

УДК 519.6:531.32

О ВЫЧИСЛЕНИИ ПОТЕНЦИАЛА В МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМАХ© 2019 г. **О. А. Горкуша^{1,*}, В. Г. Заводинский^{2,**}**¹ 680000 Хабаровск, ул. Дзержинского, 56, ИПМатем ДВО РАН, Россия;² 680042 Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153, Ин-т материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Россия)

*e-mail: 684bmts@rambler.ru

**e-mail: vzavod@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2018 г.
Переработанный вариант 01.06.2018 г.

Предлагается численный метод нахождения потенциала многоатомной системы в прямом пространстве. Отличительная особенность метода состоит в разделении электронной плотности ρ и потенциала φ на две части: $\rho = \rho_0 + \hat{\rho}$, $\varphi = \varphi_0 + \hat{\varphi}$, где ρ_0 – сумма сферических атомных плотностей, а потенциал φ_0 порождается плотностью ρ_0 . Потенциал $\hat{\varphi}$ находится путем решения уравнения Пуассона. Граничные условия получены путем разложения обратной величины расстояния между двумя точками в ряд по полиномам Лежандра. Для обеспечения точности метода расчетная область разбивается на многогранники Вороного и применяются асимптотические оценки итераций при замене характеристической функции гладкими приближениями. Для численного решения уравнения Пуассона использованы двухсеточный метод и Фурье-преобразование. Получена оценка точности метода $O(h^{\gamma-1})$, где h – шаг сетки, γ – фиксированное число, большее 1. Погрешность метода проанализирована на модельной двухатомной задаче. Библ. 19. Фиг. 2. Табл. 1.

Ключевые слова: уравнение Пуассона, электростатический потенциал, многогранники Вороного, мультипольное разложение, двухсеточный метод.

DOI: 10.1134/S0044466919020066

1. ВВЕДЕНИЕ

В задачах квантовой механики и квантовой химии часто возникает необходимость вычисления электростатического потенциала $\varphi(r)$, $r \in \mathbb{R}^3$, формируемого электронной плотностью $\rho(r)$ системы m взаимодействующих атомов, расположенных в точках R_1, R_2, \dots, R_m (см. [1]–[3]). Формула, связывающая потенциал и плотность, выглядит весьма просто:

$$\varphi(r) = \int_{\Omega} \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr',$$

где $\Omega = \{r \in \mathbb{R}^3 | \rho(r) \neq 0\}$ – открытая, связная, ограниченная область с гладкой границей ($\partial\Omega \in C^{0,1}$).

Однако прямое численное интегрирование с неизбежностью обнажает почти неразрешимую проблему: для достижения разумной точности необходимо разбить интегрируемую область на достаточно малые элементарные ячейки, но время интегрирования при этом катастрофически растет. Проблема эта нетривиальна, и попыткам ее решения посвящено большое число работ, где предлагаются различные подходы, из которых наиболее разработанными являются метод быстрого Фурье-преобразования [4]–[7] и метод мультипольного разложения [8], [9]. Однако метод мультипольного разложения напрямую пригоден лишь для случаев, когда потенциал находится в точках, находящихся за пределами существования электронной плотности, а метод быстрого Фурье-преобразования (БПФ) обеспечивает хорошую точность лишь в обратном пространстве (пространстве волновых векторов). Для вычисления потенциала в прямом пространстве наиболее развит подход, опирающийся на решение уравнения Пуассона [10], [11], но его использование для многоатомных систем требует доработки с целью повышения точности. В на-

шей работе мы предлагаем комбинацию указанных подходов, а также некоторые другие разработки последних лет.

2. ОПИСАНИЕ ПОДХОДА

Прежде всего обратим внимание на тот факт, что в большинстве задач квантовой механики и квантовой химии расчеты ведутся итерационным способом, и на нулевой итерации электронная плотность многоатомной системы представляет собой сумму электронных плотностей невзаимодействующих (свободных) атомов или ионов. Поскольку электронные плотности свободных атомов (ионов) сферичны, то нулевая плотность системы $\rho^0(r)$ есть сумма сферических плотностей ρ_{sphere}^a , центрированных на атомах (ионах) с координатами R_j :

$$\rho^0(r) = \sum_{j=1}^m \rho_{\text{sphere}}^a(|r - R_j|). \quad (1)$$

Сферические плотности заранее вычисляются с помощью подходящего квантово-механического метода, например, в рамках теории функционала плотности [2], и задаются в виде численных функций, зависящих от R – расстояния до центра атома. Шаг величины R обычно весьма мал, поэтому мы можем легко, быстро и достаточно точно вычислить электростатический потенциал отдельного свободного атома в сферических координатах:

$$\varphi_{\text{sphere}}^a(R) = \frac{2\pi}{R} \int_0^R \rho_{\text{sphere}}^a(r)r^2 dr + 2\pi \int_R^\infty \rho_{\text{sphere}}^a(r)r dr,$$

полагая, что $\rho_{\text{sphere}}^a(r) = 0$ при достаточно больших значениях r . Зная потенциалы отдельных атомов в сферических координатах, мы можем с хорошей точностью найти начальный потенциал многоатомной системы в декартовых координатах, соответствующий начальной плотности (1):

$$\varphi^0(r) = \sum_{j=1}^m \varphi_{\text{sphere}}^a(|r - R_j|). \quad (2)$$

В процессе итераций плотность системы изменяется. Обозначим это изменение через $\hat{\rho}(r)$ и в конкретных физических задачах, как правило, в области интегрирования, максимальное значение модуля плотности $\hat{\rho}(r)$ значительно меньше максимального значения плотности $\rho^0(r)$. То есть мы можем сказать, что для некоторого положительного числа \hat{A} выполняется условие

$$\max_{r \in \Omega} |\hat{\rho}(r)| < \hat{A}. \quad (3)$$

Тогда текущую плотность $\rho(r)$ можно представить в виде суммы двух функций $\rho(r) = \rho^0(r) + \hat{\rho}(r)$, где $\rho^0(r)$ задается формулой (1), и потенциал, соответствующий плотности $\rho(r)$, приводится к виду

$$\varphi(r) = \varphi^0(r) + \hat{\varphi}(r), \quad r \in \Omega \quad (4)$$

с потенциалом $\varphi^0(r)$, определяемым формулой (2). Для нахождения $\hat{\varphi}(r)$ мы использовали уравнение Пуассона

$$\Delta \hat{\varphi}(r) = -4\pi \hat{\rho}(r), \quad r \in \Omega \quad (5)$$

с граничными условиями

$$\hat{\varphi}(r) = \int_{\Omega} \frac{\hat{\rho}(r')}{|r - r'|} dr', \quad r \in \partial\Omega. \quad (6)$$

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ПОТЕНЦИАЛА

Рассмотрим интеграл (6). Разобьем расчетную область Ω на многогранники Вороного $v^{(j)}$

$$\Omega = \bigcup_{j=1}^m v^{(j)},$$

$$v^{(j)} = \left\{ r \in \Omega \mid |r - R_j| = \min_{1 \leq k \leq m} |r - R_k| \right\},$$

центрированные на атомах, расположенных в точках R_1, \dots, R_m — аналогично тому, как задаются ячейки Вигнера–Зейтца в теории твердого тела (см. [12]–[14]).

Далее, с помощью характеристической функции области $v^{(j)}$

$$\chi_j(r) = \begin{cases} 1, & r \in v^{(j)}; \\ 0, & \text{в противном случае,} \end{cases}$$

представим плотность $\hat{\rho}(r)$ в виде суммы плотностей $\hat{\rho}_j(r) = \hat{\rho}(r) \cdot \chi_j(r)$. Тогда

$$\begin{aligned} \hat{\phi}(r) &= \sum_{j=1}^m \hat{\phi}_j(r), \\ \hat{\phi}_j(r) &= \int_{v^{(j)}} \frac{\hat{\rho}_j(r')}{|r - r'|} dr'. \end{aligned} \quad (7)$$

Однако такой подход порождает серьезную проблему: плотность $\hat{\rho}_j(r)$ приобретает скачок на границе области $v^{(j)}$, что отрицательно влияет на сходимость и устойчивость численного метода. Один из способов решения этой проблемы — замена ступенчатой характеристической функции ее приближением, обладающим свойствами гладкости. В нашей работе мы использовали алгоритм построения такой функции, предложенный Веске [12].

Оценим точность этого подхода. Прежде всего заметим, что

$$\chi_j(r) = \prod_{\substack{1 \leq i \leq m \\ i \neq j}} (1 - \Theta(\eta(r, i, j))),$$

где Θ — тета-функция Хевисайда, $\eta(r, i, j)$ — гиперболическая координата точки r в конфокальной системе координат относительно фокусов в точках R_i и R_j , по модулю не превышающая единицу:

$$\eta(r, i, j) = \frac{|r - R_j| - |r - R_i|}{|R_i - R_j|}.$$

Затем представим $\Theta(t)$ как предел последовательности $\{\Theta_k(t)\}_{k \geq 1}$ возрастающих функций, производные которых по переменной t образуют δ -образную последовательность. В работе [12] это представление выглядит следующим образом

$$\begin{aligned} \Theta_k(t) &= \frac{1 + s_k(t)}{2}, \\ s_k(t) &= \begin{cases} -1, & t \leq -1; \\ P^k(t), & |t| \leq 1, (P^k = \underbrace{P \circ P \circ \dots \circ P}_{k \text{ раз}}); \\ 1, & t \geq 1. \end{cases} \end{aligned}$$

Здесь $P(t)$ — полином, удовлетворяющий условиям $P(\pm 1) = \pm 1$, $P'(t)|_{t=\pm 1} = 0$, позволяющим определить его степень и коэффициенты:

$$P(t) = \frac{3}{2} \cdot t - \frac{1}{2} \cdot t^3.$$

Полагая

$$\mathcal{P}_j(r; k) = \prod_{\substack{1 \leq i \leq m \\ i \neq j}} (1 - \Theta_k(\eta(r, i, j))),$$

получим гладкое приближение характеристической функции $\tilde{\mathcal{P}}_j(r; k)$ в виде:

$$\tilde{\mathcal{P}}_j(r; k) = \frac{\mathcal{P}_j(r; k)}{\sum_{l=1}^m \mathcal{P}_l(r; k)}.$$

Погрешность приближенного равенства $\chi_j(r) \approx \tilde{\mathcal{P}}_j(r; k)$ следует из оценки

$$\Theta(t) = \begin{cases} \Theta_k(t), & t = \pm 1; \\ \Theta_k(t) + O(a^{2k}), & k \rightarrow \infty, \quad |t| \in (0, 1); \\ \Theta_k(t) - \frac{1}{2}, & t = 0, \end{cases}$$

где a – некоторое положительное число из интервала $(0, 1)$. Тогда

$$\chi_j(r) = \begin{cases} \tilde{\mathcal{P}}_j(r; k), & r \in \{R_1, \dots, R_m\}; \\ \tilde{\mathcal{P}}_j(r; k) + \frac{\mathcal{F}(r) - 1}{\mathcal{F}(r)} + \varepsilon_1(a), & r \in \partial v^{(j)}; \\ \tilde{\mathcal{P}}_j(r; k) + \varepsilon_1(a), & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Здесь величина $\mathcal{F}(r)$ равна числу областей, границы которых содержат точку r – это либо 2, либо 3, причем $\mathcal{F}(r) = 3$ только в конечном числе точек, и

$$\varepsilon_1(a) = O(a^{2k}), \quad a \in (0, 1), \quad k \rightarrow \infty. \quad (8)$$

Используя полученные асимптотические формулы, приведем интеграл в (7) для вычисления $\hat{\phi}_j(r)$ к виду

$$\hat{\phi}_j(r) = \int_{v^{(j)}} \frac{\hat{\rho}(r') \chi_j(r')}{|r - r'|} dr' = \int_{v^{(j)}} \frac{\hat{\rho}(r') \tilde{\mathcal{P}}_j(r'; k)}{|r - r'|} dr' + \phi_j'(r) + \varepsilon_2(r), \quad (9)$$

где

$$\phi_j'(r) = \int_{\partial v^{(j)}} \frac{\hat{\rho}(r')}{|r - r'|} \cdot \frac{\mathcal{F}(r') - 1}{\mathcal{F}(r')} dr', \quad (10)$$

$$\varepsilon_2(r) = \varepsilon_1(a) \cdot \int_{v^{(j)} \setminus O_\delta(R_j)} \frac{\hat{\rho}(r')}{|r - r'|} dr', \quad (11)$$

и $O_\delta(R_j)$ – δ -окрестность точки R_j .

Обозначим через $R(v^{(j)})$ радиус минимальной сферы с центром в точке R_j , покрывающей область $v^{(j)}$. Будем считать, что все точки, лежащие на границе $\partial\Omega$, расположены вне сферы. Тогда величину $\frac{1}{|r - r'|}$ можно представить в виде сходящегося ряда по системе многочленов Лежандра $P_l(\cos \theta)$ [8], [9], [13], [15], [16]

$$\frac{1}{|r - r'|} = \frac{1}{|r - R_j|} \sum_{l=0}^{\infty} t^l P_l(\cos \theta), \quad t = \frac{|r' - R_j|}{|r - R_j|}$$

с $\theta = \angle(\overline{r - R_j}, \overline{r' - R_j})$. Пользуясь оценкой

$$\left| \sum_{l>L} t^l P_l(\cos \theta) \right| = O\left(\frac{t^L}{1-t}\right), \quad L \rightarrow \infty,$$

запишем интеграл, стоящий в правой части соотношения (9), в виде

$$\int_{v^{(j)}} \frac{\hat{\rho}(r') \tilde{\mathcal{P}}_j(r'; k)}{|r - r'|} dr' = \tilde{\phi}_j(r, k) + \varepsilon_3(r, j), \quad (12)$$

где

$$\tilde{\phi}_j(r, k) = \frac{1}{|r - R_j|} \int_{v^{(j)}} \hat{\rho}(r') \tilde{\mathcal{P}}_j(r'; k) \cdot \sum_{l=0}^L \left(\frac{|r' - R_j|}{|r - R_j|} \right)^l P_l(\cos \theta) dr', \quad (13)$$

$$\varepsilon_3(r, j) = O\left(\frac{\hat{A}}{|r - R_j| - R(v^{(j)})} \cdot \left(\frac{R(v^{(j)})}{|r - R_j|} \right)^L \right), \quad L \rightarrow \infty. \quad (14)$$

В последнем выражении константа \hat{A} задается соотношением (3). Далее для оценки интегралов (10) и (11) воспользуемся асимптотическим неравенством

$$\left| \sum_{l=1}^{\infty} t^l P_l(\cos \theta) \right| \ll \frac{1}{1-t}, \quad \text{при } t \in (0, 1).$$

Тогда

$$\left| \phi_j'(r) \right| \leq \frac{S(\partial v^{(j)})}{|r - R_j| - R(v^{(j)})} \cdot \max_{r' \in \partial v^{(j)}} |\hat{\rho}(r')|, \quad \varepsilon_2(r) = \varepsilon_1(a),$$

где S – площадь границы области $v^{(j)}$. Из последних двух оценок и формул (9), (12), (14) следует, что вклад в асимптотику интеграла $\hat{\phi}_j(r)$ с главным членом (13) вносит сумма

$$\varepsilon_4(r, a, j) = \varepsilon_3(r, j) + \varepsilon_1(a), \quad (15)$$

в которой оценки $\varepsilon_1(a)$, $\varepsilon_3(r, j)$ вычисляются по формулам (8) и (14). Подставляя полученное асимптотическое выражение для $\hat{\phi}_j(r)$ в (7), приходим к равенству

$$\hat{\phi}(r) = \hat{\phi}'(r) + \varepsilon_4(r, a, j), \quad (16)$$

где индекс j обозначает ту область $v^{(j)}$, граница которой содержит точку r и

$$\hat{\phi}'(r) = \sum_{j=1}^m \tilde{\phi}(r, k) \quad (17)$$

с функцией $\tilde{\phi}(r, k)$, заданной в (13).

4. ОЦЕНКА ЧИСЛЕННОГО РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА

Теперь перейдем непосредственно к решению уравнения Пуассона (5), (6). Учитывая (16), представим решение этой задачи в виде

$$\hat{\phi}(r) = u(r) + u^0(r), \quad (18)$$

где u – решение задачи (5) с граничным условием

$$u|_{\partial\Omega} = \hat{\phi}', \quad (19)$$

задаваемым соотношением (17), а u^0 – решение задачи Дирихле для уравнения Лапласа граничным условием $u^0|_{\partial\Omega} = \varepsilon_4$. Так как решение u^0 достигает максимума на границе, то согласно (15)

$$|u^0(r)| \leq \varepsilon_4(\hat{A}) + \varepsilon_1(a),$$

$$\varepsilon_4(\hat{A}) = O\left(\max_{r \in \partial\Omega} \frac{\hat{A}}{|r - R_j| - R(v^{(j)})} \cdot \left(\frac{R(v^{(j)})}{|r - R_j|}\right)^L\right), \quad L \rightarrow \infty. \quad (20)$$

Для численного решения задачи (5), (19) мы использовали двухсеточный метод, описанный в работах [10], [13], [17].

Обозначим через Ω^h сетку с шагом h на Ω , через Γ^h множество узлов (ih, jh, kh) , не принадлежащих Ω^h , с условием

$$\partial\Omega \subseteq \bigcup_{(ih, jh, kh) \in \Gamma^h} \{(x, y, z) \in \text{Cube}_h(ih, jh, kh)\},$$

где $\text{Cube}_h(x, y, z)$ – куб с длиной стороны, равной h , и с центром в точке (x, y, z) , при этом хотя бы одна из вершин куба содержится в Ω^h . Объединение множеств Ω^h и Γ^h обозначим через $\bar{\Omega}^h$. Поскольку граничные точки передают особенности формы границы $\partial\Omega$, то мы можем однородным способом конструировать разностную схему по всей области $\bar{\Omega}$.

Значение функции u^h в точке (ih, jh, kh) обозначим через $u_{i,j,k}^h$. Задаче (5), (19) поставим в соответствие разностную задачу

$$(L^h(u^h))_{i,j,k} = -4\pi\hat{\rho}(ih, jh, kh), \quad (ih, jh, kh) \in \Omega^h,$$

$$u_{i,j,k}^h = \hat{\phi}'(ih, jh, kh), \quad (ih, jh, kh) \in \Gamma^h,$$

где

$$(L^h(u^h))_{i,j,k} = \frac{u_{2i-1,2j,2k}^{h/2} - 2\tilde{u}_{2i,2j,2k}^{h/2} + u_{2i+1,2j,2k}^{h/2}}{(h/2)^2} + \frac{u_{2i,2j-1,2k}^{h/2} - 2\tilde{u}_{2i,2j,2k}^{h/2} + u_{2i,2j+1,2k}^{h/2}}{(h/2)^2} +$$

$$+ \frac{u_{2i,2j,2k-1}^{h/2} - 2\tilde{u}_{2i,2j,2k}^{h/2} + u_{2i,2j,2k+1}^{h/2}}{(h/2)^2}, \quad (21)$$

и величины $u_{i,j,k}^{h/2}, \tilde{u}_{i,j,k}^{h/2}$ – решения разностной задачи на предыдущей и текущей итерациях.

Известно, что разностная схема (21) сходится и погрешность относительно решения задачи (5), (19) имеет второй порядок аппроксимации. Учитывая представление решения $\tilde{\phi}$ (18) и оценку (20), получаем погрешность приближенного решения относительно задачи (5), (6):

$$\hat{\phi}(r) = \tilde{u}_{i,j,k}^h + O(h^2) + \varepsilon_1(h) + \varepsilon_4(\hat{A}), \quad r = (ih, jh, kh) \in \bar{\Omega}^h.$$

Согласно (20), $\varepsilon_4(\hat{A}) \leq \frac{\hat{A}}{h}$. Положив $\gamma = \ln \hat{A} / \ln h$ и используя (4), получаем асимптотическую формулу для $\phi(r)$

$$\phi(r) = \phi^0(r) + \tilde{u}_{i,j,k}^h + O\left(\max\{h^2, h^{\gamma-1}\}\right), \quad r = (ih, jh, kh) \in \bar{\Omega}^h, \quad (22)$$

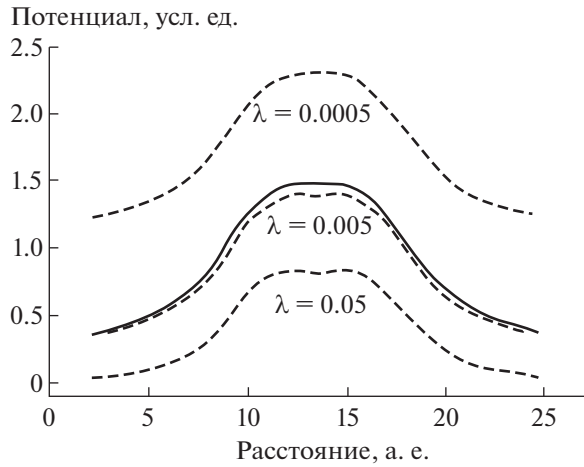
в которой потенциал $\phi^0(r)$ задается в (1).

5. ЧИСЛЕННАЯ СХЕМА РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ПУАССОНА

Шаг итерационного процесса состоит из следующих этапов.

1. Производим одну итерацию на $\bar{\Omega}^{h/2}$, вычисляя $\tilde{u}_{2i,2j,2k}^{h/2}$ по формуле (21). Новое приближенное решение к решению на $\bar{\Omega}^h$ на этом этапе определяется формулой

$$\tilde{u}_{i,j,k}^h = \tilde{u}_{2i,2j,2k}^{h/2}.$$



Фиг. 1. Зависимость вычисленного потенциала от полной плотности (в сравнении с аналитическим расчетом) от λ . Сплошная линия — аналитический расчет, пунктир — расчет с использованием БПФ.

2. Вычисляем параметр сходимости μ итерационного процесса по формуле

$$\mu = \frac{\|L^h(\tilde{u}^h) - 4\pi\hat{\rho}\|_{\bar{\Omega}^h}}{\|L^h(u^h) - 4\pi\hat{\rho}\|_{\bar{\Omega}^h}},$$

где оператор L^h задается в (21), и $\|\cdot\|$ — дискретная норма в $\bar{\Omega}^h$.

3. Если μ близко к единице, то итерационный процесс завершен. Иначе мы интерполируем функцию $\tilde{u}_{i,j,k}^h$ с $\bar{\Omega}^h$ на $\bar{\Omega}^{h/2}$ при помощи оператора интерполяции, точного для многочленов второй степени. И переходим к первому пункту итерационного процесса.

Как и в каждой итерационной процедуре, важную роль играет выбор начальной функции. В нашем случае мы использовали в качестве начального приближения потенциал, вычисленный с помощью БПФ, а именно:

$$u(r) = 4\pi \sum_{m_x, m_y, m_z} \frac{c(m_x, m_y, m_z)}{\lambda^2 + (2\pi h)^2 \cdot (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)} e^{i(m_x \cdot x + m_y \cdot y + m_z \cdot z)}, \quad (23)$$

$$r = (x, y, z) \in \overline{Cube(\Omega)^h}.$$

Здесь $c(m_x, m_y, m_z)$ — коэффициенты Фурье функции $\hat{\rho}(r)$, λ — некоторая константа, значительно меньшая единицы [18].

6. ЧИСЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

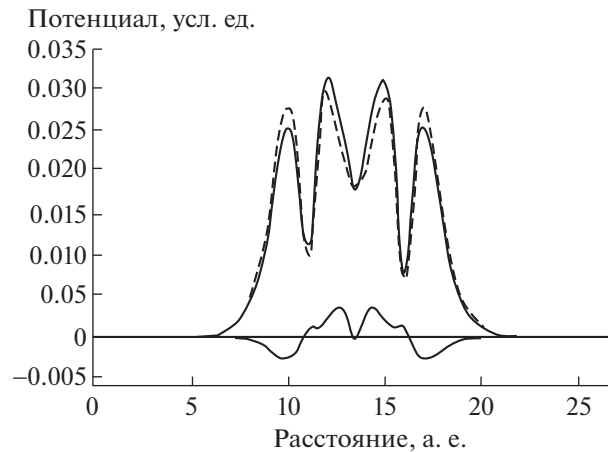
Как было сказано во Введении, Фурье-преобразование не дает возможности вычислить потенциал с достаточной точностью. В качестве иллюстрации на фиг. 1 приведены результаты расчета потенциала по формуле (23) при разных значениях параметра λ для двухатомной модельной системы ($m = 2$) с плотностью

$$\rho(r) = \rho(r; \beta, \alpha_1, R_1, \dots, \alpha_m, R_m) = \sum_{j=1}^m (\alpha_j |r - R_j|^2 e^{-\beta|r - R_j|}), \quad (24)$$

где $\beta = 2$ а.е.⁻¹, (а.е. = 0.0529 нм), множители $\alpha_1, \dots, \alpha_m$ задаются из условий нормировки.

Формула (24) допускает возможность аналитического вычисления потенциала, а именно:

$$\Phi_{\text{analytic}}(r) = \frac{4\pi}{\beta^4} \sum_{j=1}^m \alpha_j \left(\frac{4!(1 - e^{-\beta r_j})}{r_j} - e^{-\beta r_j} (\beta^2 r_j^2 + 6\beta r_j + 18) \right), \quad r_j = |r - R_j|. \quad (25)$$



Фиг. 2. Вид электронной плотности модельного димера вдоль прямой, проходящей через атомные центры. Точки – плотность ρ^0 , составленная из сферических атомных функций невзаимодействующих атомов, нижняя сплошная кривая – межатомная плотность $\hat{\rho}$, образовавшаяся из-за взаимодействия атомов, верхняя сплошная кривая – суммарная плотность $\rho^0 + \hat{\rho}$ атомной системы.

На фиг. 1 представлены для сравнения результаты аналитического вычисления потенциала. Мы видим, что можно подобрать такое значение λ , при котором потенциал, вычисленный с помощью Фурье-преобразования, будет очень близок к аналитическому потенциалу. Однако, как показывают практические расчеты (см. [19]), для вычислений потенциалов, соответствующих реальным атомам, оптимальные значения параметра λ необходимо подбирать для каждого типа атомов, кроме того, результат Фурье-преобразования зависит от многих технических параметров (в том числе от размера ячейки, используемой для БПФ, от шага разбиения ячейки, и так далее), что делает применение Фурье-преобразования весьма затруднительным для реальных многоатомных систем.

Ключевым моментом предлагаемого метода является разделение полной плотности ρ системы взаимодействующих атомов на начальную плотность ρ_0 , состоящую из суммы сферических плотностей, центрированных на отдельных атомах и некой плотности $\hat{\rho}$, образующейся вследствие взаимодействия атомов в системе. Такой подход позволяет ограничить использование Фурье-преобразования лишь применением его для вычисления потенциала $\hat{\phi}$ от плотности $\hat{\rho}$, амплитуда которой, как правило, значительно меньше амплитуды плотности ρ_0 .

Для численного эксперимента мы рассмотрели модельную двухатомную систему ($m = 2$) с плотностью ρ_0 , вычисляемую по формуле (24). Плотность $\hat{\rho}$ представим в виде

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(r) &= \rho(r; -\varepsilon, R_1, -\varepsilon, R_2, 2\varepsilon, R_3) = \\ &= -\varepsilon|r - R_1|^2 e^{-\beta|r-R_1|} - \varepsilon|r - R_2|^2 e^{-\beta|r-R_2|} + 2\varepsilon|r - R_3|^2 e^{-\beta|r-R_3|}, \end{aligned}$$

где точка R_3 – середина отрезка $[R_1, R_2]$, ε – некоторое положительное число, определяющее амплитуду изменения плотности $\hat{\rho}$. Отметим, что

$$\int_{\Omega} \hat{\rho}(r) dr = 0,$$

что соответствует сохранению заряда в системе.

На фиг. 2 представлено соответствующее распределение плотности. Мы видим, что добавочная плотность $\hat{\rho}$ имеет как положительные, так и отрицательные значения, что обеспечивает перетекание плотности из одних областей пространства в другие.

При таком подходе значения потенциалов, вычисленных разными методами, отличаются друг от друга весьма незначительно, и сравнение их в графическом виде малоинформативно. Поэтому мы вычислили среднее отклонение потенциалов от аналитического. В табл. 1 представлены результаты сравнения двух методов. Мы видим, что в данном случае погрешность вычисления потенциала с помощью БПФ весьма мала. Но ее можно еще более уменьшить с помощью метода, предлагаемого в данной работе, где Фурье-преобразование используется только в каче-

Таблица 1. Абсолютные и относительные погрешности вычисления потенциала $\lambda = 0.005$, $K = \frac{\max \hat{\rho}(r)}{\max \rho_0(r)}$

ϵ	K	Абсолютная погрешность		Относительная погрешность	
		БПФ	Наш метод	БПФ	Наш метод
0.00500	0.0018	2.53791×10^{-6}	4.70817×10^{-6}	4.84735×10^{-6}	7.75075×10^{-7}
0.02480	0.0092	1.26257×10^{-5}	2.34225×10^{-6}	2.41153×10^{-5}	3.85499×10^{-6}
0.23512	0.0867	1.19498×10^{-4}	2.21687×10^{-5}	2.28298×10^{-4}	3.63969×10^{-5}
0.44380	0.1636	2.25581×10^{-4}	4.18484×10^{-5}	4.31078×10^{-4}	6.85429×10^{-5}

стве нулевого приближения двухсеточного метода. Это позволяет почти на порядок уменьшить погрешность численного решения. Следует отметить, что при увеличении параметра λ в 100 раз величины погрешностей и того и другого метода изменяются не более, чем на 20%.

Представленный нами подход к нахождению потенциала был эффективно применен в работах по развитию нового безорбитального метода моделирования многоатомных систем (их содержание описано в книге [19]).

7. ВЫВОДЫ

1. Разбиение плотности на сумму неизменных сферических плотностей и добавочную плотность, изменяющуюся при взаимодействии атомов, резко увеличивает точность вычисления электростатического потенциала методом Фурье-преобразования.

2. Применение нашего метода позволяет уменьшить погрешность вычисления потенциала еще на порядок.

3. Теоретическая оценка погрешности метода позволяет контролировать параметры численного расчета — амплитуда добавочной плотности должна быть сравнима с величиной h^γ , с $\gamma \in (1, 2)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматгиз, 1963.
2. Kohn W., Sham J.L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. 1965. V. 140. A1133.
3. Заводинский В. Компьютерное моделирование наночастиц и наносистем. М.: Физматлит, 2013.
4. Skölleremo G. A fourier method for the numerical solution of Poisson's equation // Math. Comput. 1975. V. 29. P. 697.
5. Chun-Min Chang, Yihan Shao, Jing Kong. Ewald mesh method for quantum mechanical calculations // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. 114112.
6. Бобров В.Б., Загородний А.Г., Тригер С.А. // Физ. низких температур. 2015. Т. 41. С. 1154.
7. Chelikowsky J.R., Troullier N., Saad Y. Finite-difference-pseudopotential method: Electronic structure calculations without a basis // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 1240.
8. Kleinman L., Bylander D.M. Efficacious form for model pseudopotentials // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 1425–1428.
9. Cheng H., Greebgard L., Rokhlin V. A fast adaptive multipole algorithm in three dimensions // J. Comput. Phys. 1999. V. 155. P. 468.
10. Mortensen J.J., Hansen L.B., Jacobsen K.W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method // Phys. Rev. B Condensed Matter. 2005. V. 71. 035109.
11. Chelikowsky J.R., Wu K., Troullier N., Saad Y. Higher-order finite-difference pseudopotential method: An application to diatomic molecules // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. 11355.
12. Becke A.D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. 2547.
13. Hirose Kikuji, Ono Tomoya, Fujimoto Yoshitaka, Tsukamoto Shigeru. First-Principles Calculations in Real-Space Formalism. London: Imperial College Press, 2005.
14. Okabe A., Boots B., Sugihara K., Chiv S.N., Kendall D.G. Spatial Tesselations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams. New York: Wiley, 2000.
15. Gonze X., Stumpf R., Scheffler M. Analysis of separable potentials // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. 8503.
16. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculation // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. 1993.
17. Brandt A. Multi-level adaptive solutions to boundary-value problems // Math. Comput. 1977. V. 31. P. 333.
18. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Т. 2 / Под ред. Ж.И. Алферова. М.: Мир, 1983.
19. Заводинский В. Квантовое моделирование многоатомных систем без волновых функций. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2017.