

## Квантово-механическое моделирование без волновых функций

© В.Г. Заводинский<sup>1</sup>, О.А. Горкуша<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, Хабаровск, Россия

<sup>2</sup> Институт прикладной математики ДВО РАН, Хабаровск, Россия

E-mail: vzavod@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 марта 2014 г.)

Показано, что вариационный принцип может быть использован как практический путь для нахождения электронной плотности и полной энергии в рамках теории функционала плотности без решения уравнений Кона–Шэма (так называемый безорбитальный подход). На примерах двухатомных систем Si<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub> и P<sub>2</sub> найдены равновесные межатомные расстояния и энергии связи в хорошем согласии с опубликованными данными. Результаты, полученные для димеров Si–Al, Si–P и Al–P, также близки к результатам, получаемым по методу Кона–Шэма.

### 1. Введение

Развивающиеся нанотехнологии оперируют структурными элементами (наночастицами и их комплексами), типичные размеры которых составляют десятки нанометров. При этом количество атомов, входящих в них, доходит до миллиона и даже до нескольких миллионов. В то же время при разработке новых наноструктурных материалов и устройств, особенно функциональных, все большую роль начинает играть компьютерное моделирование, призванное предсказывать не только их структуру, но и свойства. Известно, что наиболее адекватно такое моделирование осуществляется с помощью квантово-механических методов, наиболее мощным и достоверным из которых является теория функционала плотности (ТФП) [1], а точнее, ее версия, предложенная Коном и Шэмом (КШ-ТФП) [2]. Однако в силу своей трудоемкости КШ-ТФП в настоящее время не позволяет работать с системами, содержащими более нескольких сотен атомов, что весьма сдерживает применение компьютерного моделирования для развития нанотехнологий.

В последние годы появилась серия работ ряда авторов (см., например, [3–9]), посвященных созданию версии ТФП, отличающейся от КШ-ТФП тем, что в ней полностью отсутствуют волновые функции (орбитали). Такой безорбитальный подход является последовательным развитием идеи Хоэнберга–Кона о том, что основное состояние квантовой системы может быть полностью описано с помощью электронной плотности. Долгое время продвижение по этому пути сдерживалось (и продолжает сдерживаться) трудностью достоверного описания кинетической энергии как функционала плотности  $E_{\text{kin}}[\rho]$ . В методе КШ-ТФП эта трудность обходится путем решения уравнений Кона–Шэма для волновых функций, из которых в дальнейшем строится электронная плотность. Однако за это приходится платить вычислительными ресурсами, именно поэтому современные возможности КШ-ТФП ограничены сотнями атомов.

В работах, посвященных развитию безорбитального подхода в рамках ТФП, делаются попытки использовать для кинетической энергии различные типы функционалов, включая приближение Томаса–Ферми [10,11] и Вейцзекера [12], однако успехи этих попыток носят частный характер и пока не привели к созданию полноценного метода. Возможно, это связано с тем, что, как показано недавно [13], идея Хоэнберга–Кона о существовании универсального функционала плотности, приводящего к минимуму энергии, не является строго доказанной. Настоящая работа посвящена развитию подхода, который, основываясь на использовании функционалов, соответствующих основному состоянию одиночных атомов, полученных из решения уравнений Кона–Шэма, позволял бы достаточно адекватно описывать свойства многоатомных систем, оперируя только электронной плотностью, и не обращаясь уже к волновым функциям.

### 2. Описание подхода

Ограничиваясь для простоты случаем отсутствия спиновой поляризации, напомним, что ТФП утверждает, что электронная энергия основного состояния любой квантовой системы ( $E_{\text{el}}$ ) может быть найдена путем минимизации некоего функционала, зависящего только от полной электронной плотности данной системы  $\rho$ :

$$E_{\text{el}}[\rho] = E_{\text{kin}}[\rho] + E_{\text{ex}}[\rho] + E_c[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] - \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r}, \quad (1)$$

где  $V_{\text{ext}}$  — внешний потенциал,  $E_{\text{kin}}$  — кинетическая энергия,  $E_{\text{ex}}$  — обменная энергия,  $E_c$  — корреляционная энергия,  $E_{\text{H}}$  — энергия Хартри, равная

$$E_{\text{H}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}'.$$

При этом величина полной энергии  $E_{\text{tot}}$  дается интегралом

$$E_{\text{tot}} = \int E[\rho(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r}. \quad (2)$$

Минимизация выражения (1) при условии  $\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N$  означает решение уравнения

$$\frac{\delta E_{\text{el}}[\rho]}{\delta \rho} - \mu = 0. \quad (3)$$

Здесь  $\mu$  — параметр Лагранжа, имеющий в нашем случае смысл химического потенциала электрона. Его величина находится в процессе решения уравнения (3).

Вводя для удобства обозначение  $F[\rho] = \frac{\delta E_{\text{el}}[\rho]}{\delta \rho} - \mu$ , получаем уравнение

$$F[\rho] \equiv -V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{\text{kin}}(\rho) + \mu_{\text{ex}}(\rho) + \mu_c(\rho) - \mu = 0, \quad (4)$$

где

$$\varphi(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}', \quad \mu_{\text{kin}}(\rho) = \frac{\delta E_{\text{kin}}[\rho]}{\delta \rho},$$

$$\mu_{\text{ex}}(\rho) = \frac{\delta E_{\text{ex}}[\rho]}{\delta \rho}, \quad \mu_c(\rho) = \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta \rho}.$$

Как уже отмечалось, основную проблему создает неизвестный член  $\mu_{\text{kin}}(\rho)$ , связанный с кинетической энергией. Выражения для членов  $\mu_{\text{ex}}(\rho)$  и  $\mu_c(\rho)$  достаточно хорошо разработаны в различных приближениях. Потенциал  $\varphi(\mathbf{r})$  может быть с хорошей точностью вычислен с помощью Фурье-преобразований. В качестве внешнего потенциала  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , как правило, выступает суммарный потенциал атомных ядер или остовов при псевдопотенциальном подходе. В настоящей работе будем вести рассмотрение именно в псевдопотенциальном приближении, которое с многих точек зрения выглядит более предпочтительным. В первую очередь оно позволяет избавляться от кулоновских сингулярностей, возникающих на малых расстояниях от атомных ядер, и тем самым облегчает выполнение многих вычислительных операций. Однако, как показано далее, нет никаких принципиальных ограничений для развития соответствующего полноэлектронного подхода.

Идея псевдопотенциала базируется на том, что поведение валентных (т.е. отвечающих за межатомные взаимодействия) электронов вне некоторой малой сферы хорошо описывается с помощью специально сконструированного псевдопотенциала, т.е. в этой области псевдоволновая функция совпадает с истинной волновой функцией, при этом совпадают и энергии этих состояний. Внутри же сферы, т.е. при приближении к центру атома, псевдоволновая функция плавно (без осцилляций) стремится к нулю или к константе, а псевдопотенциал не имеет сингулярности. Метод псевдопотенциалов, позволяющий сократить время вычислений за счет уменьшения числа рассматриваемых электронных состояний, широко применяется в подходе КШ-ТФП. При этом оказывается, что необходимо отдельно конструировать псевдопотенциалы для различных орбитальных состояний:  $s, p, d, \dots$ . Учитывая, что полная электронная плотность может быть представлена в виде суммы парциальных (орбитальных) плотностей, и ограничиваясь

для простоты случаем  $s-p$ -элементов, можем записать систему уравнений

$$F_s[\rho_s, \rho] \equiv -V_s(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{\text{kin}}^s(\rho_s) + \mu_{\text{ex}}(\rho) + \mu_c(\rho) - \mu = 0,$$

$$F_p[\rho_p, \rho] \equiv -V_p(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \mu_{\text{kin}}^p(\rho_p) + \mu_{\text{ex}}(\rho) + \mu_c(\rho) - \mu = 0. \quad (5)$$

Здесь  $V_s(\mathbf{r})$  и  $V_p(\mathbf{r})$  —  $s$ - и  $p$ -компоненты псевдопотенциала, задаваемые как внешние потенциалы, а электростатический потенциал  $\varphi(\mathbf{r})$ , а также обменный и корреляционный потенциалы  $\mu_{\text{ex}}(\rho)$  и  $\mu_c(\rho)$  вычисляются через полную электронную плотность  $\rho$ , в то время как парциальные кинетические потенциалы  $\mu_{\text{kin}}^s(\rho_s)$  и  $\mu_{\text{kin}}^p(\rho_p)$  зависят от соответствующих парциальных плотностей  $\rho_s$  и  $\rho_p$  по аналогии с подходом Кона—Шэма.

2.1. Одиночные атомы. Поскольку конструирование псевдопотенциалов сопровождается нахождением равновесных псевдоволновых функций, всегда можно вычислить как парциальные плотности изолированного атома  $\rho_s(\mathbf{r})$  и  $\rho_p(\mathbf{r})$ , так и его полную электронную плотность  $\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) + \rho_p(\mathbf{r})$ . Подставляя  $\rho(\mathbf{r})$  в систему (5), можно найти величины  $\mu_{\text{kin}}^s(\rho_s)$  и  $\mu_{\text{kin}}^p(\rho_p)$  для данного атома как функции координат

$$\mu_{\text{kin}}^s(\mathbf{r}) = V_s(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}) - \mu_{\text{ex}}(\mathbf{r}) - \mu_c(\mathbf{r}) + \mu,$$

$$\mu_{\text{kin}}^p(\mathbf{r}) = V_p(\mathbf{r}) - \varphi(\mathbf{r}) - \mu_{\text{ex}}(\mathbf{r}) - \mu_c(\mathbf{r}) + \mu. \quad (6)$$

Однако для нахождения величины кинетической энергии мы, согласно выражению (2), должны выполнить интегрирование по  $\rho$  и по  $\mathbf{r}$

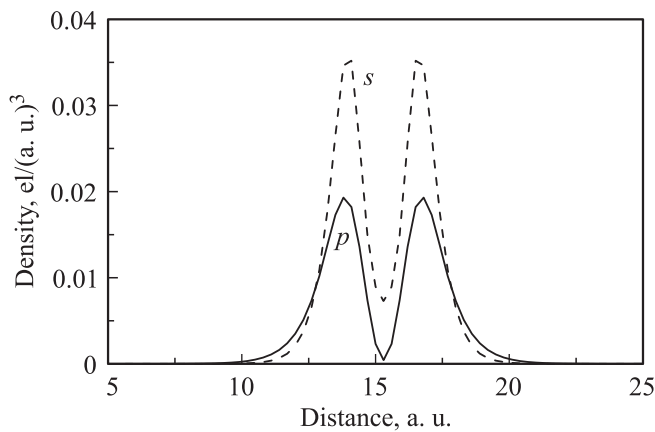
$$E_{\text{kin}} = \iint \mu_{\text{kin}}^s(\rho_s) d\rho_s d^3\mathbf{r} + \iint \mu_{\text{kin}}^p(\rho_p) d\rho_p d^3\mathbf{r}. \quad (7)$$

Поэтому, зная  $\rho_s(\mathbf{r})$  и  $\rho_p(\mathbf{r})$ , мы должны перейти от координатного представления величин  $\mu_{\text{kin}}^s(\mathbf{r})$  и  $\mu_{\text{kin}}^p(\mathbf{r})$  к представлению их через величины  $\rho_s(\mathbf{r})$  и  $\rho_p(\mathbf{r})$ , произвести интегрирование по величинам парциальных плотностей, а затем, вернувшись к координатному представлению, проинтегрировать по пространству.

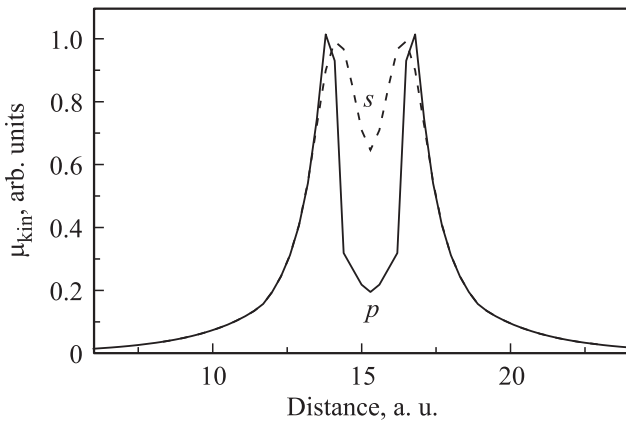
Рассмотрим типичные атомы, имеющие валентные  $s$ - и  $p$ -электроны: Al, Si и P. В качестве генератора псевдопотенциалов и псевдоволновых функций воспользуемся пакетом FN198pp [14], широко применяющимся в расчетах методом КШ-ТФП. Обменные и корреляционные потенциалы будем вычислять в приближении локальной плотности [15,16]. Тогда парциальные плотности  $\rho_s(\mathbf{r})$  и  $\rho_p(\mathbf{r})$ , к примеру, для атома кремния имеют вид, показанный на рис. 1.

Парциальные потенциалы кинетической энергии для атома кремния представлены на рис. 2.

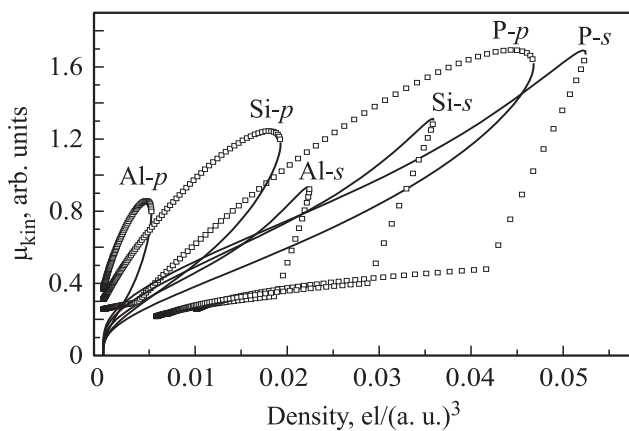
Как уже указывалось, используя зависимости  $\rho_s(\mathbf{r})$  и  $\rho_p(\mathbf{r})$ , можно перейти от координатного представления  $\mu_{\text{kin}}^s(\mathbf{r})$  и  $\mu_{\text{kin}}^p(\mathbf{r})$  к их представлению через плотности  $\rho_s$



**Рис. 1.** Парциальные плотности  $\rho_s(\mathbf{r})$  и  $\rho_p(\mathbf{r})$  для атома кремния. Минимум кривых соответствует центру атома. Штриховая линия —  $s$ -состояния, сплошная —  $p$ -состояния.



**Рис. 2.** Изменение парциальных потенциалов кинетической энергии атома кремния  $\mu_{kin}^s(\mathbf{r})$  и  $\mu_{kin}^p(\mathbf{r})$  вдоль линии, проходящей через центр атома кремния.



**Рис. 3.** Зависимости  $\mu_{kin}^s(\rho_s)$  и  $\mu_{kin}^p(\rho_p)$  для атомов Al, Si и P. Сплошные линии описывают изменение во внешней (валентной) области атома, точки показывают поведение во внутренней (остовой) области.

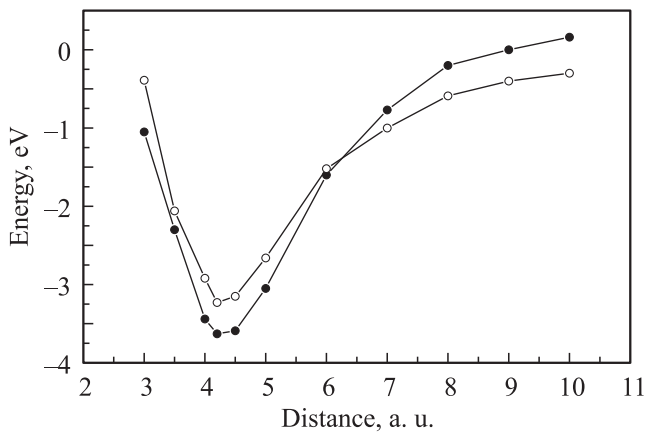
и  $\rho_p$ . На рис. 3 представлены зависимости  $\mu_{kin}^s(\rho_s)$  и  $\mu_{kin}^p(\rho_p)$  для атомов алюминия, кремния и фосфора.

Анализируя кривые, приведенные на рис. 3, видим, что „универсальной“ зависимости  $\mu_{kin}(\rho)$ , справедливой хотя бы для трех данных типов атомов, не существует. Во-первых, имеются существенные различия между  $s$ - и  $p$ -компонентами. Во-вторых, кривые, полученные для различных атомов, значительно отличаются друг от друга. Однако наблюдаются и важные общие черты этих кривых. Все они имеют участки с обратным ходом (т.е. двузначны); кроме того, каждая кривая имеет ограниченную область определения, соответствующую максимальной величине плотности для данного атома. Обратный ход кривых геометрически связан с областями, находящимися внутри остовных сфер. Чтобы избежать двузначности, будем отдельно определять  $\mu_{kin}^s(\rho_s)$  и  $\mu_{kin}^p(\rho_p)$  внутри сферы —  $\mu_{kin}^{s-in}(\rho_s)$  и  $\mu_{kin}^{p-in}(\rho_p)$  — и снаружи —  $\mu_{kin}^{s-out}(\rho_s)$  и  $\mu_{kin}^{p-out}(\rho_p)$  определяя радиусы сфер по положению максимумов соответствующих плотностей.

Выполняя численно интегрирование функций по плотности, а затем по координатам, находим для кремния  $E_{kin} = 1.4484$  а.е. и  $E_{tot} = -3.5338$  а.е. (1 а.е. = 27.2 эВ.) Расчет по методу КШ-ТФП дает значения 1.2840 и  $-3.7472$  а.е. соответственно, т.е. мы имеем различие около 0.2 а.е., вызванное недооценкой кинетической энергии. Однако мы и не ставили целью вычисление точных значений для одиночных атомов. Наша задача — показать эффективность безорбитального подхода для описания многоатомных взаимодействий.

На этом пути сразу возникает проблема: при взаимодействии атомов их электронные плотности перекрываются и при определенных условиях (при сближении атомов) электронная плотность может значительно превысить максимальное значение, при котором определены функции  $\mu_{kin}(\rho)$ . Как строить в этом случае  $\mu_{kin}^s(\mathbf{r})$  и  $\mu_{kin}^p(\mathbf{r})$ ? Как распространить зависимости  $\mu_{kin}^{in}(\rho)$  и  $\mu_{kin}^{out}(\rho)$  на плотности более высокие, чем те, для которых они определены? Возможно, точный ответ на эти вопросы будет найден в будущем, здесь же мы предлагаем иной путь для нахождения равновесной плотности и энергии взаимодействующих атомов.

**2.2. Атомные димеры.** Рассмотрим два атома кремния. Каждый из них, находясь в основном состоянии, обладает равновесными парциальными плотностями  $\rho_s(\mathbf{r})$  и  $\rho_p(\mathbf{r})$ , которые соответствуют псевдопотенциалам  $V_s(\mathbf{r})$  и  $V_p(\mathbf{r})$ . В силу равновесности плотностей соответствующие им функционалы  $F_s$  и  $F_p$ , определенные в (5), равны нулю. При помещении атомов на достаточно близкое расстояние их плотности перекрываются, и для суммарной системы равенства  $F_s = 0$ ,  $F_p = 0$  нарушаются. Электронная плотность начинает изменяться, ее изменения влекут за собой изменения величин  $F_s$  и  $F_p$ , а вслед за ними и полной энергии, которая должна стремиться к минимуму при стремлении  $F_s$  и  $F_p$  к нулю. Поскольку речь идет об относительно небольших изменениях (а это известно из расчетов



**Рис. 4.** Зависимость величины энергии связи в димере Si<sub>2</sub> (на атом) от расстояния между атомами. Темные точки — расчет по нашему методу, светлые — расчет по методу Кона—Шэма (пакет FHI96md).

в рамках КШ-ТФП), можно считать, что изменение плотности пропорционально величине самой плотности, а коэффициент пропорциональности пропорционален величине функционала  $F_n$ ; изменение же функционала  $F_n$  пропорционально изменению плотности. Тогда мы мо-

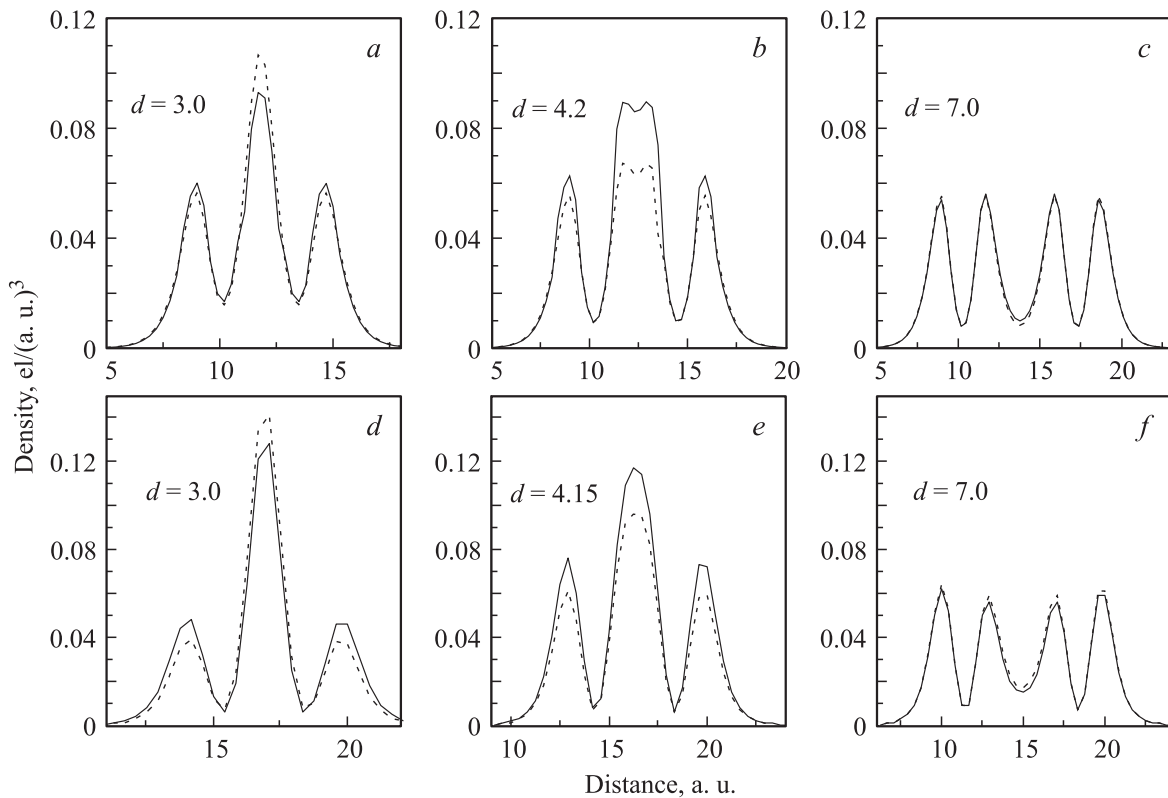
жем записать следующие итерационные уравнения:

$$\frac{\Delta\rho_n(\mathbf{r})}{\Delta t} = K_1 F_n(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}),$$

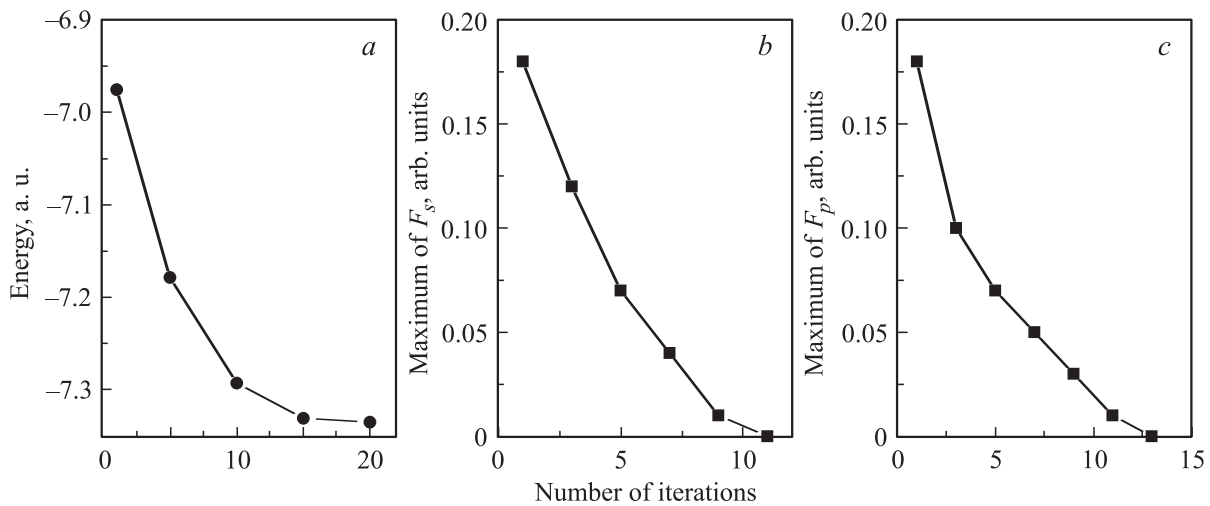
$$\frac{\Delta F_n(\mathbf{r})}{\Delta t} = -K_2 \frac{\Delta\rho_n(\mathbf{r})}{\Delta t}, \quad n = s, p, \quad (8)$$

где  $\Delta\rho_n(\mathbf{r})$  и  $\Delta F_n(\mathbf{r})$  — изменение величин плотности и функционала в конкретной точке пространства  $\mathbf{r}$  за время одной итерации  $\Delta t$ ;  $K_1$  и  $K_2$  — некие коэффициенты, предположительно одинаковые для различных типов атомов.

Детали расчетов рассмотрим на примере димера кремния Si<sub>2</sub>. Размер кубической ячейки, в которую помещались атомы, равнялся 30 а.е. (1 а.е. длины равна 0.529 Å). Для интегрирования ячейка разбивалась на 100 × 100 × 100 элементарных субъячеек. Величины коэффициентов  $K_1 = 0.2$  и  $K_2 = 500$  были подобраны из соображений одновременного получения удовлетворительных значений равновесного межатомного расстояния  $d$  и энергии связи  $E_b$ . Для нахождения равновесного межатомного расстояния мы рассматривали полную энергию  $E_{tot}$  как сумму электронной энергии  $E_{el}$  и энергии „ион-ионного“ отталкивания  $E_{тер}$ , которая представляет собой энергию взаимодействия ионных остовов с координатами  $R_1$  и  $R_2$  с положительными зарядами  $Z_1$



**Рис. 5.** Изменение полной электронной плотности в димере Si<sub>2</sub> в процессе итераций для различных межатомных расстояний (в атомных единицах). *a–c* — расчет по нашему методу, *d–f* — расчет по методу Кона—Шэма (пакет FHI96md). Части *b, e* соответствуют равновесным расстояниям. Штриховые кривые описывают начальное распределение плотности, сплошные — равновесное.



**Рис. 6.** Полная энергия димера Si<sub>2</sub> в зависимости от количества итераций (a) и изменение максимальных значений функционалов  $F_s$  (b) и  $F_p$  (c) для димера Si<sub>2</sub> в процессе итераций (при равновесном расстоянии между атомами).

и  $Z_2$  (где  $Z_1$  и  $Z_2$  — числа валентных электронов у атомов с номерами 1 и 2),

$$E_{\text{rep}} = \frac{Z_1 Z_2}{|R_1 - R_2|}.$$

Результаты расчетов сопоставлялись с результатами, полученными в рамках КШ-ТФП с помощью пакета FHI96md [17], и с опубликованными теоретическими и экспериментальными данными.

На рис. 4 приведена зависимость величины энергии связи в димере Si<sub>2</sub> (на атом) от расстояния между атомами, а на рис. 5 показаны изменения полной электронной плотности в процессе итераций для различных межатомных расстояний. Видно, что результаты наших расчетов вполне удовлетворительно коррелируют с результатами, полученными методом КШ-ТФП. Единственное отличие — вид центрального пика плотности для равновесного расстояния (рис. 5, b, e). Наш расчет дает раздвоенный пик, а расчет по методу КШ-ТФП — нераздвоенный. В то же время и тот и другой подход демонстрируют примерно одинаковый характер изменений плотности в процессе расчета, и эти изменения невелики по сравнению с величинами начальной плотности, что оправдывает использование уравнений (8).

На рис. 6 продемонстрирован процесс сходимости полной энергии димера Si<sub>2</sub> и изменение функционалов  $F_s$  и  $F_p$  в процессе итераций (при равновесном расстоянии между атомами). Видно, что итерационный процесс сходится весьма быстро и может быть эффективно использован для расчетов.

С теми же величинами  $K_1$  и  $K_2$ , которые можно рассматривать как полуэмпирические, были проведены расчеты для димеров алюминия и фосфора. Все полученные результаты суммированы в табл. 1 в сравнении с результатами, полученными нами с помощью пакета FHI96md, и с данными работ [18–22]. Из таблицы можно видеть, что равновесные энергии и расстояния близки

к известным величинам. Отклонения не превышают разброса данных, типичного для подобных вычислений.

С целью обобщения мы провели аналогичные расчеты (с теми же значениями  $K_1$  и  $K_2$ ) для димеров, состоящих из разнотипных атомов: Al–Si, Si–P, Al–P. Результаты представлены в табл. 2. В этом случае мы также можем заключить, что наш метод, не использующий волновых функций (орбиталей), дает результаты, близкие к получаемым в расчете по методу Кона–Шэма.

**Таблица 1.** Равновесные расстояния  $d$  и энергии связи  $E_b$  (на атом) для Si<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub> и P<sub>2</sub>

Димер	Способ вычисления	$d$ , Å	$E_b$ , eV
Si <sub>2</sub>	Наш метод	2.22	3.63
	Пакет FHI96md	2.20	3.25
	Другие данные	2.23 [18], 2.11 [19]	3.7 [18], 3.07 [20]
Al <sub>2</sub>	Наш метод	2.59	1.66
	Пакет FHI96md	2.61	1.61
	Другие данные	2.51 [21]	1.55 [21], 1.96 [22]
P <sub>2</sub>	Наш метод	1.90	5.19
	Пакет FHI96md	1.90	5.04
	Другие данные	–	–

**Таблица 2.** Равновесные расстояния  $d$  и энергии связи  $E_b$  (на атом) для димеров Al–Si, Si–P и Al–P

Параметр	Al–Si		Si–P		Al–P	
	Наш метод	Пакет FHI96md	Наш метод	Пакет FHI96md	Наш метод	Пакет FHI96md
$d$ , Å	2.42	2.31	2.06	2.03	2.22	2.15
$E_b$ , eV	2.30	1.97	4.31	3.42	3.70	3.33

### 3. Заключение

Наше рассмотрение не является подходом из первых принципов: мы используем параметры, значения которых подбираются из условия согласия наших расчетов с расчетами по методу Кона–Шэма для димера кремния. Однако эти же значения параметров приводят к удовлетворительным результатам и для других изученных димеров, что позволяет надеяться на применимость метода к более сложным атомным системам. Главное же достоинство безорбитального подхода заключается в том, что вычислительное время в принципе не зависит от количества электронов в системе, а определяется только объемом системы, т.е. количеством атомов. Поэтому он может быть применен (после соответствующего развития) для моделирования частиц, содержащих миллионы атомов, находящихся в произвольных точках пространства, как это предсказывается, например, в работе [6]. Мы также надеемся, что в будущем удастся преодолеть трудности, связанные с сингулярностями полно-электронных атомов, что позволит обходиться без псевдопотенциалов, не теряя при этом скорости вычислений.

### Список литературы

- [1] H. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [2] W. Kohn, J.L. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [3] Y. A. Wang, E. A. Carter. In: *Progress in theoretical chemistry and physics* / Ed. S.D. Schwartz. Kluwer, Dordrecht (2000). P. 117.
- [4] H. Chen, A. Zhou. *Numer. Math. Theor. Meth. Appl.*, **1**, 1 (2008).
- [5] B. Zhou, V.L. Ligneres, E.A. Carter. *J. Chem. Phys.* **122**, 044 103 (2005).
- [6] L. Hung, E.A. Carter. *Chem. Phys. Lett.* **475**, 163 (2009).
- [7] V.V. Karasiev, S.B. Trickey. *Comp. Phys. Commun.* **183**, 2519 (2012).
- [8] V.V. Karasiev, D. Chakraborty, O.A. Shukruto, S.B. Trickey. *Phys. Rev. B* **88**, 161 108(R) (2013).
- [9] T.A. Wesolowski. *Mol. Phys.* **103**, 1165 (2005).
- [10] L.H. Thomas. *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **23**, 542 (1926).
- [11] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [12] C.F. v. Weizsacker. *Z. Phys.* **96**, 431 (1935).
- [13] А.М. Сарры, М.Ф. Сарры. *ФТТ* **54**, 6, 1237 (2012).
- [14] M. Fuchs, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
- [15] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [16] D.M. Ceperley, B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [17] M. Beckstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **107**, 187 (1997).
- [18] K. Raghavachari, V. Logovinsky. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 26, 2853 (1985).
- [19] S. Wei, R.N. Bamett, U. Landman. *Phys. Rev. B* **55**, 12, 7935 (1997).
- [20] D. Tomanek, M.A. Schluter. *Phys. Rev. B* **36**, 1208 (1987).
- [21] V. Kumar, V. Sundararajan. *Phys. Rev. B* **57**, 4939 (1998).
- [22] S.K. Nayak, S.N. Khanna, P.J. Jena. *Phys. Rev. B* **57**, 3787 (1998).