

УДК 53.01

*В.В. МЕЛЬНИКОВ\*\**, *С.Н. ЮРЧЕНКО\*\*\**, *П. ЙЕНСЕН\*\*\*\**, *А.И. ПОТЕКАЕВ\*, \*\**

## РАЗВИТИЕ ОБЩЕГО ПОДХОДА К МОДЕЛИРОВАНИЮ СВОБОДНЫХ И ЛОКАЛИЗОВАННЫХ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ

Изложена концепция проекта ATOMSK, целью которого является развитие общего подхода к теоретическому исследованию свободных и локализованных многоатомных систем, разработка соответствующего вычислительного аппарата. Изложены базовые физические принципы и общая схема подхода. В качестве примера рассмотрена задача о состояниях молекулярного водорода в монокристаллическом кремнии.

**Ключевые слова:** многоатомная система, модель, состояния квантово-механической системы, ATOMSK.

### Введение

Спектроскопия является надежным и эффективным инструментом для определения состава и свойств различных объектов. Универсальность методов спектрального анализа, уникальность извлекаемой с их помощью информации, возможность проведения измерений *in situ* нашли применение для решения широкого круга прикладных и фундаментальных задач.

По мере развития науки и техники происходит постоянное расширение сферы применимости спектроскопических методов. С одной стороны, это связано с развитием физических представлений и модернизацией экспериментального оборудования, которое становится более совершенным и точным, с другой стороны, появляются новые объекты исследований, новые приложения, новые задачи. Одну из ключевых ролей играет развитие высокопроизводительных вычислительных систем, позволяющих проводить расчет и обработку спектральных данных. При этом большая часть вычислительных ресурсов используется для моделирования многоатомных систем. Следует отметить, что теоретические расчеты необходимы для прогнозирования и интерпретации результатов экспериментальных исследований, а в ряде случаев являются единственным источником информации о рассматриваемой системе.

На сегодняшний день разработан ряд компьютерных программ, позволяющих рассчитывать колебательно-вращательные состояния для некоторых трехатомных (MORBID [1], RENNER [2], DR [3, 4], DVR3D [5], EVEREST [6]), четырехатомных (TetraVib [7]) и многоатомных (TROVE [8], GENIUSH [9], MULTIMODE [10], ANGMOL [11]) свободных молекул. Данные программы не позволяют иметь дело с произвольной молекулой в основном из-за ограниченности математических моделей, лежащих в их основе. Кроме того, вследствие увеличения разнообразия систем, исследуемых спектроскопическими методами, в том числе носящих междисциплинарный характер, возникает огромное число задач, выходящих за рамки приближения свободной молекулы. Например, во многих случаях молекулы подвергаются внешнему воздействию со стороны среды, являются частью более сложных комплексов, могут быть адсорбированы на поверхности или внедрены в кристалл. Вследствие этого возникает необходимость в инструментах, позволяющих выполнять моделирование спектров многоатомных молекул, локализованных во внешних силовых полях.

В силу большого разнообразия молекулярных систем, разработка единого универсального кода с набором необходимых теоретических моделей и высоким уровнем оптимизации на настоящий момент является громоздкой и трудновыполнимой задачей. Однако с учетом природы рассматриваемых объектов и увеличения количества междисциплинарных исследований возникает необходимость развития общего подхода к моделированию спектров молекул в отсутствие и при наличии внешних воздействий. С целью реализации этой задачи было принято решение о запуске проекта ATOMSK (от англ. «ATOmistic Modeling Subroutines Kit»). Данный проект направлен на разработку необходимых теоретических моделей и пакета каталогизированных подпрограмм/модулей, с помощью которых можно сконструировать FORTRAN-программу, оптимизированную для расчета, например, энергетических состояний и волновых функций конкретной многоатомной системы.

## 1. Концепция

В реализуемом подходе система рассматривается в рамках адиабатического приближения, т.е. задача разделяется на электронную и атомную (ядерную) части. Сначала, в основном *ab initio* методами [12], решается стационарное уравнение Шредингера для одного или нескольких изолированных электронных состояний, проводится анализ структуры и энергетики системы, строится модель и определяется потенциальная энергия атомной подсистемы. Далее, в зависимости от поставленных задач, возможно классическое и/или квантово-механическое рассмотрение исследуемого объекта. Конечно, данное разделение условно, и в ряде случаев электронные и ядерные уравнения могут/должны решаться совместно. В данной работе мы ограничиваемся описанием только квантово-механического рассмотрения многоатомных систем. При исследовании конденсированных сред также используются различные методы решения систем классических уравнений движения, включая методы молекулярной динамики и Монте-Карло [13].

Соответствующие стационарные уравнения Шредингера решаются численно в рамках вариационного подхода. Данный подход является универсальным для большинства квантово-механических объектов и показал свою эффективность применительно к многоатомным системам. Построение вычислительного алгоритма происходит по общей схеме, включающей следующие основные этапы:

- 1) Разработка/коррекция математической модели.
- 2) Выбор системы координат (нормальные, естественные, криволинейные и др.).
- 3) Построение гамильтониана системы.
- 4) Выбор/расчет базисных функций (ортогональные полиномы, плоские волны и др.).
- 5) Расчет матричных элементов (численное и/или аналитическое интегрирование).
- 6) Диагонализация матрицы оператора Гамильтона.
- 7) Анализ волновых функций, расчет интересующих физических величин.

Понятно, что данная схема может циклично/итерационно повторяться необходимое число раз с включением/исключением определенных элементов. При возможности учитывается симметрия исследуемой системы.

Природа локализации определяет граничные условия. Например, при рассмотрении объекта в кристалле или на границе раздела может возникнуть необходимость учета периодичности структуры. В этом случае для описания трансляционных состояний наиболее подходящим выбором базисного набора являются плоские волны.

Верификация разработанных моделей и отладка сконструированной программы проводится, в основном, с использованием доступных экспериментальных данных, а также посредством глубокого анализа полученных результатов. Структурные элементы программы тестируются на доступных хрестоматийных примерах, включая точно интегрируемые и предельные случаи. При изучении каждой новой системы происходит естественное расширение функциональных возможностей и области применимости пакета АТОМСК, что, в конечном счете, способствует развитию общего подхода к моделированию многоатомных систем.

## 2. Пример

В качестве примера рассмотрим задачу о состояниях междоузельного молекулярного водорода в монокристаллическом кремнии. Будем учитывать пять степеней свободы молекулы (трансляционные и вращательные). Детальное исследование структурных и энергетических характеристик данной системы представлено в [14]. Зависимость потенциальной энергии системы от положения и ориентации дефекта внедрения получена в рамках использованного в цитируемой работе подхода, в том числе включающего построение модели системы  $\text{H}_2\text{-Si}$  и выбор системы координат.

Гамильтониан рассматриваемой 5D-системы имеет следующий вид:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu\rho^2} + V(\mathbf{R}, \theta, \varphi), \quad (1)$$

где  $\hat{P}$  – оператор импульса молекулы водорода с массой  $M$ ;  $\hat{L}$  – оператор момента количества движения  $\text{H}_2$ ;  $\rho$  – средняя длина связи молекулы водорода в кристалле;  $\mu$  – приведенная масса молекулы. Функция  $V = V(\mathbf{R}, \theta, \varphi)$  – потенциальная энергия молекулы водорода в монокристалле кремния, где  $\theta$  и  $\varphi$  – сферические координаты с началом в центре масс молекулы;  $\mathbf{R}$  – координаты центра масс  $\text{H}_2$  в ячейке кристалла. Прямоугольная система координат выбрана таким образом,

чтобы направления ее базисных векторов совпадали с направлениями векторов расчетной ячейки (см. рис. 1 в [14]). Ориентации молекулы вдоль оси  $OZ$  соответствует нулевое значение угла  $\theta$ .

В данном примере рассчитывались только низколежащие энергетические состояния системы, поэтому решения стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) искались только в  $\Gamma$ -точке. В качестве базисного набора были выбраны плоские волны и сферические функции  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Анзац был записан в следующем виде:

$$\psi_n(\mathbf{R}, \theta, \varphi) = \sum_{\mathbf{G}, l, m} a_{lm}^n(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (2)$$

где  $\mathbf{G}$  – векторы обратной решетки кристалла;  $a_{lm}^n(\mathbf{G})$  – искомые коэффициенты разложения.

В предложенном алгоритме расчет матричных элементов гамильтониана (1) выполняется в два этапа. Сначала проводится интегрирование по сферическим координатам  $\theta$  и  $\varphi$  для каждой точки  $\mathbf{R}_i$  равномерно распределенной вычислительной сетки положения молекулы  $\mathbf{R}$ . Для этого потенциальная функция  $V$  в точке  $\mathbf{R}_i$  представляется в виде разложения

$$V(\mathbf{R}_i, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^6 \sum_{m=-l}^l g_{lm}(\mathbf{R}_i) Y_l^m(\theta, \varphi), \quad (3)$$

позволяющего выполнение аналитического интегрирования. Дальнейшие вычисления проводятся с использованием дискретного преобразования Фурье.

Размер вычислительной сетки по переменным  $\mathbf{R}$  составил  $20 \times 20 \times 20$  точек, порог для кинетической энергии плоских волн был равен  $7000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\max l = 7$  в (2), что позволило обеспечить хорошую сходимость собственных значений в рассмотренных диапазонах энергетического спектра. Диагонализация матрицы оператора Гамильтона осуществлялась с использованием математической библиотеки Intel<sup>®</sup> Math Kernel Library.

В таблице приведены рассчитанные значения вращательных термов молекулы  $\text{H}_2$  в основном трансляционном состоянии (колебания в окрестности  $T$ -позиции в кристалле). Видно, что полученные результаты согласуются с 2D-расчетами [15] и с экспериментальными данными [16]. Для сравнения в столбце, обозначенном  $B_0 l(l+1)$ , приведены вращательные энергии молекул, рассчитанные в приближении свободного жесткого волчка. При  $l < 2$  значения термов, рассчитанные с использованием различных моделей, совпадают с точностью примерно до  $2 \text{ см}^{-1}$ , при этом в силу симметрии системы вращательные состояния остаются вырожденными даже при учете взаимодействия  $\text{H}_2$  с кристаллом. Вырождение снимается для состояний с  $l \geq 2$ , при этом расщепление уровней для 5D-модели существенно меньше, чем для 2D. Получается, что трансляционно-вращательное взаимодействие оказывает значительное влияние на свойства системы и приводит к уменьшению эффекта наличия вращательного барьера для низколежащих состояний. В целом, как и следовало ожидать от рассмотрения более точной модели системы, полученные в данной работе величины ближе к экспериментальным значениям [16].

**Вращательные термы молекул  $\text{H}_2$  в кристалле,  $\text{см}^{-1}$**

$l$	5D-модель	2D-модель [15]	$B_0 l(l+1)$	Эксп. [16]
1	103.45	105.21	105.37	99
	103.45	105.21		
	103.45	105.21		
2	307.64	300.79	316.10	297
	307.64	300.79		
	307.64	326.65		
	310.37	326.65		
	310.37	326.65		
3	588.59	623.74	632.20	–
	610.32	623.74		
	610.32	623.74		
	610.32	634.63		
	612.15	634.63		
	612.15	634.63		
	612.15	653.87		

### Заключение

В работе кратко изложена концепция проекта АТОМСК, направленного на развитие общего подхода к моделированию свободных и локализованных многоатомных систем, включая разработку соответствующего инструментария – моделей и вычислительного аппарата. Изложены базовые физические принципы и общая схема подхода. Теория и реализация разрабатываемых моделей и методов базируется на классическом и/или квантово-механическом (в зависимости от масштабов и свойств системы) рассмотрении интересующих объектов.

Общие принципы и элементы схемы подхода продемонстрированы на примере системы  $H_2-Si$  – рассмотрена задача о состояниях молекулярного водорода в монокристаллическом кремнии. В рамках 5D-модели проведены расчеты энергетического спектра  $H_2$  в кристалле. Выявлено, что трансляционно-вращательное взаимодействие оказывает существенное влияние на свойства системы и заметно ослабляет эффект наличия вращательного барьера для низколежащих состояний водорода. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jensen P. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1988. – V. 128. – P. 478.
2. Jensen P., Brumm M., Kraemer W.P., and Bunker P.R. // *J. Mol. Spectrosc.* – 1995. – V. 171. – P. 31.
3. Odaka T.E., Melnikov V.V., Jensen P., et al. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – P. 094301.
4. Melnikov V.V., Jensen P., and Hirano T. // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 224105.
5. Tennyson J., Kostin M.A., Barletta P., et al. // *Comput. Phys. Commun.* – 2004. – V. 163. – P. 85.
6. Mitrushchenkov A.O. // *J. Chem. Phys.* – 2012. – V. 136. – P. 024108.
7. Yu H.-G. and Muckerman J.T. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2002. – V. 214. – P. 11-20.
8. Yurchenko S.N., Thiel W., and Jensen P. // *J. Mol. Spectrosc.* – 2007. – V. 245. – P. 126.
9. Fábri C., Mátyus E., and Császár A.G. // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134. – P. 074105.
10. Carter S., Handy N.C., and Bowman J.M. // *Mol. Phys.* – 2009. – V. 107. – P. 727.
11. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998. – 334 с.
12. Jensen F. *Introduction to Computational Chemistry.* – Chichester: Wiley, 2006. – 620 p.
13. Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Кулагина В.В. Влияние точечных и планарных дефектов на структурно-фазовые превращения в предпереходной слабоустойчивой области металлических систем. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 488 с.
14. Мельников В.В. // *ЖЭТФ.* – 2015. – Т. 147. – Вып. 6. – С. 1162–1169.
15. Мельников В.В., Юрченко С.Н. // *Изв. вузов. Физика.* – 2013. – Т. 56. – № 12. – С. 41–47.
16. Hiller M., Lavrov E.V., and Weber J. // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74 – P. 235214.

\*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия Поступила в редакцию 03.02.15.

\*\*Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова  
Томского государственного университета, г. Томск, Россия

E-mail: melnikov@phys.tsu.ru; potekaev@spti.tsu.ru

\*\*\*University College London, London, UK

E-mail: s.yurchenko@ucl.ac.uk

\*\*\*\*Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal, Germany

E-mail: jensen@uni-wuppertal.de

Мельников Владлен Владимирович, к.ф.-м.н., доцент, ст. науч. сотр.;

Юрченко Сергей Николаевич, к.ф.-м.н., ведущ. науч. сотр.;

Йенсен Пер, профессор;

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, профессор ТГУ, директор СФТИ ТГУ.