ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МОДЕЛЮВАННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКЛАСТЕРІВ

О. В. Василенко^{ORCID}, В. І. Рева^{ORCID}, В. В. Погосов^{ORCID}

Національний університет "Запорізька політехніка",
вул. Жуковського, 64, Запоріжжя, 69063, Україна

(Отримано 27 березня 2020 р.; в остаточному вигляді — 09 жовтня 2020 р.; прийнято до друку — 16 жовтня 2020 р.;
опубліковано онлайн — 05 лютого 2021 р.)

У статті описано методику математичного моделювання енергетичних характеристик металевих кластерів, що містять вакансії. Установлено, що підвищення адекватності, стійкості та економічності самоузгоджених розрахунків енергетичних характеристик кластерів досягається вибором оптимальної обчислювальної схеми. На етапі моделювання для підвищення економічності використано метод функціонала електронної густини у версії Кона–Шема, модель стабільного желе й наближення локальної густини. На етапі симуляції розраховували повну хвильову функцію зшиванням її з двох частин в емпірично обраній точці з нормуванням до та після цієї процедури. Підвищення ефективності симуляції досягали використанням низки алгоритмів: розрахунку оптимального кроку, обмеження зміни профілю електростатичного потенціалу, управління отриманими масивами даних тощо. Для економічності розрахунків на суперкомп'ютері розподілили між потоками дані. Адекватність та точність моделювання визначали порівнянням із *ab-initio*-розрахунками та експериментальними даними для кластерів Cs, Rb, K, Na, Li, Mg і Al із вакансіями та без них.

Ключові слова: моделювання, симуляція, стійкість, адекватність, хвильова функція, металеві нанокластери, енергетичні характеристики.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.25.1001>

1. ВСТУП

На сьогодні для діагностики металевих наноструктур потрібні знання їхніх енергетичних характеристик, для отримання яких зазвичай використовують *ab initio*-методи, що базуються на аналізі даних, отриманих експериментально для *3d*-металів. Вони вважаються еталонними, але мають вузьку зону адекватності. Більш економічні методи, як-от метод функціонала електронної густини (Density Functional Theory, DFT) [1] та модель стабільного желе (Stabilized Jellium Model, SJM) [2], також дають змогу отримати цілком адекватні результати. Математична модель, одержана DFT для дослідження енергетичних характеристик металевих кластерів, особливо з вакансіями, є нелінійною крайовою задачею великої розмірності. Методи розв'язання таких задач, представлених зазвичай нелінійними диференціальними рівняннями (ДР), можна розділити на групи: методи зведення до задачі Коші; кінцево-різнісні; проєкційні та варіаційні методи.

Під час розрахунку хвильових функцій і знаходження власних значень нанорозмірних об'єктів, тобто під час числового розв'язання крайових задач є етап вибору кроку сітки, етап алгебраїзації (discretization) та лінеаризації. Крім того, є додаткові схеми підвищення точності, збіжності та стійкості обчислювального процесу. Дослідники пропонують різні варіанти композиції методів для цих етапів, тобто обчислювальні схеми, які мають певні обмеження та застереження в застосуванні.

Для зменшення часу симуляції, навіть за розрахунків на суперкомп'ютері, необхідно спростити математичну модель та обрати ефективну методику, що ґа-

рантує отримання адекватного результату. Отже, метою роботи є підвищення якості розрахунку хвильових функцій електронів у металевому кластері використанням оптимально дібраних методів та методик в обчислювальній схемі; забезпечення адекватності, стійкості та економічності самоузгоджених розрахунків енергетичних характеристик металевих кластерів.

Об'єктом дослідження є методика математичного моделювання хвильових функцій для нанокластерів із вакансіями. Предметом дослідження є способи підвищення ефективності розв'язання рівнянь Кона–Шема (Kohn–Sham, K–S) для сферичного нанокластера. Знаходження енергетичних характеристик кластера здійснюється самоузгодженим розв'язанням рівнянь математичної моделі, зокрема, системи одноелектронних рівнянь Шредингера (Schrödinger equation)

$$\nabla^2 \psi_i(r) - \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} [v_{\text{eff}}(r) - \varepsilon_i] + \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} \psi_i(r) = 0 \quad (1)$$

із граничними

$$\lim_{r \rightarrow 0} \psi_i(r) = \{1, l = 0; 0, l \neq 0\}, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \psi_i(r) = 0, \quad (2)$$

та початковими умовами

$$\lim_{r \rightarrow 0} \psi_i(r) = \left(\frac{r}{\hbar} \sqrt{2m\varepsilon_i} \right)^{l+1};$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_i(r) = \exp \left\{ -\frac{r}{\hbar} \left[2m[v_{\text{eff}}(r) - \varepsilon_i] + \hbar^2 \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \right\}.$$

де $\psi_i(r)$ — хвильова функція i -го електрона кластера; m — маса електрона; $\hbar$ — стала Дірака; $v_{\text{eff}}(r)$ —

профіль одноелектронного ефективного потенціалу; l — орбітальне квантове число; ε_i — власне значення енергії електрона.

Техніка моделювання полягає в послідовному наближенні до розв'язання доборою енергії електрона в заданому інтервалі з орієнтацією на граничні умови для розв'язку хвильового рівняння. Методи розв'язання рівнянь моделі потребують коректного використання, щоб отримати адекватні результати.

II. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ТА ОСНОВНІ СПІВВІДНОШЕННЯ

Моделювання фізичних об'єктів складається з двох етапів: моделінгу та симуляції. Головний критерій якості моделювання — це точність, яка є числовим параметром адекватності одержаних результатів у їхньому порівнянні з даними, отриманими експериментально, або з результатами моделювання на основі точніших моделей. Найбільше на адекватність впливають прийняті припущення та спрощення на етапі розробки моделі (моделінгу) [3]. Однак навіть за достатньо точної моделі результати симуляції можуть бути неадекватними внаслідок утрати стійкості обраного методу розв'язання рівнянь моделі. Математична модель також потребує адаптації до обраних методів симуляції, своєю чергою техніка симуляції теж адаптується до отриманої моделі.

Модель металевого нанокластера для поставленої задачі одержано з використанням формалізму DFT–KS. Етапи моделінгу описано в працях [4–6]. Сам кластер зображено металевою сферою в моделі стабільного желе.

Математична модель будується на основі одновимірного стаціонарного рівняння Шредингера (1), яке є нелінійним диференціальним рівнянням другого порядку. Задача погано обумовлена, має високий ступінь розмірності. Найбільш популярною схемою інтегрування рівняння Шредингера є композиція числового методу інтегрування з методом пристрілки (Straightforward Shooting Method), який дозволяє звести крайову задачу до послідовності розв'язань задач Коші [7]. Перевага методу пристрілки полягає в можливості розв'язання як лінійних, так і нелінійних диференціальних рівнянь.

Повну фундаментальну систему розв'язків можна отримати, використовуючи для розв'язання задач Коші явні або неявні методи. Серед явних популярними є схеми на основі однокрокового методу трапецій другого порядку, на основі методу четвертого порядку Рунге–Кутта (Runge–Kutta method) тощо. Серед неявних можна виділити метод Нумерова [8] та методи предиктора–коректора, наприклад схему спільного використання методів Адамса–Башфорта та Адамса–Маултона четвертого порядку [9].

Багатокроковий метод скінчених різниць Нумерова [10] використовує інформацію про функцію більше ніж в одній точці сітки. Для отримання обчислювальної схеми друга похідна апроксимується триточною

різницею формулою

$$\frac{f_{j+1} - 2f_j + f_{j-1}}{H^2} = \frac{1}{12}(f''_{j-1} + 10f''_j + f''_{j+1}),$$

де j — номер точки (ітерації), H — крок, f_j та f''_j — значення функції та її другої похідної у j -й точці.

Відтак знаходимо рекурентні формули для інтегрування вперед та назад. Метод Нумерова має недоліки, головним з яких є втрата стійкості під час розв'язання нелінійних диференціальних рівнянь з експоненціальними складниками. Застосовуючи цей метод для розв'язання поставленої задачі, спостерігаємо таке. Під час розв'язання рівняння в напрямку збільшення відстані від центра кластера функція прямує до нескінченності $\lim_{r \rightarrow \infty} \psi_i(r) \rightarrow \pm\infty$. Аналогічно під час руху в напрямку до центра кластера, $\lim_{r \rightarrow 0} \psi_i(r) \rightarrow \pm\infty$. Тому різні автори пропонують двобічне розв'язання (розв'язання рівняння з двох сторін “назустріч”) із зшиванням функцій.

Рис. 1. Схема зшивки функцій (a_0 — борівський радіус), отриманих за двобічного підходу для i -го електрона кластера з радіусом R . Пунктирна вертикальна лінія фіксує точку зшивання хвильових функцій $\psi_i^{\text{left}}(r)$ і $\psi_i^{\text{right}}(r)$
Fig. 1. Scheme of functions' crosslinking (a_0 is the Borh radius) realized by the two-sided approach for i -th electron of the cluster with radius R . The dotted vertical line fixes the stitching point of the wave functions $\psi_i^{\text{left}}(r)$ and $\psi_i^{\text{right}}(r)$

Отже, вислідна хвильова функція $\psi_i(r)$ (1→Crosspoint→2 на рис. 1) складатиметься з двох частин: $\psi_i^{\text{left}}(r)$ (1→Crosspoint), що є частиною хвильової функції, яку обчислюємо від центра кластера (пунктирна лінія 1→Crosspoint→4), а також $\psi_i^{\text{right}}(r)$ (2→Crosspoint), що є частиною хвильової функції, яку розраховуємо в напрямку до центра кластера (штрих-пунктирна лінія 2→Crosspoint→3).

Методична похибка Нумерова вища, ніж у методу Рунге–Кутта, але цей алгоритм ефективніший (економічніший), оскільки значення функції шукаються лише у вузлах сітки. Порівняно з методом матриць переносу, метод Нумерова має більшу продуктивність і менші вимоги до системних ресурсів. У джерелах [10–13] описані методи підвищення ефективності застосування цього методу в різних задачах.

У неявних методах інтегрування закладено алгоритм розв'язання отриманого нелінійного алгебраїчного рівняння (лінеаризація), наприклад, методом

Ньютона, Брента, половинного ділення (бісекції) [12] тощо. Якщо лінеаризацію здійснюємо методом Ньютона, то цей етап стає досить складним, оскільки потребує притягнення методу дискретизації для одержання значень якобіана на кожній ітерації (наприклад, формуванням “внутрішньої” задачі Коші). Метод Ньютона збігається дуже швидко, але якщо початкове наближення далеке від розв’язку або функція дуже круто змінюється (особливо це актуально для експоненційних функцій), результати розходяться. У такому разі метод бісекції (половинного ділення) із лінійною збіжністю буде надійнішим і забезпечить певне прискорення для цього етапу.

Загальна схема розв’язання подібних задач [14] також містить етап завдання кроку сітки та його варіації. Оскільки модель є нелінійною (містить експоненти), навіть суттєве зменшення кроку (збільшення кількості просторових точок сітки) не дозволяє отримати стійке розв’язання на всьому діапазоні розрахунку. Складні, але ефективні методи вибору кроку сітки значно збільшують час моделювання. Добре відомий ефективний Fourier grid Hamiltonian-метод має кубічну залежність від кількості точок сітки N , тобто час моделювання $t_{\text{comp}} \sim N^3$, що обмежує складність задачі (допустима кількість точок $N \leq 10^3$). Однак під час розрахунку характеристик великих кластерів кількість таких точок сягає десятків тисяч, тому необхідно розробити новий, більш економічний алгоритм вибору кроку.

Отже, методи на різних етапах розв’язання задачі мають такі проблеми: утрата стійкості — для етапу дискретизації, що впливає на адекватність; утрата збіжності — на етапах лінеаризації (розрахунок зупиняється або суттєво подовжується в часі, коли збільшується допустима кількість ітерацій або використовуються технології “рухомої” ділянки збіжності). Це, як і вибір оптимального кроку, впливає на економічність (витрати машинного часу та пам’яті) симуляції та на адекватність.

На адекватність результату числового розрахунку впливає також обрана точність даних. Наприклад, використання стандартних функцій MatLab може спростити роботу дослідника, однак результати розрахунку будуть неадекватними, оскільки максимальної точності цього математичного процесора в 64 біт недостатньо. Це виявилось в результаті наших досліджень, тому обчислювальна схема для симуляції енергетичних характеристик була реалізована цілком у програмному коді мовою C++ із прийнятим форматом даних Long double. Це забезпечило не тільки прийнятну точність результатів, але й зменшення часу розрахунку. Так, нейтрально заряджений кластер із 10 атомів розраховували в середовищі MatLab (Intel Pentium, 2.4 GHz, 8Gb RAM) приблизно 26 годин (результати неадекватні), а в програмі на C++ — приблизно 3 години (результати адекватні).

Загальний результат отримуємо зшиванням функції, яке здійснюється через прирівнювання частин функції та її похідної. Такий підхід додатково потребує розв’язання системи рівнянь зшивання, напри-

клад, методом Ньютона, що додатково збільшує час обчислення та породжує проблеми збіжності. У цій праці на основі чисельних розрахунків емпірично знайдено зону й точку зшивання для кожного кластера та розроблено просту методику організації цього етапу. Для задач цього дослідження ми сформували таку обчислювальну схему: метод пристрілки, метод Нумерова, метод бісекції для апроксимації граничної умови, допоміжні методи підвищення якості симуляції, технології зшивання з нормуванням, керування отриманими масивами даних тощо.

III. МОДЕЛЬ ТА МЕТОДИ

Спершу, як це зазначено вище, необхідно отримати найпростішу модель на етапі моделінгу. Використання методу DFT у версії Кона–Шема і наближення локальної густини для функціоналів обмінної та кореляційної енергій значно спрощує задачу знаходження профілю електронів і розрахунків енергетичного спектра. У моделі стабільного желе моновакансію зображують у вигляді сферичної центрованої дірки в однорідному позитивно зарядженому фоні кластера, який створюється йонами. Сферична симетрія дозволила розділити змінні у хвильовому рівнянні (1). У цьому разі одноелектронні хвильові функції та енергії характеризуються радіальним n_r та орбітальним l квантовими числами.

Повну енергію металевої сфери радіуса R з вакансією в центрі зображено у вигляді функціонала електронної густини $E[n(r)]$ [5]. Просторові розподіли електронів

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2$$

та електростатичного потенціалу $\phi(r)$ (профілі) обчислюють розв’язанням системи i рівнянь (1) сумісно з рівнянням Пуассона [8].

Розв’язання цієї задачі є ітераційним процесом уточнення ефективного одноелектронного потенціалу як зовні, так і поблизу вакансії із розподілом електронної густини в ролі змінної. Розрахунок іде “з обох боків”, а результати зшиваються в точці Crosspoint (рис. 1). До і після цього функції нормуються. Оскільки другою граничною умовою для розв’язання хвильового рівняння є рівняння (2), то під час пошуку власного значення методом пристрілки орієнтуються не на значення хвильової функції, а лише на її знак, а сам розрахунок триває, доки власне значення не перестане змінюватися (досягається границя точності). Отже, розрахунок проводиться з максимальною точністю для власного значення та частини хвильової функції, що локалізована у кластері та на його околицях. Для розв’язання поставленої задачі розроблено програми мовою C++ (1250 рядків) як для реалізації на суперкомп’ютері з можливістю розпаралелювання процесів, так і для звичайного комп’ютера.

Після старту програми запускаємо алгоритм ініціалізації системи, завдання її початкового стану, пер-

ше наближення, що придатне для подальшого розрахунку. Відтак починається основний цикл, що являє собою ітераційний процес знаходження стабільного стану системи. Цикл має дві умови виходу: якщо кількість ітерацій (тобто кількість повторів обчислювальної схеми) перевищує задане число (приймалося 1200) або сукупна зміна профілю наближається до прийнятої обчислювальної помилки (тобто забезпечується максимально можлива точність).

Якщо цих умов не виконано, знову запускаємо підпрограму знаходження всіх можливих енергетичних станів електронів у потенціальній ямі поточної форми і хвильових функцій, що відповідають цим станам. Після чого виконується розподіл електронів за енергетичними рівнями на основі принципу мінімуму енергії системи. Знаючи розподіл електронів за рівнями і форму хвильових функцій, що цим електронам відповідають, розраховуємо розподіл електронної густини.

За отриманими результатами розподілу електронної густини та значеннями електростатичного потенціалу обчислюємо ефективний одноелектронний потенціал, що складається з електростатичного, обмінно-кореляційного потенціалів та псевдопотенціального доданка [5]. Збільшивши поточне значення лічильника циклу, обчислюємо різницю між попереднім і поточним значеннями ефективного потенціалу як суму модулів їхніх різниць у кожній точці.

Для забезпечення стійкості розв'язку в процесі розрахунку були запропоновані та використані кілька "штучних" прийомів. Наприклад, обмеження зміни електростатичного потенціалу $\phi(r)$ через його зіставлення з результатами попередньої ітерації, для чого розроблено методику модифікації значення вагових коефіцієнтів для кластерів із різною кількістю атомів. Підпрограма для умовної модифікації коефіцієнтів, що визначають внесок попереднього та поточного електростатичного потенціалів у вислідний, базується на формулі:

$$\phi_j(r) = a\phi_{j-1}(r) + b\phi(r),$$

де a та b вагові коефіцієнти, $a + b = 1$,

$$\begin{aligned} \phi(r) = 4\pi e \left\{ \frac{1}{r} \int_0^r dr' r'^2 [n(r') - \rho(r')] \right. \\ \left. + \int_r^\infty dr' r' [n(r') - \rho(r')] \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

— деякий проміжний (опорний) результат у межах цієї ітерації j , який просто впливає на зміну ϕ_j , але, на відміну від ϕ_j , нікуди не записується. Тут $\rho(r)$ — ступінчастий розподіл позитивного зарядженого желе у кластері.

Для маленьких кластерів із числом атомів < 10 початкове значення коефіцієнтів a та b обираємо емпірично на рівні 0.7 та 0.3, відповідно. Для великих кластерів використовуємо формулу $b = 3/N$.

Після 200 ітерації значення b зменшується залежно від обчисленої відносної різниці в кожній точці між

потенційними профілями (параметр η) за такою схемою:

$$\begin{cases} b = b/250, \eta > 8 \cdot 10^{-11}, \\ b = b/100, 8 \cdot 10^{-11} \geq \eta > 8 \cdot 10^{-16}, \\ b = b/10, \eta \leq 8 \cdot 10^{-16}. \end{cases}$$

Емпірично визначено граничне значення $\eta_{\text{ст}} \approx 8 \cdot 10^{-19}$, за якого зміна профілю стає близькою до числової помилки цього обчислення. Отже, вона характеризує максимальну точність, з якою може бути обчислений профіль за обраного типу даних. У 80-ти бітному форматі LongDouble точність становить 19–20 знаків після Floating Point. Завершивши ітераційний процес, розраховуємо обмінно-кореляційну енергію [5] і повну енергію кластера.

Для збереження результатів використовуємо 2 текстові файли. Перший — для збереження розподілів, профілів та хвильових функцій, що відповідали кінцевому стану системи, а другий — для збереження енергетичних характеристик системи, власних значень енергетичних рівнів та їхніх квантових чисел зокрема.

У тілі основної програми є підпрограма для розв'язання хвильового рівняння методом Нумерова на основі формули (одиниці Гартрі)

$$\begin{aligned} \psi_j = \frac{\left[2 + \frac{5}{3} dr^2 \left(v_{\text{eff}, j-1} - \varepsilon_i + \frac{l(l+1)}{2r_{j-1}^2} \right) \right] \psi_{j-1}}{1 - \frac{1}{6} dr^2 \left(v_{\text{eff}, j} - \varepsilon_i + \frac{l(l+1)}{2r_j^2} \right)} \\ - \frac{\left[1 - \frac{1}{6} dr^2 \left(v_{\text{eff}, j-2} - \varepsilon_i + \frac{l(l+1)}{2r_{j-2}^2} \right) \right] \psi_{j-2}}{1 - \frac{1}{6} dr^2 \left(v_{\text{eff}, j} - \varepsilon_i + \frac{l(l+1)}{2r_j^2} \right)}. \end{aligned}$$

У потенціальній ямі кластера отримуємо всі можливі енергетичні рівні (власні значення) та хвильові функції валентних електронів. Ці дані зберігаються разом із квантовими числами, що їм відповідають. Розгляньмо цю частину розрахунку докладніше.

Спершу визначаємо весь інтервал енергій кластера, у якому проводитиметься пошук, визначаємо крок та границі інтервалу, відтак формуємо таблицю значень енергій в інтервалі із заданим кроком. Цю таблицю використаємо в подальшому для пошуку власних значень (точніше, інтервалів, у яких вони знаходяться). Далі запускаємо циклічний процес пошуку власних значень для кожного орбітального квантового числа l , починаючи з нуля. Він завершується тоді, коли для останнього значення l не можна знайти жодного власного значення.

За отриманою сіткою енергій обчислюємо хвильові функції та зберігаємо їхнє значення в останній точці (в інший масив). Потім переглядаємо цей масив і визначаємо інтервали, у яких відбувся перехід через нуль. У таких інтервалах запускається алгоритм пошуку власного значення та відповідної до нього хвильової функції.

Цикл завершується, коли будуть перебрані всі власні значення в потенційній ямі для кожного орбітального квантового числа. Порядковий номер власного

значення для цього орбітального квантового числа є головним квантовим числом. За результатами розрахунку методом пристрілки отримуємо власні значення енергетичного рівня та першої частини її хвильової функції.

Методика зшивання базується на таких принципах. Для знаходження повної хвильової функції використовуємо власне значення та частину хвильової функції. Спочатку розраховуємо хвильову функцію від 0 до ∞ (умовна точка, де ймовірність знаходження електрона сягає 1 із заданою точністю) для визначення знака на кордоні заданих інтервалів. Ця процедура повторюється для різних значень енергії, допоки методом бісекції (половинного ділення) не буде знайдений інтервал, де відбувається перехід функції через нуль. У цьому інтервалі знаходимо розв'язок із заданою точністю. Максимальну кількість ітерацій у методі бісекції приймали 200.

Закінчивши цей розрахунок, обчислюємо хвильову функцію з останньої точки до емпірично визначеної, яка віддалена на відстань половини радіуса комірки Вігнера-Зайтца, тобто $r = R + 0.5r_0$. В околицях цієї точки, де похідні обох частин функцій збігаються, зшиваємо функції за такою методикою.

Оскільки амплітудні значення цих конформних функцій у точці зшивання можуть відрізнятися, необхідно під час зшивання звести їх до одного рівня, помноживши одну з частин на відповідний коефіцієнт, тобто нормувати. Отриманий результат записуємо в новий масив, після чого виконуємо ще одне нормування функції відповідно до правил квантової механіки щодо ймовірності знаходження частинки в об'ємі $\int_0^\infty |\psi_i|^2 dr^3 = 1$ для того, щоб забезпечити адекватність розрахунку електронної густини.

Отже, повна хвильова функція складається з двох частин. Першу розраховуємо з початку координат, другу — з кінця, за однакових значень орбітального квантового числа й енергії. Отримані результати при цьому завантажуються в окремі масиви. Далі цикл повторюється для наступного значення орбітального квантового числа. Власні значення та відповідні хвильові функції сортуємо/ранжуємо за критерієм збільшення енергії.

Окремої уваги потребує алгоритм вибору кроку інтегрування. Розрахунки проводили в атомній системі одиниць Гартрі. Крок дискретизації по координаті r в межах кластера становить приблизно $0.002a_0$, де a_0 — борівський радіус. Однак використання такого кроку на всій вісі r приведе до значного збільшення пам'яті комп'ютера та часу розрахунку. Оскільки за межами кластера хвильова функція змінюється досить повільно, крок дискретизації доцільно збільшити. Одразу за межами кластера він збільшується вдвічі, а потім, за $r = 250a_0$, ще вдвічі. Після досягнення значення $r = 550a_0$ крок збільшується ще у вісім разів. Використання цього прийому дозволяє суттєво збільшити швидкість симуляції за збереження точності обчислень.

IV. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За цією методикою самоузгоджено розраховано просторові профілі розподілу електронів $n(r)$, електростатичного $\phi(r)$ та ефективного $v_{\text{eff}}(r)$ потенціалів, які дозволяють обчислити повну енергію кластера. Розраховували приблизно до $r = R + 900 a_0$.

На рис. 2 зображено профілі електронного розподілу та ефективного потенціалу суцільних кластерів (суцільні лінії) та кластерів з вакансією в центрі (штрихові лінії) для негативно заряджених (1), нейтральних (2) та позитивно заряджених (3) кластерів Mg і Al.

Рис. 2. Профілі електронного розподілу та ефективного потенціалу для кластерів Mg і Al, які містять 12 атомів.

R і r_0 — радіуси кластера та вакансії, відповідно
Fig. 2. Profiles of electronic and effective potential space distributions for Mg and AL clusters, which include 12 atoms. R and r_0 are the radii of the cluster and vacancy, respectively

У таблицях 1 та 2 наведено порівняння результатів розрахунків цих експериментів для суцільних кластерів та кластерів з моновакансією в центрі, а також з *ab-initio* обчисленнями [15].

Залежно від кількості атомів у кластері, розрахунок його енергетичних характеристик займає від 3 до 28 годин на процесорі Intel Xeon 5345 2.2 ГГц. З огляду на це для розрахунку енергетичних характеристик вирішено використати суперкомп'ютер СКІТ-3 Інституту кібернетики ім. В. М. Глушкова НАН України ($R_{peak} = 7.4$ Tflops).

N	IP_N	$IP_{N,v}$	IP_{exp}	EA_N	$EA_{N,v}$	EA_{exp}
17	4.25	4.31	3.75	1.90	1.99	1.70
18	4.30	4.35	3.83	1.64	1.01	1.50
19	3.96	3.22	3.61	1.63	1.46	1.64
20	3.90	3.22	3.76	1.15	1.35	1.34
21	3.41	3.35	3.41	1.26	1.43	1.36
22	3.49	3.46	3.57	1.35	1.40	1.46
33	3.98	4.04	3.42	2.04	2.12	1.63
34	4.00	4.06	3.60	1.66	1.47	1.45
35	3.58	3.36	3.36	1.69	1.53	1.66
36	3.59	3.40	3.57	1.72	1.58	1.58
39	3.61	3.48	3.57	1.80	1.74	1.84
46	3.64	3.71	3.48	1.89	1.98	1.63
47	3.66	3.73	3.25	1.93	2.01	1.79
48	3.68	3.75	3.43	1.96	2.04	1.75
49	3.70	3.77	3.37	1.99	2.06	1.84
57	3.83	3.88	3.44	2.19	2.24	1.86
58	3.85	3.89	3.47	1.70	1.69	1.72
59	3.33	3.31	3.33	1.72	1.72	1.81
90	3.75	3.75	3.39	2.25	1.93	2.01
91	3.75	3.34	3.40	2.34	1.91	2.03
92	3.73	3.32	3.46	1.77	1.81	1.85
93	3.19	3.22	3.29	1.79	1.83	1.87
94	3.20	3.23	3.25	1.81	1.85	1.89

Табл. 1. Значення потенціалу іонізації для суцільного кластера IP_N , кластера з вакансією $IP_{N,v}$, а також енергією прилипання електронів EA_N та $EA_{N,v}$ для кластерів Na (eV), розраховані за методикою [5]. Експериментальні значення IP_{exp} (Na_{17-94} — [16], $Na_{132-140}$ — [17]) і EA_{exp} (Na_{17-196} — [17])

Table 1. The values of the ionization potential for a solid cluster IP_N , a cluster with a vacancy $IP_{N,v}$, as well as the adhesion energy of electrons EA_N and $EA_{N,v}$ for Na (eV) clusters, calculated by the method [5]. Experimental values IP_{exp} (Na_{17-94} — [16], $Na_{132-140}$ — [17]) and EA_{exp} (Na_{17-196} — [17])

Як показали численні розрахунки, симуляція погано піддається розпаралелюванню, однак розрахунки можливо розподілити за потоками обчислень кластерів із різними параметрами (заряд, наявність вакансії тощо). Зважаючи на це, програму доповнили MPI

[18]-процедурами, але їхні функції були обмежені розподілом за потоками розрахунків кластерів одного металу з різними параметрами.

Перевагою запропонованої обчислювальної схеми для обраної моделі є підвищення ефективності моделювання/симуляції: підвищення точності та економічності з одночасним зниженням часу симуляції.

N	$\varepsilon_{N,v}^{vac,Sh}$		$\varepsilon_{N,v}^{vac,blow}$	
	Ця праця	[15]	Ця праця	[15]
55	1.80	1.35	0.49	0.49
147	1.58	1.18	0.66	0.43/0.63

Табл. 2. Енергія утворення вакансії (в eV) для нейтральних кластерів Na_N за механізмом Шоттки $\varepsilon_{N,v}^{vac,Sh}$ та механізмом видудання пухирця $\varepsilon_{N,v}^{vac,blow}$ (деталі див. у [5])
Table 2. Vacancy formation energy (in eV) for neutral clusters Na_N by the Schottky mechanism $\varepsilon_{N,v}^{vac,Sh}$ and the bubble blowing mechanism $\varepsilon_{N,v}^{vac,blow}$ (see [5] for details)

Недоліком запропонованого підходу є обмеження максимальної величини кластера (170–270 атомів). Це пов'язано з близькістю верхніх енергетичних рівнів із різними орбітальними квантовими числами. Під час ітераційного процесу енергетичні рівні, що близькі до рівня Фермі, у ранжувальній таблиці можуть помінятися місцями. Як наслідок, з умови мінімальності повної енергії системи під час розрахунку електронної густини буде використано випадковий рівень, що викличе сильну зміну електронного профілю, та, як наслідок, суттєву зміну одноелектронного ефективного потенціалу. Все це призведе до втрати збіжності та адекватності. Цю проблему можна розв'язати за рахунок примусової фіксації верхнього енергетичного рівня. Реалізацію цього підходу плануємо в наступних роботах за цією тематикою.

V. ВИСНОВКИ

Запропоновано нову методику моделювання енергетичних характеристик кластерів із моновакансією в центрі. Результати порівнювали з даними експериментів для суцільних кластерів та кластерів з моновакансією в центрі (табл. 1), а також з *ab-initio*-обчисленнями (табл. 2), похибка моделювання не більше 15%.

Наукова новизна дослідження полягає в отриманні нових способів підвищення якості моделювання (адекватності, трудомісткості/економічності, збіжності та стійкості) сферичного кластера з вакансією за рахунок вибору ефективної обчислювальної схеми. Для забезпечення збіжності та стійкості етапу симуляції та отримання адекватного результату запропоновано економічну методику “двобічного” розрахунку хвильової функції методом Нумерова з попереднім пере-

творенням крайової задачі на задачу Коші методом пристрілки.

Запропоновано просту ступінчасту схему зміни кроку сітки, алгоритми обмеження зміни електростатичного потенціалу, нормування функцій тощо. Апроксимували (лінеаризували) граничні умови методом бісекції. Для підвищення точності розрахунку обрано 80-ти бітний тип даних LongDouble.

Практична значущість отриманих результатів полягає в тому, що запропонована обчислювальна схема за певних спрощень вихідної моделі дозволила вперше отримати енергетичні характеристики кластерів значних розмірів K, Li, Rb, Cs, Na, Mg та Al із вакансіями та без них.

Надалі буде проведена модифікація моделей та

методики симуляції для дослідження нанорозмірних систем вільної геометрії за збільшення розміру кластера.

Тема дослідження пов'язана з науковою роботою, що виконувалась на кафедрі Мікро- та наноелектроніки Національного університету "Запорізька Політехніка" "Розмірні електронні ефекти в металевих наноструктурах і нанодфектах металу" (затверджена наказом МОНУ № 1193 від 25.10.12 р., номер державної реєстрації 0113U001097), а також з кафедральною держбюджетною темою "Моделювання пристроїв, структур і матеріалів мікро- та наноелектроніки" (затверджена наказом ЗНТУ № 220 від 14.04.2015 р., номер реєстрації 04315).

-
- [1] M. Grasso, Prog. Part. Nucl. Phys. **106**, 256 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.pnpnp.2019.02.002>.
 - [2] A. Patra, J. E. Bates, J. Sun, J. P. Perdew, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **114**, E9188 (2017); <https://doi.org/10.1073/pnas.1713320114>.
 - [3] O. V. Vasylenko, Ja. I. Petrenko, Radio Electronics, Computer Science, Control. **4**, 11 (2016); <https://doi.org/10.15588/1607-3274-2016-4-2>.
 - [4] V. V. Pogosov, V. I. Reva, Ukr. J. Phys. **62**, 790 (2017); <https://doi.org/10.15407/ujpe62.09.0790>.
 - [5] V. V. Pogosov, V. I. Reva, J. Chem. Phys. **148**, 044105 (2018); <https://doi.org/10.1063/1.5017961>.
 - [6] V. V. Pogosov, V. I. Reva, Phys. Solid State **60**, 634 (2018); <https://doi.org/10.1134/S1063783418040248>.
 - [7] A. W. Sandvik, *Numerical Solutions of the Schrödinger Equation* (PY502, Boston University, 2016)
 - [8] B. V. Numerov, Astron. Nachr. **230**, 359 (1927); <https://doi.org/10.1002/asna.19272301903>.
 - [9] A. Udala, R. Reeder, E. Velmrea, P. Harrison, Proc. Estonian Acad. Sci. Eng. **12**, 246 (2006).
 - [10] F. Caruso, V. Oguri, Rev. Bras. Ensino Fis. **36**, 1806 (2014); <https://doi.org/10.1590/S1806-11172014000200010>.
 - [11] J. L. M. Quiroz González, D. Thompson, Comp. Phys. **11**, 514 (1997); <https://doi.org/10.1063/1.168593>.
 - [12] Z. Wang, Q. Chen, Comput. Phys. Commun. **170**, 49 (2005); <https://doi.org/doi:10.1016/j.cpc.2005.01.018>.
 - [13] T. Cosmin, R. Mihai, N. P. Niculae, Univ. Politech. Bucharest Sci. Bull. Ser. A **69**, 57 (2007).
 - [14] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes, 3rd ed.: The Art of Scientific Computing* (Cambridge University Press, 2007).
 - [15] M. Itoh, V. Kumar, Y. Kawazoe, Phys. Rev. B **73**, 035425 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035425>.
 - [16] W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
 - [17] O. Kostko, Ph. D. Thesis (University of Freiburg, 2007).
 - [18] T. Wang, K. Vasko, Z. Liu, H. Chen, W. Yu, Int. J. High Perform. Comput. Appl. **30**, 241 (2016); <https://doi.org/10.1177/1094342015618017>.

INCREASING THE EFFICIENCY OF MODELING THE ENERGY CHARACTERISTICS OF NANOCLOUDS

O. V. Vasylenko, V. I. Reva, V. V. Pogosov
Zaporizhzhia Polytechnic National University,
64, Zhukovsky St., Zaporizhzhia, UA-69063, Ukraine

Context. The paper presents a computational scheme and a number of techniques for increasing the efficiency of mathematical modeling of the energy characteristics of metal clusters with vacancies. The object of the research is the process of calculating wave functions and finding eigenvalues using the Numerov and the shooting methods.

Objective. The objective of the research is to improve the quality of the calculation of the wave functions of electrons in a metal cluster by using optimally selected methods and techniques in the computational scheme, to ensure the adequacy, stability and cost-effectiveness of self-consistent calculations of the energy characteristics of metal clusters by limiting the change in the electrostatic potential within a single iteration, choosing the optimal integration step and data presentation format.

Method. At the modeling stage, to increase the efficiency, the electron Density Functional Theory was used in conjunction with the Kohn–Sham version for the stabilized jellium model taking into account the

local density approximation for calculating the energy characteristics of nanoclusters. At the simulation stage, the one-electron wave function was calculated by “stitching” it from two parts at an empirically selected point with normalization before and after the procedure. A number of techniques have been developed to improve the quality of the simulation: calculating the optimal step, limiting changes in the electrostatic profile, managing the resulting data arrays, etc. For calculations on a supercomputer, the distribution between the flows was carried out.

Results. At the modeling stage, economic models of the metal sphere with a vacancy in the center were developed. For the simulation stage, a method of stable two-sided calculation of the wave function using the shooting and the Numerov methods with the optimal step has been developed. The full computational scheme for the simulation is implemented in C ++ for calculation on a PC and on a supercomputer. The simulation results were compared with the *ab-initio* calculation data and experimental data for Cs, Rb, K, Na, Li, Mg, and Al clusters with and without vacancies (calculation error $< 15\%$).

Conclusions. The developed computational scheme and modeling technique allow increasing the simulation efficiency and obtaining adequate energy characteristics of metal spherical nanoclusters with and without vacancies. Further research might focus on the modification of models and simulation techniques for the study of layered nanoscale systems.

Key words: modeling, simulation, stability, adequacy, wave function, metal nanoclusters, energy characteristics.