции в граничных узлах для систем с распределенной памятью и всего лишь расширение блоков на граничные узлы для системы с общей памятью. Таким образом, на основе метода Рунге-Кутты может быть построен эффективный параллельный алгоритм решения нестационарного уравнения Шредингера.

Для решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма мы будем использовать итерационный метод сопряженных градиентов и метод Рунге-Кутты, поскольку они допускают блочное разбиение пространства, и, следовательно, будут хорошо сочетаться в параллельной реализации метода Кона-Шэма для расчета многоэлектронных задач.

6.2. Результаты расчетов

На вкладке рис.6.1 (б) приведено распределение электронной плотности в сферической квантовой точке. При расчете предполагалось, что в квантовой точке возбуждены три электрона, волновые функции которых в начальный момент времени соответствовали низшим собственным

состояниям частицы в сферической яме радиуса a ($a=36.7a_0$, a_0 – радиус Бора). Время включения τ потенциалов Хартри и обменно-корреляционного значительно больше всех обратных частот, существующих в нашей системе (характерные частоты оценивались по известным частотам переходов между уровнями сферической ямы). Поэтому можно считать, что включение потенциалов адиабатически медленное.

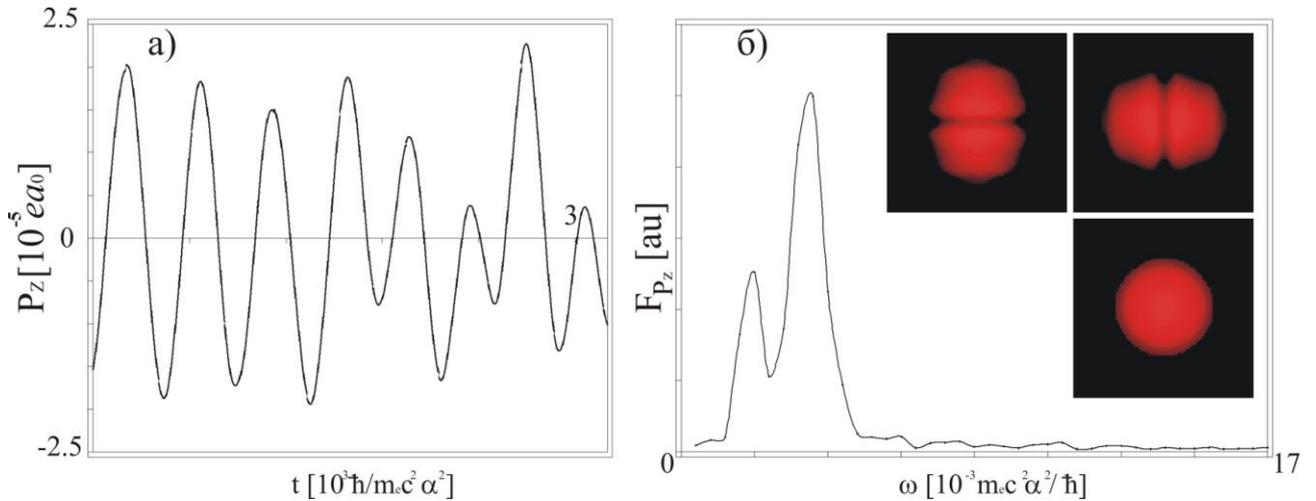


Рис. 6.1. а) колебания дипольного момента P_z многоэлектронной системы; б) спектр многоэлектронной системы, на вкладке - распределение электронной плотности в сферическом нанокристалле (в трех взаимно перпендикулярных плоскостях) α – постоянная тонкой структуры.

Для определения спектра возбуждений электронов в квантовой точке достаточно подействовать на систему коротким импульсом электромагнитным импульсом $\vec{E}(t)$, что приведет к возмущению электронной подсистемы:

$$V(\vec{r}, t) = -e\vec{r} \cdot \frac{d\vec{E}}{dt} \delta(t) \quad (6.7)$$

Воздействие на систему короткого электромагнитного импульса эквивалентно сообщению частицам импульса $\vec{q} = \frac{e d\vec{E}}{\hbar dt}$. В свою очередь, это

приводит к возмущению фазы волновой функции на фактор $-\vec{q}\vec{r}$ ($\psi \rightarrow \psi \exp(-i\vec{q}\vec{r})$). Приложенное возмущение вызовет колебание электронной плотности и колебание дипольного момента. При этом пики спектральной функции дипольного момента будут соответствовать энергетическим уровням взаимодействующей электронной системы (рис.6.1 (б)).

6.2.1 Постановка задачи численного моделирования методом Кона-Шэма

Ставится задача определения электронной структуры полупроводниковых и металлических наночастиц, помещенных в диэлектрическое окружение, путем решения уравнений Кона-Шэма для многоэлектронной системы.

Решается временное уравнение Кона-Шэма в трехмерном пространстве для случая одной частицы.

Входными параметрами для данной задачи являются:

- размеры пространственной области моделирования;
- величина временного шага моделирования и количество шагов;
- волновая функция в начальный момент времени.

В результате необходимо получить динамику изменения волновой функции за время моделирования.

6.2.2 Существующие решения

Существуют различные подходы к решению нестационарного уравнения Шредингера. В первом подходе осуществляется аппроксимация уравнения по неявной схеме Кранка-Николсона. При таком подходе на каждом шаге по времени задача сводится к решению системы линейных алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей. Наиболее эффективным (с точки

зрения вычислительной сложности) методом решения таких систем является метод прогонки. Однако основным недостатком этого метода состоит в том, что он является плохо распараллеливаемым уже при числе процессоров большем двух. В другом источнике предлагается использовать блочный метод прогонки для решения временного уравнения Шредингера, позволяющий дискретную область определения волновой функции разбивать на блоки, в которых решаются независимые вспомогательные задачи (строятся фундаментальные решения уравнения) с определенными граничными условиями, определяющими волновую функцию в узлах крупномасштабной сетки на независимых процессорах. Предлагаемая редукция с одной стороны позволяет осуществлять параллельные вычисления на одном шаге по времени, что ведет к ускорению вычислений, но с другой стороны в связи с тем, что доля последовательных вычислений на одном шаге по времени остается значительной, не позволяет добиться достаточного уровня масштабируемости на системах с распределенной памятью.

Другой подход основан на применении явной схемы аппроксимации уравнения. При этом значения волновой функции в узлах сетки в следующий момент времени напрямую вычисляются через значения волновой функции в текущий момент, для чего используются, например, явные методы Рунге-Кутты. Этот подход обладает значительно большим потенциалом для распараллеливания, однако вопрос об устойчивости данной схемы в общем случае остается открытым.

Применяются и другие методы аппроксимации уравнения, основанные на использовании полиномов Чебышева или применении быстрого преобразования Фурье. Данные подходы имеют большую вычислительную

сложность по сравнению с рассмотренными ранее, а потому менее подходят для компьютерного моделирования

6.2.3 Модель и метод решения

В качестве модели для расчетов влияния многоэлектронных эффектов на оптические свойства наноструктур на данном этапе рассматривается кремниевая наночастица (с размерами от 2 до 6 нм), помещенная в широкозонную диэлектрическую матрицу SiO_2 . Поскольку работа выхода в диэлектрик велика, для частиц в квантовой точке создается высокий энергетический барьер (потенциал конфинмента), в вероятность нахождения электрона вне ямы является пренебрежимо малой. Невзаимодействующие электроны описываются в приближении эффективной массы, а взаимодействие учитывается по динамическому методу Кона-Шема. Конечной целью является расчет оптических свойств, которые определяются соответствующими матричными элементами, взятыми на волновых функциях электронов.

Для решения задачи можно предложить два метода: блочный метод прогонки для решения временного уравнения Кона-Шема и блочный метод Рунге-Кутты. Основная идея предложенных методов состоит в том, что дискретная область определения волновой функции разбивается на блоки, в которых решаются вспомогательные задачи с определенными граничными условиями, позволяющие рассчитать волновую функцию в узлах крупномасштабной сетке на независимых процессорах. Дальнейший расчет волновой функции ведется на крупномасштабной сетке. Предлагаемая редукция позволяет осуществлять параллельные вычисления на одном шаге по времени, что ведет к ускорению вычислений. Развитые методы

адаптированы для реализации на многопроцессорных комплексах с использованием технологии CUDA.

Решение нестационарного уравнения Шредингера можно выполнить двумя методами:

1. Неявная схема аппроксимации Кранка-Николсона, при использовании которой на каждом шаге по времени задача сводится к решению системы линейных уравнений с трехдиагональной матрицей. Основным преимуществом данного подхода является устойчивость решения исходной задачи, а недостатком – плохая масштабируемость на системах с распределенной памятью. Однако следует помнить, что мы решаем уравнение Шредингера для одной частицы. И в более общем случае многих частиц проблему масштабируемости можно обойти за счет параллельной схемы, при которой каждая частица моделируется на отдельном узле кластера.

2. Явная схема аппроксимации, при которой значения волновой функции на каждом следующем шаге явно зависят от предыдущего. В отличие от неявной схемы аппроксимации, такой подход является хорошо распараллеливаемым и позволяет получить приемлемую масштабируемость. Однако вопрос об устойчивости полученного таким способом решения остается открытым.

Следует отметить, что обе рассмотренных схемы имеют меньшую трудоемкость в сравнении с подходами, использующими полиномы Чебышева и быстрое преобразование Фурье.

6.2.4 Неявная схема. Блочный алгоритм прогонки

Как было указано выше, использование неявной схемы обуславливает необходимость решения трехдиагональных систем алгебраических

уравнений. Наиболее эффективным точным методом решения таких систем является метод прогонки, трудоемкость этого метода равна $O(N)$, где N – количество уравнений системы. Однако параллельные реализации данного метода не дают существенного прироста производительности при использовании более двух процессоров.

Для того чтобы обойти данное ограничение, можно реализовать блочный алгоритм вычисления волновой функции для одномерного пространства. Для этого пространственная сетка разбивается на блоки, граничные узлы блоков представляют собой крупномасштабную сетку. Затем на каждом шаге по времени:

1. для каждого блока решаются три системы линейных уравнений с трехдиагональной матрицей. Этот шаг выполняется параллельно для каждого блока;

2. для узлов на крупномасштабной сетке записывается и решается одна общая система уравнений с трехдиагональной матрицей; в результате получаем значения волновой функции в крупных узлах сетки;

3. вычисляются значения волновой функции во всех остальных узлах сетки.

Следует обратить внимание на то, что шаги 1 и 3 данного алгоритма могут быть эффективно распараллелены.

Описанный выше алгоритм был реализован в следующих версиях:

- последовательная CPU версия;
- параллельная GPU версия.

Последовательная CPU версия представляет собой непосредственную реализацию описанного выше алгоритма, причем все системы уравнений (на шаге 1 и 2) решаются методом прогонки.

Реализация параллельной GPU версии осуществлялась в несколько этапов:

1. Прямой перенос CPU кода на графический процессор и параллельная реализация шагов 1 и 3. Все системы линейных уравнений решались методом прогонки;

2. Оптимизация шага 2, в рамках которого решается одна общая система уравнений. Данный шаг является узким местом описанного выше алгоритма, так как не может быть выполнен параллельно при использовании метода прогонки. Поэтому было решено использовать другой точный метод решения трехдиагональных СЛАУ – метод циклической редукции. Последовательный алгоритм редукции имеет трудоемкость $O(N)$, где N – количество уравнений системы, но реальное число выполняемых операций здесь больше, чем в методе прогонки. Однако алгоритм редукции имеет и параллельную версию с лучшей масштабируемостью, нежели алгоритм прогонки. Таким образом, на этом этапе алгоритм прогонки на шаге 2 был заменен параллельным алгоритмом циклической редукции;

3. Использование архитектурных особенностей GPU для ускорения расчетов.

6.2.5 Метод Рунге-Кутта

Вторым рассматриваемым подходом решения поставленной задачи является использование явной схемы аппроксимации. Рассмотрим пример, в котором для вычисления значений волновой функции на каждом шаге по времени использован явный метод Рунге-Кутта 4-го порядка.

Для решения обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка с начальными условиями в форме Коши метод Рунге-Кутта можно описать следующим образом:

- пусть решается ОДУ вида

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0$$

- тогда значение искомой функции в момент времени $(n+1)$ вычисляется по итерационной формуле

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)$$

- вычисление коэффициентов k_i происходит в 4 стадии

$$k_1 = h * f(x_n, y_n)$$

$$k_2 = h * f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{1}{2} * k_1\right)$$

$$k_3 = h * f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{1}{2} * k_2\right)$$

$$k_4 = h * f(x_n + h, y_n + k_3)$$

- здесь h – шаг пространственной сетки.

Основное достоинство данного алгоритма состоит в том, что вычисление значений волновой функции в каждом узле сетки может выполняться независимо, а значит и параллельно.

При реализации алгоритма рекомендуется использовать два массива для хранения значений волновой функции: на текущем и следующем шагах по времени. И следует отметить, что для вычисления коэффициентов k_i в каждом узле сетки необходимы значения волновой функции в соседних узлах. Для одномерного случая каждый внутренний узел имеет 2 соседа, а для трехмерного – 6 соседей.

6.2.6 Схема распараллеливания метода Рунге-Кутта для систем с распределенной памятью

Для реализации метода Рунге-Кутта на системах с распределенной памятью декомпозиция задачи выполняется следующим образом:

- область моделирования представляет собой параллелепипед в трехмерном пространстве, который покрывается сеткой. При этом декомпозиция может проводиться в одном, двух или трех направлениях. В следующих рассуждениях и примерах для декомпозиции выбираются два направления, и рассматривается разбиение прямоугольника в двумерном пространстве координат x и y ;

- этот прямоугольник разбивается на блоки как по оси x , так и по оси y ;

- каждый блок со всеми содержащимися в нем узлами сетки хранится и обрабатывается на соответствующем процессоре;

- так как метод Рунге-Кутты для обьсчета узла использует значения в соседних точках, имеет смысл дополнительно хранить в блоке некоторое количество соседних узлов. Причем чем больше соседей хранится, тем реже возникает необходимость в обмене данными с другими процессами (с учетом того, что на каждом шаге по времени гарантируется корректность значений только в тех узлах сетки, которые лежат внутри блока);

- один раз в несколько шагов по времени обеспечивается обмен граничными узлами с соседними процессорами. Каждый процессор отдает и принимает четыре массива данных: соседние частицы на верхней, нижней, левой и правой границах блока. Обмен границами по направлениям осуществляется последовательно, а внутри направления – параллельно. Например, на Рис.6.2.а процессор 4 передает данные процессору 5 в то же самое время, когда процессор 5 передает данные процессору 6, и т.д.

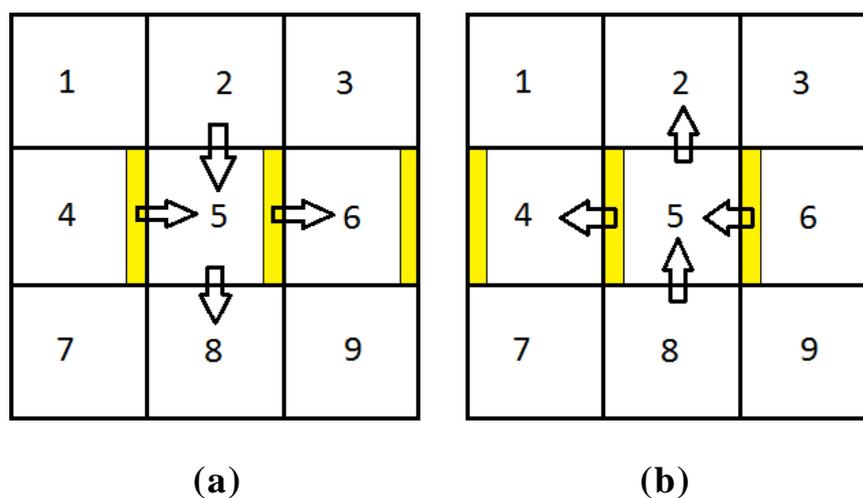


Рис. 6.2 Схема пересылок соседних узлов сетки между процессорами, ответственными за разные блоки

6.2.7 Экспериментальные реализации метода Рунге-Кутты

Была выполнена реализация двух трех версий алгоритма:

- последовательная CPU версия;
- параллельная CPU версия для систем с общей памятью;
- параллельная GPU версия.

Последовательная версия на CPU представляет собой непосредственную реализацию алгоритма, описанного выше.

Для реализации параллельной CPU версии для систем с общей памятью использована возможность независимого расчета в каждой точке сетки в рамках одного шага по времени. Данная версия была разработана с применением технологии OpenMP.

Реализация параллельной GPU версии осуществлялась в несколько этапов:

1. Прямой перенос CPU кода на графический процессор с учетом возможности параллельного вычисления значений волновой функции в каждом узле сетки;

2. Использование архитектурных особенностей GPU для ускорения расчетов.

Пусть необходимо провести вычисления на сетке $N*N*N$ в трехмерном пространстве, и выполнить M шагов по времени. Трудоемкость описанного выше алгоритма в рамках одного временного шага будет равна $O(N^3)$, а трудоемкость алгоритма в целом $O(M*N^3)$. На каждом шаге по времени для каждой точки необходимо выполнить порядка 10^3 операций.

Предполагалось решать задачу при размере сетки $1000*1000*1000$ и количестве шагов по времени 1000. Таким образом, уже для моделирования одной частицы возникает необходимость выполнить порядка 10^{15} операций, в случае многих частиц эта величина существенно возрастает. Это позволяет говорить о применимости экзафлопных вычислений в данной задаче.

6.2.7.1 Проверка корректности

Для проверки корректности реализованных алгоритмов используется задача моделирования свободного движения волнового пакета.

В одномерном случае задача выглядит следующим образом:

- пусть решается уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

• и пусть волновая функция в начальный момент времени задается уравнением

$$\psi(x, t = 0) = A * \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2} + ik_0 x\right)$$

- тогда это уравнение будет иметь аналитическое решение

$$\psi(x, t) = \frac{|A^2|}{\left(1 + \left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{\left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2}{a^2 \left(1 + \left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2\right)}\right)$$

Для сравнения численных и аналитических результатов используется модуль волновой функции.

В случае трехмерного пространства используется соответствующее обобщение описанной выше задачи.

6.2.7.2 Результаты вычислительных экспериментов

Тестовые запуски проводились на следующем аппаратно-программном обеспечении:

- 2 CPU Intel Xeon L5630 2.13 ГГц, 4 ядра
- 24 ГБ оперативной памяти
- NVidia Tesla M2050
- Операционная система Microsoft Windows Server HPC Edition SP2
- Компилятор Intel C++ Compiler XE 12.1

На Рис.6.3 представлены временные результаты работы алгоритма решения нестационарного уравнения Шредингера, основанного на применении блочного метода прогонки. Уравнение решалось в одномерном пространстве. Сравнивается время работы последовательной CPU версии и параллельной GPU версии. На Рис.6.4 приведен график ускорения алгоритма на GPU относительно CPU.

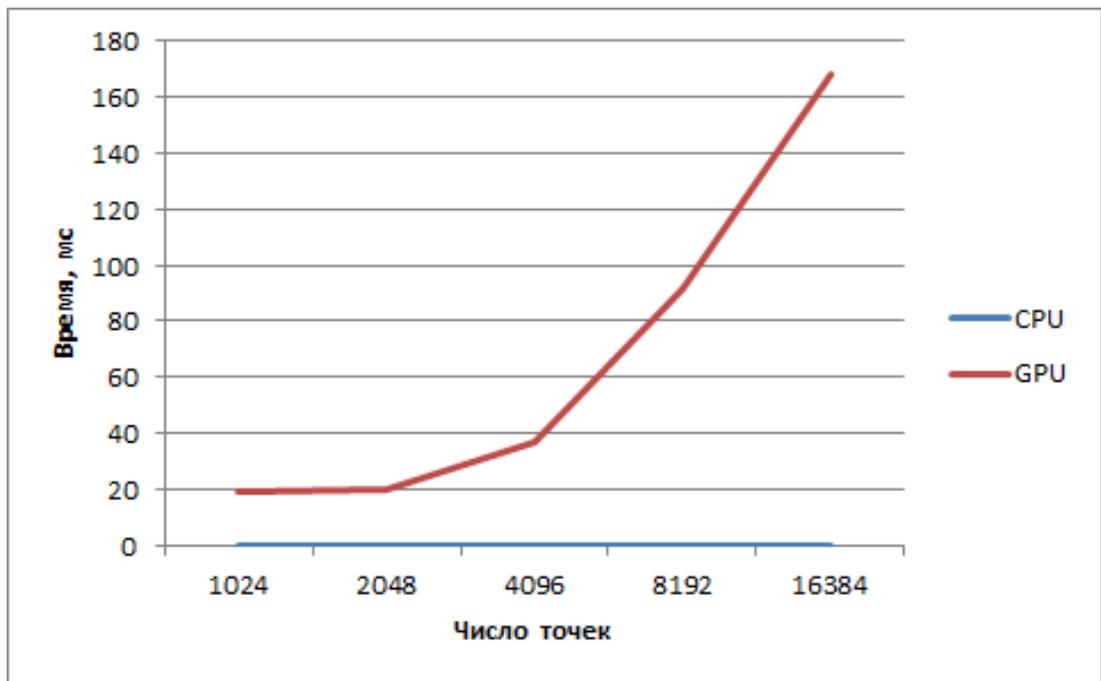


Рис. 6.3 Время решения уравнения Шредингера блочным методом прогонки в зависимости от числа точек пространственной сетки

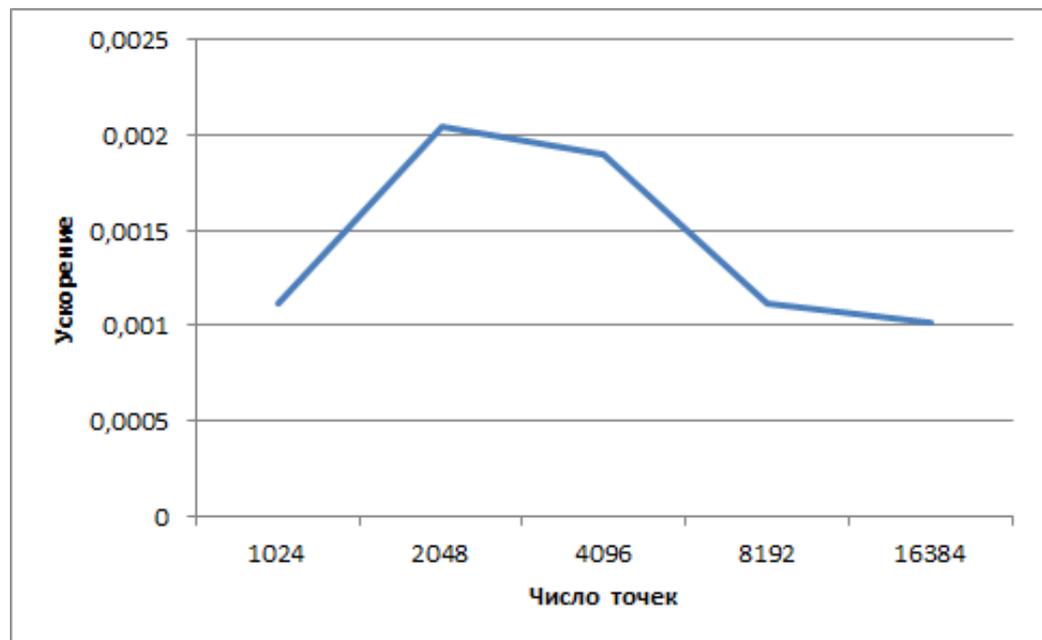


Рис. 6.4 Ускорение GPU реализации решения уравнения Шредингера блочным методом прогонки относительно CPU реализации в зависимости от числа точек пространственной сетки

Как показывают результаты экспериментов, реализация блочного алгоритма прогонки на GPU приводит к существенному увеличению времени

работы алгоритма, откуда можно сделать вывод о том, что данный метод не предназначен для реализации на графических процессорах. При переходе от одномерного к трехмерному уравнению Шредингера дополнительного выигрыша от использования GPU также не ожидается.

Время работы и ускорение параллельной CPU версии алгоритма решения уравнения Шредингера методом Рунге-Кутты в трехмерном пространстве в зависимости от количества используемых вычислительных потоков показано на Рис.6.5 и Рис.6.6 соответственно. Рассматривается сетка $200 \times 200 \times 200$ узлов.

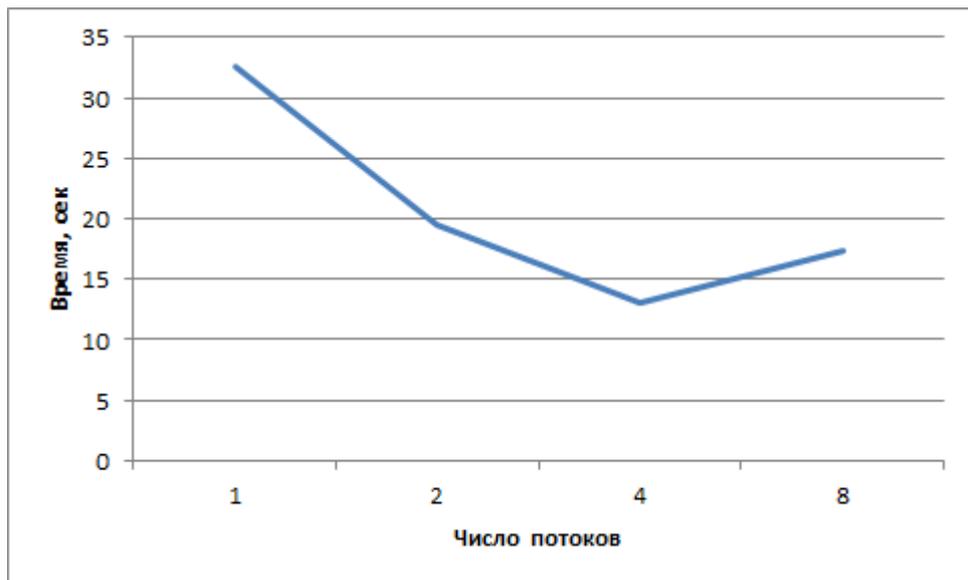


Рис. 6.5 Время решения уравнения Шредингера методом Рунге-Кутты параллельно на многоядерном CPU

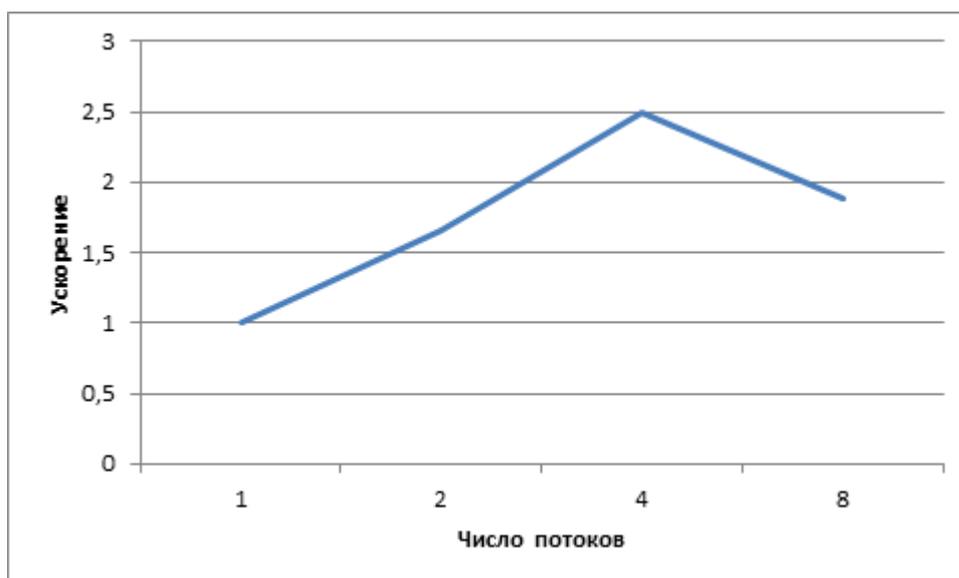


Рис. 6.6 Ускорение параллельного алгоритма решения уравнения Шредингера методом Рунге-Кутты на многоядерном CPU относительно последовательной версии

Эксперименты показывают, что использование вычислительных возможностей многоядерных процессоров в данной задаче может дать некоторое ускорение, однако масштабируемость не идеальна, а при более чем четырех потоках эффективность начинает падать. Это объясняется тем, что на каждом шаге по времени необходимо несколько раз выполнять синхронизацию всех потоков, и затраты на эту синхронизацию перекрывают возможное ускорение.

На Рис.6.7 сравнивается время работы параллельной CPU версии (в 4 потока) и параллельной GPU версии. На Рис.6.8 представлен график ускорения GPU версии относительно CPU версии.

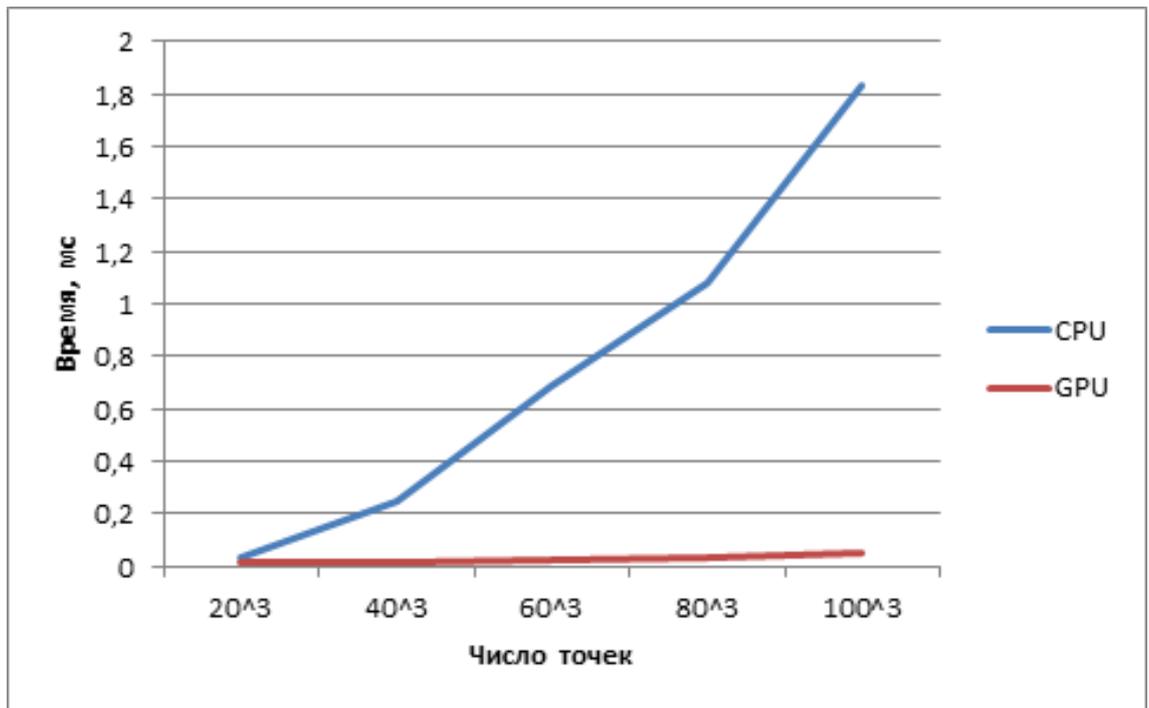


Рис. 6.7 Время решения уравнения Шредингера методом Рунге-Кутта в зависимости от числа точек пространственной сетки

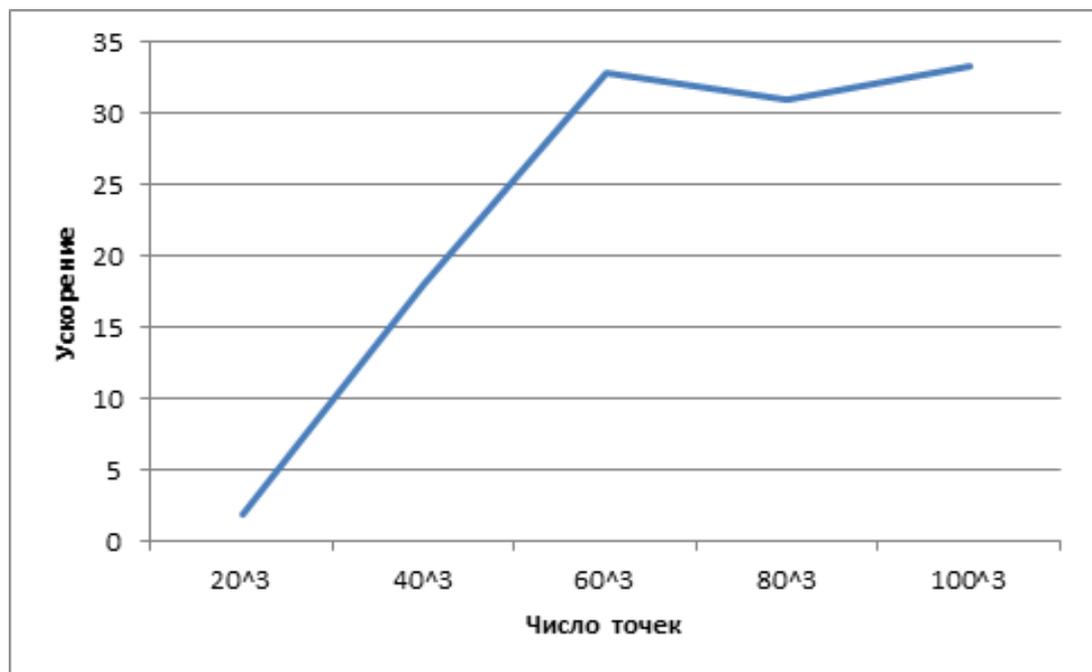


Рис. 6.8 Ускорение GPU реализации решения уравнения Шредингера методом Рунге-Кутта относительно CPU реализации в зависимости от числа точек пространственной сетки

Из графиков видно, что GPU версия метода Рунге-Кутты работает в 30 раз быстрее его параллельной реализации на CPU. Такое ускорение позволяет говорить об эффективности использования графических процессоров в данной задаче.

Следует отметить, что метод Рунге-Кутты для данной задачи является предпочтительнее метода блочной прогонки, так как он является более производительным и позволяет полнее использовать возможности современных графических процессоров, а значит, дает возможность достигнуть экзафлопного уровня вычислений.

6.2.8 Численное моделирования методом Кона-Шэма для случая нескольких частиц

Реализация метода Кона-Шэма для случая нескольких частиц предполагает следующую схему работы: на каждом шаге по времени необходимо решить уравнение Шредингера для каждой частицы, а затем выполнить пересчет потенциалов для всех частиц путем решения одного общего уравнения Пуассона.

К числу наиболее быстрых последовательных методов решения уравнения Пуассона относятся итерационные методы (в частности метод сопряженных градиентов) и метод Фурье (с использованием быстрого преобразования Фурье). Метод Фурье заключается в применении к уравнению Пуассона трехмерного дискретного преобразования Фурье, после чего последнее сводится к алгебраическому уравнению для Фурье-компонент потенциала Хартри $v_H(\vec{k}, t)$ и электронной плотности $n(\vec{k}, t)$, которое может быть легко разрешено:

$$v_H(k_x, k_y, k_z, t) = \frac{-2\pi h^2 n(k_x, k_y, k_z, t)}{\left(\cos\left(\frac{2\pi k_x}{N_x}\right) + \cos\left(\frac{2\pi k_y}{N_y}\right) + \cos\left(\frac{2\pi k_z}{N_z}\right) - 3 \right)} \quad (6.8)$$

где N_x, N_y, N_z – число точек сетки по каждому из измерений, h – шаг сетки. Обратным преобразованием Фурье находится потенциал $v_H(\vec{r}, t)$. Стоит отметить, что сложность данного метода $O(N \log_2 N)$, в то время как вычисление потенциала Хартри прямым интегрированием потребовало бы $O(N^3)$ действий (N – число узлов сетки). Уравнение Пуассона, записанное в конечных разностях, представляет собой систему линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) с N неизвестными значениями потенциала Хартри в узлах сетки. Итерационные методы основаны на последовательном приближении к истинному решению СЛАУ из начального приближенного. В матричной форме СЛАУ имеет вид:

$$A\vec{v} = \vec{b} \quad (6.9)$$

Для данного матричного уравнения может быть построен функционал

$$\psi(\vec{v}) = \frac{1}{2}(A\vec{v})\vec{v} - \vec{b}\vec{v} \quad (6.10)$$

для которого уравнение (6.9) выражает условие минимума. Таким образом метод заключается в минимизации функционала (6.10) путем последовательных итераций. При этом сначала задается приближенное решение СЛАУ $\vec{v}^{(0)}$, затем вычисляются вектора $\vec{g}^{(0)} = A\vec{v}^{(0)} - \vec{b}$ и $\vec{s}^{(0)} = \vec{g}^{(0)}$. На каждой n -ой итерации происходит последовательное вычисление значений величин:

коэффициента α_n :

$$\alpha_n = \frac{\bar{g}^{(n)} \bar{g}^{(n)}}{\bar{s}^{(n)} \cdot A\bar{s}^{(n)}},$$

нового значения \bar{v} :

$$\bar{v}^{(n+1)} = \bar{v}^{(n)} + \alpha_n \bar{s}^{(n)},$$

нового значения \bar{g} :

$$\bar{g}^{(n+1)} = \bar{g}^{(n)} - \alpha_n A\bar{s}^{(n)},$$

коэффициента β_n :

$$\beta_n = \frac{\bar{g}^{(n+1)} \bar{g}^{(n+1)}}{\bar{g}^{(n)} \bar{g}^{(n)}}$$

нового значения $\bar{s}^{(n)}$:

$$\bar{s}^{(n+1)} = \bar{g}^{(n+1)} + \beta_n \bar{s}^{(n)}.$$

После этого происходит вычисление функционала (6.10) и сравнение вычисленного значения со значением, полученным на предыдущей итерации. Если эти значения расходятся на величину меньшую заранее заданной погрешности, то $\bar{v}^{(n+1)}$ принимается в качестве решения (6.9).

Применительно к задаче решения уравнения Пуассона не требуется хранить матрицу системы, поскольку необходим лишь результат действия этой матрицы на вектор. Результатом является вектор, каждая из компонент которого выражается всего лишь через семь (для семиточечной аппроксимации лапласиана) элементов вектора, на который действовала матрица, а не через все N . Таким образом, сложность метода $O(N \cdot N_i)$, где N_i – число итераций необходимых для решения задачи, не превосходит число N . При хорошем начальном приближении число N_i резко уменьшается. Применительно к методу Кона-Шэма стоит отметить, что электронная плотность, полученная на новом шаге по времени, не сильно отличается от полученной на предыдущем (это достигается путем выбора

соответствующего шага по времени), поэтому в качестве приближенного решения уравнения Пуассона удобно брать решение $v_H(\vec{r}, t)$, полученное на предыдущем шаге по времени. В этом случае число итераций N_i должно быть невелико и метод является одним из самых экономичных.

Параллельная реализация метода Фурье на системе с общей памятью основана на том, что преобразование по любому из направлений, например x , может быть произведено независимо для точек с различными значениями y и z . Однако, подобная реализация неэффективна для систем с распределенной памятью, в этом случае пришлось бы пересылать большой объем данных (N значений). Более эффективным для систем с распределенной памятью возможно является метод сопряженных градиентов, так как допускает блочное разбиение данных. При этом необходимо пересылать лишь значения в граничных узлах [29-31].

К числу наиболее быстрых последовательных методов решения нестационарного уравнения Шредингера стоит отнести метод прогонки и метод Рунге-Кутты. Метод прогонки базируется на хорошо известной схеме Кранка-Николсона с аппроксимацией Кэли, основанной на применении оператора эволюции состояния на малом шаге по времени. Получившееся в результате матричное уравнение с трехдиагональной матрицей решается с помощью метода прогонки. Этот метод решения является самым быстрым, так как требует $O(N)$ действий. Достоинством метода является то, что он явно сохраняет норму волновой функции.

Неявная схема аппроксимации Кранка-Николсона, при использовании которой на каждом шаге по времени задача сводится к решению системы линейных уравнений с трехдиагональной матрицей. Основным преимуществом данного подхода является устойчивость решения исходной

задачи, а недостатком – плохая масштабируемость на системах с распределенной памятью.

Как было указано выше, использование неявной схемы обуславливает необходимость решения трехдиагональных систем алгебраических уравнений. Наиболее эффективным точным методом решения таких систем является метод прогонки, трудоемкость этого метода равна $O(N)$, где N – количество уравнений системы. Однако параллельные реализации данного метода не дают существенного прироста производительности при использовании более двух процессоров.

Для того чтобы обойти данное ограничение, можно реализовать блочный алгоритм вычисления волновой функции для одномерного пространства. Для этого пространственная сетка разбивается на блоки, граничные узлы блоков представляют собой крупномасштабную сетку. Затем на каждом шаге по времени:

1. для каждого блока решаются три системы линейных уравнений с трехдиагональной матрицей. Этот шаг выполняется параллельно для каждого блока;

2. для узлов на крупномасштабной сетке записывается и решается одна общая система уравнений с трехдиагональной матрицей. В результате получаем значения волновой функции в крупных узлах сетки;

3. вычисляются значения волновой функции во всех остальных узлах сетки.

Следует обратить внимание на то, что шаги 1 и 3 данного алгоритма могут быть эффективно распараллелены.

Описанный выше алгоритм можно реализовать в следующих версиях:

– последовательная CPU версия;

– параллельная GPU версия.

Последовательная CPU версия представляет собой непосредственную реализацию описанного выше алгоритма, причем все системы уравнений (на шаге 1 и 2) решаются методом прогонки (или, в общем случае, любым другим методом).

Реализация параллельной GPU версии осуществляется в несколько этапов:

1. Прямой перенос CPU кода на графический процессор и параллельная реализация шагов 1 и 3. Все системы линейных уравнений решаются методом прогонки;

2. Оптимизация шага 2, в рамках которого решается одна общая система уравнений. Данный шаг является узким местом описанного выше алгоритма, так как не может быть выполнен параллельно при использовании метода прогонки. Поэтому можно использовать другой точный метод решения трехдиагональных СЛАУ, например, метод циклической редукции. Последовательный алгоритм редукции имеет трудоемкость $O(N)$, где N – количество уравнений системы, но реальное число выполняемых операций здесь больше, чем в методе прогонки. Однако алгоритм редукции имеет и параллельную версию с лучшей масштабируемостью, нежели алгоритм прогонки. Таким образом, на этом этапе алгоритм прогонки на шаге 2 может быть заменен параллельным алгоритмом циклической редукции;

3. Использование архитектурных особенностей GPU для ускорения расчетов.

Стоит отметить, так как итерационный метод сопряженных градиентов так же допускает блочное разбиение пространства, то параллельные алгоритмы метода Рунге-Кутты и итерационного метода решения уравнения

Пуассона могут хорошо сочетаться в параллельной реализации метода Кона-Шэма для расчета многоэлектронных задач.

6.2.8.1 Результаты вычислительных экспериментов

Реализация метода Кона-Шэма для случая нескольких частиц предполагает следующую схему работы: на каждом шаге по времени необходимо решить уравнение Шредингера для каждой частицы, а затем выполнить пересчет потенциалов для всех частиц путем решения одного общего уравнения Пуассона. При работе с несколькими GPU, установленными в рамках нескольких узлов вычислительного кластера актуальной является проблема передачи данных между разными графическими процессорами. Данные нужно передавать на двух этапах в рамках временного шага: после решения уравнений Шредингера и после решения общего уравнения Пуассона. Причем необходимо сначала передать данные из памяти GPU в оперативную память узла кластера, потом по сети другому узлу кластера, а затем опять в память GPU. Объем вычислений на единицу передаваемых данных здесь невелик, что приводит к низкой эффективности распараллеливания метода Кона-Шэма в целом. Следует, однако, отметить, что для возможности выполнения расчетов в случае большого количества частиц при значительных размерах трехмерной пространственной сетки имеющегося объема памяти как в рамках графического процессора, так и в рамках вычислительного узла будет недостаточно. А значит использование систем с распределенной памятью все же актуально для решения поставленной задачи.

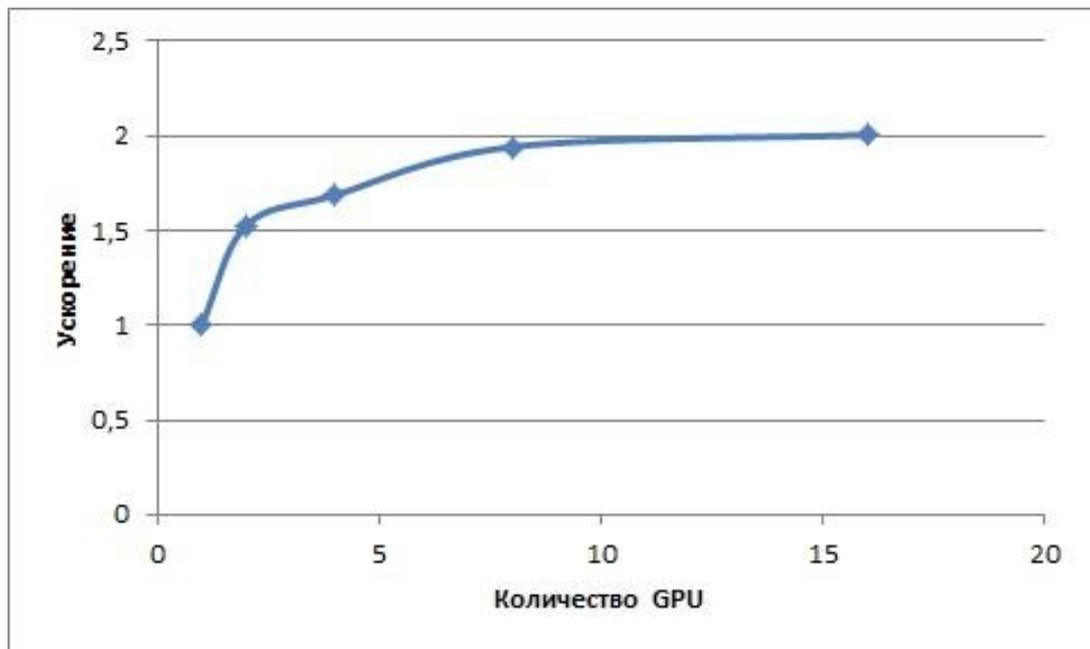


Рис. 6.9 Ускорение GPU реализации метода Кона-Шэма в зависимости от числа графических процессоров

Рис.6.9 показывает зависимость ускорения параллельной GPU реализации метода Кона-Шэма для систем с распределенной памятью в зависимости от числа используемых графических процессоров. Эксперименты проводились на кластере из 16 узлов, на каждом узле установлен процессор Intel Xeon L5630 с частотой 2.13 ГГц, 24 ГБ оперативной памяти и графический процессор NVidia Tesla X2070. Используемая операционная система – MS Windows Server HPC Edition Service Pack 2. Результаты проведенных экспериментов показывают, что при увеличении количества используемых GPU время работы программы практически не меняется. Эффективность распараллеливания здесь при использовании 16 графических процессоров составляет примерно 12.5%.

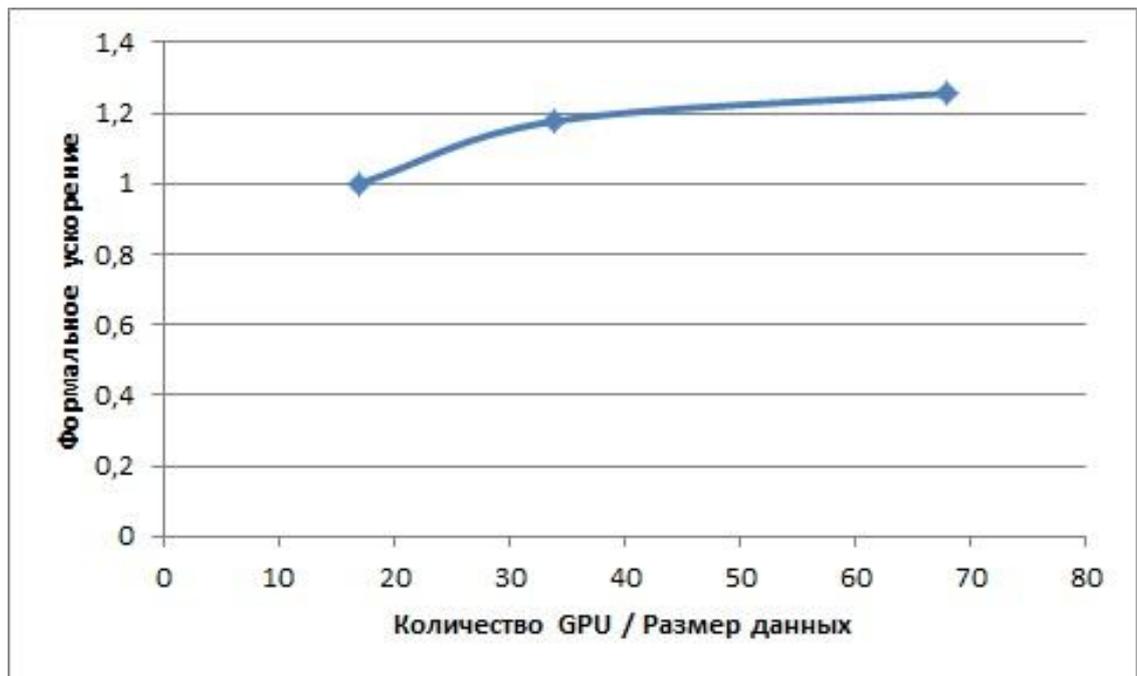


Рис. 6.10 Формальное ускорение параллельной GPU версии для систем с распределенной памятью в зависимости от объема данных и числа использованных процессов.

На рис. 6.10 приведены результаты следующего набора экспериментов: рассматривается параллельная GPU версия для систем с распределенной памятью, и производится ее запуск на кластере с графическими ускорителями на каждом из узлов. Осуществляются параллельные запуски алгоритма на разном числе узлов кластера, причем количество процессов (узлов) соответствует размеру пространственной сетки, используемой для расчетов. Например, при запуске в 4 процесса обчисляется в 4 раза больше данных, чем при запуске в 1 процесс. Необходимость применения такого подхода обусловлена тем, что при возрастании размера сетки объем данных возрастает так, что не помещается в память одного графического процессора, и для ее обработки требуется несколько GPU. Эксперименты проводились на кластере из 68 узлов, на каждом узле установлен процессор Intel Xeon X5670 с частотой 2.93 ГГц, 24 ГБ оперативной памяти и графический процессор

NVidia Tesla X2070. Используемая операционная система – Clustrx T-Platforms Edition.

Рис. 6.10 показывает отношение времени работы алгоритма в P процессов к времени работы алгоритма в 1 процесс, умноженное на P , так как при запуске в P процессов обчисляется в P раз больше данных. Этот показатель назовем формальным ускорением. Анализ этого показателя можно осуществлять по аналогии с анализом реального ускорения. В отличие от предыдущего, данный набор экспериментов проводился при использовании большего количества GPU. Эффективность распараллеливания при использовании 68 GPU здесь составляет примерно 31.4%. Таким образом, использование дополнительных графических процессоров в данной задаче наиболее полезно при расчетах с дополнительным объемом данных.

6.2.9 Метод анализа информационной структуры разработанных параллельных алгоритмов

При разработке параллельных алгоритмов важным моментом является анализ эффективности использования параллелизма, позволяющий построить теоретическую оценку ускорения вычислений и сделать выводы о работоспособности и применимости выбранных алгоритмов и подходов к их распараллеливанию.

Для описания информационной структуры используемых и разработанных алгоритмов мы использовали модель вычислений в виде графа "операции–операнды", которая может использоваться для описания существующих информационных зависимостей в алгоритмах, и позволяет получить оценки эффективности максимально возможного параллелизма.

Представим множество операций, выполняемых в исследуемом алгоритме, и существующие между операциями информационные зависимости в виде ациклического ориентированного графа $G = (V, R)$, где $V = \{1, \dots, |V|\}$ – множество вершин графа, представляющих выполняемые операции алгоритма, а $R = \{(i, j)\}$ – множество дуг графа, причем дуга (i, j) принадлежит графу только в том случае, если операция j использует результат выполнения операции i (отметим, что для заданного алгоритма в общем случае может существовать несколько вычислительных схем, порождающих различные графы «операции-операнды»).

При оценке алгоритма предполагается, что время выполнения любых вычислительных операций является одинаковым (T_{op}), а передача данных между вычислительными устройствами выполняется мгновенно без каких-либо затрат времени (анализ коммуникационной трудоемкости параллельных алгоритмов рассмотрен ниже).

Операции алгоритма, между которыми нет пути в рамках используемой схемы вычислений, могут быть выполнены параллельно. Пусть p – количество процессоров, используемых для выполнения алгоритма, тогда для параллельного выполнения вычислений необходимо задать расписание: $H_p = \{(i, P_i, t_i) : i \in V\}$, в котором для каждой операции $i \in V$ указывается номер используемого для выполнения операции процессора P_i и время начала выполнения операции t_i , причем должны выполняться следующие требования:

– один и тот же процессор не должен назначаться разным операциям в один и тот же момент;

– к назначаемому моменту выполнения операции все необходимые для нее данные уже должны быть вычислены.

Вычислительная схема алгоритма G совместно с расписанием H_p может рассматриваться как модель параллельного алгоритма $A_p(G, H_p)$, исполняемого с использованием p процессоров. Время выполнения параллельного алгоритма определяется максимальным значением времени, применяемым в расписании

$$T_p(G, H_p) = \max_{i \in V} (t_i + 1)$$

Оценка $T_1(G) = |V|$ определяет время выполнения алгоритма при использовании одного процессора, т.е. время выполнения последовательного варианта алгоритма. Оценка $T_p(G, H_p)$ может быть применена в качестве показателя времени выполнения параллельного алгоритма для определения эффекта использования параллелизма – вычисления ускорения параллельного алгоритма $S_p = T_1 / T_p$ (отношение времен работы последовательного и параллельного алгоритмов) и эффективности использования параллельным алгоритмом процессоров при решении задачи

$$E_p = T_1 / pT_p = S_p / p.$$

Для вычислительно трудоемких этапов разработанных алгоритмов построены модели вычислений в виде графа «операции-операнды» и вычислены теоретические показатели ускорения и эффективности.

Для получения оценки реального ускорения и эффективности параллельного алгоритма необходимо учитывать задержки, вносимые коммуникационными операциями и операциями общей синхронизации (т.е. синхронизации между всеми процессами). При рассмотрении используются следующие обозначения и оценки [29]:

T_{op} – время выполнения вычислительных операций, считается равным для всех вершин;

$T_{tr}(m)$ – время передачи сообщения длиной m байт, для оценки используется модель Хокни [82] (считаем, что для предварительного анализа временных затрат ее точности достаточно):

$$T_{tr}(m) = \alpha + m / \beta,$$

где α - латентность, β - пропускная способность; оценка может быть использована как для сетей передачи данных, так и для передач основная память<->память GPU (с различными значениями α и β).

T_{syn} - время выполнения операции общей синхронизации, для оценки будем использовать оценку коллективной операции передачи от всех процессов всем процессам сообщения нулевой длины:

$$T_{syn} = \alpha \log_2 p.$$

Для вычислительно трудоемких этапов разработанных алгоритмов на основании построенных графов «операции-операнды» и используемых схем распараллеливания можно вычислить временные затраты на выполнение алгоритма и предполагаемые показатели ускорения и эффективности, учитывающие затраты на коммуникации и синхронизацию.

7. Контрольные вопросы и самостоятельные задания

7.1. Рассмотрим свободный электронный газ с квадратичным законом дисперсии. В этом случае уравнение Кона-Шэма формально является точным. Написать выражение для вариационной волновой функции в виде детерминанта Слэтера. Вычислить полную энергию электронов; дифференцируя ее по числу частиц, получить выражение для химического потенциала.

7.2. Усовершенствовать модель кремниевой квантовой точки, введенную в разделе 6. Для этого, во-первых, учесть все шесть электронных эллипсоидов и принять во внимание различие масс. Во-вторых, ввести в рассмотрение дырочные состояния в рамках модели Киппа-Киттеля-Митчелла (см. П.Ю и М.Кордона, Физика полупроводников).

7.3. В рамках модели свободных электронов вычислить полную энергию N -электронов, оккупирующих соответствующие орбитали в квантовой точке.

7.4. Найти зависимость от времени дипольного момента электронов в квантовой точке в рамках модели свободных электронов.

7.5. Исследовать функцию отклика взаимодействующих электронов в квантовой точке. Получить выражение для полюсов функции отклика, связать их со спектром возбуждений в системе взаимодействием электронов.

7.6. Рассмотреть алгоритм передачи данных между расчетными ячейками, разработанный на примере метода Рунге-Кутты в разделе 6.2.7. Оценить скорость передачи данных.

7.7. Рассмотреть другие схемы решения временного уравнения Шредингера (например, схему предиктор-корректор). Исследовать их эффективность при реализации на GPU.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод функционала плотности начал разрабатываться с начала 60 годов прошлого века. Сейчас эта теория принята широким кругом специалистов как физиков, так и химиков. Число публикаций и научных конференций по указанной тематике неуклонно увеличивается. В квантовой химии метод функционала плотности дополняет результаты теории Хартри-Фока, полученные для небольшого числа электронов $N \leq 10$. Для периодических систем метод функционала плотности рассматривается как стандартная

модель. Метод позволяет рассчитывать многие интересные эффекты, которые не удастся рассчитать другими методами. Например, результаты для магнитной восприимчивости металлов затруднительно получить в рамках других подходов.

Данный метод также имеет хорошие перспективы для описания сверхпроводимости и магнетизма. Как известно, имеющиеся теории сверхпроводимости и магнетизма являются модельными, поэтому они не могут точно предсказать соответствующие свойства конкретных материалов.

В данном пособии мы не ставили своей целью детально рассказать о всех проблемах метода функционала плотности. В приводимом списке литературы и указанных адресах Интернет-ресурсов читатель может найти дополнительную информацию.

Авторы признательны нашим коллегам, аспирантам и студентам за помощь и поддержку в составлении данного пособия. Особую благодарность выражаем К.Р.Мухаматчину и А.В.Швецову за помощь при проведении расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Semiconductor nanocrystals. From basic principles to applications / ed. : A. L. Efros, D. J. Lock-wood, L. Tsybeskov. - New York, 2003 (USA). - 263 p.
2. Н.Н.Герасименко, Ю.Н.Пархоменко, Кремний – материал наноэлектроники, Москва: Техно-сфера, 2007.- 352с. T.W. Ebbesen, C. Genet, and S. I. Vozhevolnyi, Phys. Today 61, 44 (2008).
3. П. Ю., М. Кардона, *Основы физики полупроводников*. М.: Физматлит, 2002.
4. P. Hohnberg, W. Kohn. Phys. Rev. A, 136, B864(1964).
5. W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev. A, 140:1133(1965); W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71, 1253 (1999).
6. R. M. Dreizler, and E. K. V. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin), 1990.
7. R. G. Parr, and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford) 1989.
8. J. P. Perdew, and S. Kurth, 1998, in *Density Functionals: Theory and Applications*, edited by D. Joubert (Springer, Berlin).
9. R.M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. University of Illinois, Urbana-Champaign, 2004.
10. Density-functional theory of time-dependent phenomena. E. K. U. Gross, J. F. Dobson. M. Petersilka, in: *Topics in Current Chemistry*, vol. 181, edited by R. Nalewajski (Springer, 1996), p. 81-172
11. K. Burke, E. K. U. Gross, in: *Springer Lectures Notes in Physics*, vol. 500 (1998), p. 116-146.
12. R.O. Jones, O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
13. см. сайт: SIESTA
14. O. Gunnarsson., and B. I. Lundquist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
15. V. Peuckhart, J. Phys., C 11,4945 (1978).
16. B.M.Deb and S.K. Ghost, J. Ghem. Phys. 77, 342 (1982).

17. E. Runge and E.K.U.Gross. Phys. Rev. Lett. 52, 997 (1984).
18. E.Runge and E.K.U.Gross. Phys. Rev. Lett. 52, 997 (1989).
19. Н.Н. Калиткин, *Численные методы*. М.: Наука, 1978.
20. W. Heitler, and F. London, Z. Phys. 44, 455 (1927).
21. J. H.Van Vleck, Phys. Rev. 49, 232 (1936).
22. D.R. Inglis, Phys. Rev. 46, 135 (1934).
23. Ч. Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, М.:«Наука», 1967.
24. D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89(1928).
25. V. Fock, Z. Phys. 61, 126, 1930.
24. Н.Марч, У. Янг, С. Сампантхар, *Проблема многих тел в квантовой механике*, М.: «Мир», 1969.
25. Лундквист С., Марч Н. Теория неоднородного электронного газа. М.: Мир, 1987.
26. Я. Френкель, *Квантовая механика*, Гостехиздат, 1936.
27. Koskinen M., Manninen M., Reimann S.M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 1389.
28. A.Goldberg, H. M. Schey, J. L. Schwartz, Am. J. Phys. V. 35. P. 177 (1967).
29. Broin C.O., Nicolopoulos L.A.A. An OpenCL implementation for the solution of TDSE on GPU and CPU architectures // Computer Physics Communications 183, 2012. P.2071-2080
30. Маркус Е.Д. Исследование параллельной реализации метода расщепления для уравнения теплопроводности на кластерных вычислительных системах // Вестник Томского государственного университета 1(14), 2011. С.73-78.
31. Игнатъев А.А., Затевахин М.А. Параллельный метод для решения уравнения Пуассона // Параллельные вычислительные технологии: Доклад Международной научной конференции, Нижний Новгород, Россия, 30 марта – 3 апреля 2009. С.491-495.

Алексей Владимирович **Линев**
Аркадий Михайлович **Сатанин**

**ТЕХНИКА РЕШЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНОГО УРАВНЕНИЯ
ШРЕДИНГЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ВЕРСИИ
МЕТОДА РУНГЕ-КУТТА**

Электронное учебно-методическое пособие

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать 22.12.2014. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 5. Уч.-изд. л. 5.

Заказ № 551. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского

603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37