

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

А.С. Попов, А.Н. Трифонов

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Обходский

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: asp5@tpu.ru

**QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF CHARACTERISTICS OF  
ELECTRONIC STRUCTURE OF SOLID BODIES**

A.S. Popov, A.N. Trifonov

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. A.V. Obkhodkiy

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: asp5@tpu.ru

***Abstract.** The report presents the main provisions of quantum-chemical calculations using the Hartree-Fock method. The concentration of quantum chemical calculations for materials possessing a crystal lattice is described. The concept of application of methods of molecular dynamics in the conduct of quantum chemical calculations is formulated. On its basis, the concept of performing automated calculations using certain automation algorithms is constructed.*

**Введение.** Прикладная задача квантовой химии – расчет свойств молекул, сплавов, кристаллов и т.д. Могут быть рассчитаны как микросвойства (атомные заселенности, дипольный, квадрупольный момент и т.д.), так и макросвойства (зонная структура, ширина запрещенной зоны, электропроводность, диэлектрическая проницаемость и т.д.). Однако интерес к квантовой механике проявляется не только в ее способности к расчету большого спектра свойств практически для любых структур, но и проведение вычислений без каких-либо эмпирических данных. Именно поэтому расчеты с использованием методов квантовой химии называют неэмпирическими (нет необходимости в экспериментальных данных для проведения расчетов).

Таким образом, зная геометрическую структуру и химические элементы в этой структуре, можно произвести расчеты интересующих свойств, не прибегая к дорогостоящему эксперименту. Квантовая химия, на сегодняшний день, обладает самыми точными методами расчета свойств материалов, поскольку опирается на квантовую механику и, следовательно, учитывает квантово-механические эффекты. Несмотря на это, погрешность расчетов и эксперимента несопоставимы, однако расчет может снять начальную неопределенность исследователя и направить его в нужное направление исследования, опираясь на вероятностные рассчитанные характеристики.

**Теоретическое исследование.** Предполагается проведение квантово-химических расчетов по методу Хартри-Фока с использованием уравнений Рутаана в приближении МО ЛКАО (Молекулярные Орбитали как Линейная Комбинация Атомных Орбиталей) [1]. Метод заключается в решении уравнения Шредингера с использованием ряда приближений, основными из которых являются:

1. Ядра атомов являются неподвижными и их координаты определены с заданной точностью.

2. Из всех физических эффектов в расчете учитываются только притяжение электронов к ядру и отталкивание друг от друга не учитываются.

3. Атомная система стационарна (ее энергия не зависит от времени).

Третье условие называется адиабатическим приближением и, не смотря на противоречие принципу неопределенности (невозможно одновременно знать координаты и импульс), является приближением, согласно которому ядра достаточно тяжелые и электроны успевают «подстраиваться» под положения атомов, не влияя на их координаты.

Для расчета электронной структуры материалов, обладающих кристаллической решеткой, необходимо воспользоваться приближением КО ЛКАО (Кристаллические Орбитали как Линейная Комбинация Атомных Орбиталей). Приближение КО ЛКАО отличается от классического МО ЛКАО тем, что в системах с трансляционной симметрией кристаллические орбитали записываются в виде блоховских сумм атомных функций [2-3].

В результате анализа литературных источников была сформирована концепция расчета электронной структуры в условиях полной начальной неопределенности – в том числе неизвестны параметры кристаллической решетки.

Суть концепции заключается в применении методов молекулярной динамики перед началом проведения квантово-химических расчетов (рис. 1). Методы молекулярной динамики позволяют предсказать кристаллическую структуру вещества с заданным давлением и температурой. При данной концепции не обязательно знать кристаллическую структуру исследуемого материала.

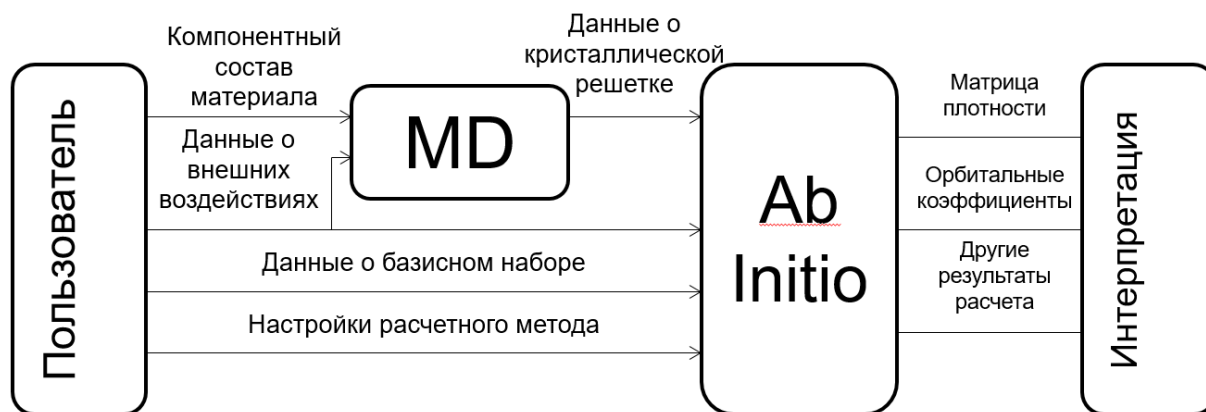


Рис. 1. Концепция квантово-химических расчетов с использованием методов молекулярной динамики

Предлагается добавить еще один блок в концепцию расчетов свойств материалов. Это «Алгоритмы автоматизации» (рис. 2). При его успешной разработке и интеграции пользователь может не обладать знаниями квантовой химии для того, чтобы производить расчеты ее методами. Он может задать диапазон пропорций, внешних воздействий, выбрать шаг и запустить расчеты. На основе полученных результатов, алгоритмы, возможно, будут сами определять, в какую сторону увеличения или уменьшения концентрации химического элемента двигаться.

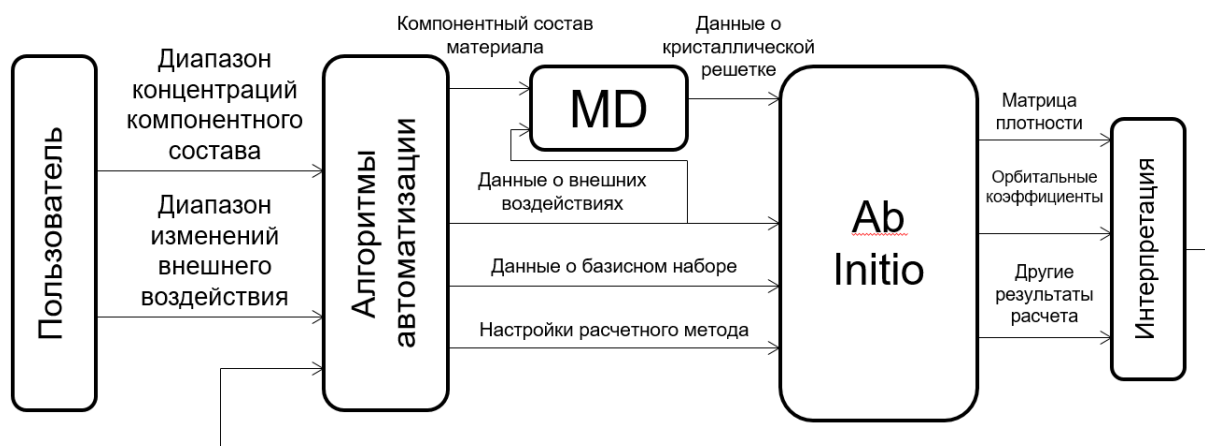


Рис. 2. Концепция проведения автоматизированных квантово-химических вычислений

Таким образом, пользователь задает диапазон концентраций и диапазон внешних воздействий. На основе диапазона концентраций, комплекс будет пошагово рассчитывать каждую кристаллическую структуру, сначала определяя геометрические параметры, а затем и необходимые свойства.

Алгоритмы автоматизации основаны на изменении свойств материала после расчетной итерации в следствии изменениях контрольных параметров. Контрольными параметрами могут являться как внешний факторы, так и изменения в процентном составе элементов, составляющих атомную структуру.

**Заключение.** Автоматизация научных исследований подвергается более пристальному исследованию пропорционально развитию вычислительных систем. Эта корреляция особенно заметна в контексте квантовой химии, поскольку для проведения расчетов кристаллических структур необходимо большое количество вычислительных ресурсов на одну итерацию. Приняв это во внимание, становится очевидным необходимость в расширении стандартных алгоритмов проведения расчетов с учетом темпа роста производительности компьютеров.

В настоящей работе представлена концепция проведения автоматизированных расчетов электронной структуры и ее интерпретации по методу Хартри-Фока с использованием уравнений Рутаана в приближении МО ЛКАО и КО ЛКАО и интеграцией методов молекулярной динамики и алгоритмов автоматизации.

Исследования проводились при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Соглашение RFMEFI57816X0198.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timothy J. Giese. Density functional theory. – Department of Chemistry, Minnesota 55455, USA: University of Minnesota Minneapolis, 2008 – 26
2. Эварестов Р. А., Тупицын И. И. Методы Хартри-Фока и функционала плотности для бесконечного кристалла и циклического кластера // Физика твердого тела. – 2002. – № 9. – С. 1582-1595.
3. Верязов В. А., Леко А. В., Эварестов Р. А. Локальные характеристики электронной структуры кристалла в методе Хартри-Фока // Физика твердого тела. – 1999. – № 8. – С. 1407-1411.