

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени П. Н. ЛЕБЕДЕВА

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ
ПО ФИЗИКЕ

3

Москва — 2017

Информация

Страница журнала “Краткие сообщения по физике ФИАН” в интернете:

<http://ksf.lebedev.ru>

Издательство ALLERTON PRESS, INC., 18 WEST 27-th STR. NEW YORK,
N.Y. 10011 USA издает на английском языке полный перевод журнала “КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ ПО ФИЗИКЕ” под названием Bulletin of the Lebedev Physics Institute
(Russian Academy of Sciences), volume 44 (2017).

РЕДКОЛЛЕГИЯ

Н. Н. Колачевский – главный редактор
О. Н. Крохин – зам. главного редактора
В. П. Силин – зам. главного редактора
Л. Л. Чайков – ответственный секретарь
П. И. Арсеев – член редколлегии
И. Г. Зубарев – член редколлегии
В. К. Конюхов – член редколлегии
Ю. А. Михайлов – член редколлегии
А. И. Никишов – член редколлегии
Н. Г. Полухина – член редколлегии
А. А. Рухадзе – член редколлегии
В. Н. Сорокин – член редколлегии

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ РУТИЛА МЕТОДОМ ХАРТРИ–ФОКА–РУТААНА В ПРИБЛИЖЕНИИ КО ЛКАО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА

М. А. Казарян¹, С. Г. Кузнецов², А. В. Обходский², А. С. Попов²

Рассмотрена методика расчета характеристик материалов с применением метода Хартри–Фока–Рутаана в приближении КО ЛКАО с использованием модели циклического кластера. Результаты численных исследований верифицированы для системы TiO_2 . Для рассматриваемой системы произведен расчет минимума запрещенной зоны (2.9 эВ).

Ключевые слова: кристалл, методика расчета свойств, рутил, циклический кластер, программный комплекс.

Введение. Несмотря на попытки ускорить расчеты методом Хартри–Фока [1–3], существует ряд причин, по которым расчет реальных кристаллов классическим методом затруднен. Кристалл объемом один кубический миллиметр содержит в себе колоссальное количество атомов, что делает расчеты реальных объектов практически невозможными, ввиду отсутствия достаточного количества вычислительных ресурсов для выполнения расчетов за обозримый промежуток времени [4].

Существует несколько подходов к решению поставленной задачи. Например, элементарная ячейка на своих границах замыкается псевдоатомами и происходит расчет полученной системы. Этот способ является эффективным, если основным критерием служит достижение наименьшего времени расчета, однако точность такого подхода невысокая.

Другой подход основан на “зацикливании” элементарной ячейки или кластера. Трудность расчета кристаллов этим способом состоит в бесконечном количестве электронов в системе, в то время, как построение матрицы плотности возможно только при задании

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634034 Россия, Томск, пр-т Ленина, 30.

конечного числа электронов. Эту проблему можно решить наложением циклических граничных условий [5].

Эксперимент. В настоящей работе на основе экспериментально полученных геометрических координат ($a = b = 4.602 \text{ \AA}$, $c = 2.956 \text{ \AA}$ [6]) элементарной ячейки идеально-го кристалла рутила (пространственная группа $P4_2/mnm - D_{4h}^{14}$) производился расчет зонной структуры методом Хартри–Фока в приближении КО ЛКАО (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей) с использованием модели циклического кластера (ЦК) [5].

В КО ЛКАО одноэлектронные функции для кристалла строятся как линейные комбинации блоховских сумм атомных орбиталей, состоящих из коэффициентов $C_{np}(k)$ и блоховских функций $b_{pk}(r)$:

$$\varphi_{nk}(r) = \sum_p C_{np}(k) b_{pk}(r). \quad (1)$$

Коэффициенты $C_{np}(k)$ находятся с помощью вариационного принципа из уравнений Хартри–Фока–Рутаана:

$$\sum_p F_{pq}(k) C_{np}(k) = E_n(k) \sum_p S_{pq}(k) C_{np}(k). \quad (2)$$

Матрица Фока $F_{pq}(k)$ находится как сумма матриц $H_{pq}(k)$ и $G_{pq}(k)$, элементы которых определяются следующим образом:

$$H_{pq}(k) = \int b_{pk}^*(r) \left[-\frac{1}{2} \Delta - \sum_A \frac{Z_A}{|r - R_A|} \right] b_{qk}(r), \quad (3)$$

$$G_{pq}(k) = \sum_{s,t} \sum_{k'} P_{st}(k') \left[(b_{kp} b_{kq} | b_{k's} b_{k't}) - \frac{1}{2} (b_{kp} b_{k's} | b_{k't} b_{kq}) \right]. \quad (4)$$

Матрица плотности для кристаллов рассчитывается по формуле:

$$P_{st}(k') = 2 \sum_m C_{ms}(k') C_{mt}^*(k'). \quad (5)$$

Решеточные суммы матричных элементов (матриц Фока и интегралов перекрытия), рассчитываются по функциям из нулевой (центральной) ячейки:

$$F_{pq}(k) = \sum_n F_{p0,qn} \exp(ika_n), \quad (6)$$

$$S_{pq}(k) = \sum_n S_{p0,qn} \exp(ika_n). \quad (7)$$

При решении уравнений Хартри–Фока–Рутаана для кристаллов для фиксированного значения k необходимо знать $C_{np}(k)$ всей приведенной зоны Бриллюэна, поскольку конкретный вид матричных элементов $F_{pq}(k)$ следующий:

$$F_{p0,qn} = H_{p0,qn} + G_{p0,qn}, \quad (8)$$

где $H_{pq}(k)$ – элементы Гамильтониана для кристалла, который содержит энергию взаимодействия электрона с остовами $V(r)$, а также его кинетическую энергию. Двухэлектронная составляющая $G_{pq}(k)$ содержит суммирование по занятым состояниям:

$$G_{p0,qn} = \frac{1}{N} \sum_{rs} \sum_{k'} P_{rs}(k') \sum_{n'n''} \exp\{ik(a_{n'} - a_{n''})\} [(p0, qn|rn', sn'') - \frac{1}{2}(p0, rn|qn', sn'')]. \quad (9)$$

В итоге для самосогласованного расчета электронной структуры кристалла необходимо вычислять (9) на каждом шаге итерационного процесса по большому числу занятых электронных состояний.

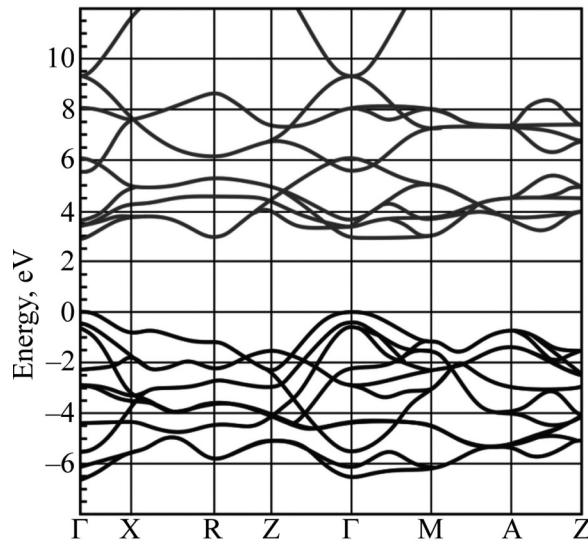


Рис. 1: Зонная диаграмма рутила. По оси абсцисс обозначены значения волнового вектора в зоне Бриллюэна для нескольких направлений, по оси ординат – величины энергий электронных состояний. Верхняя группа – $Ti\ 3d$ орбиталь, нижняя группа состоит из $O\ 2p$ и $Ti\ 3p$ орбиталей.

Также в расчетах применялись математические выкладки из работ [5–7], где изложена методология расчета идеального кристалла с применением модели циклического кластера.

Модель, описываемая представленными уравнениями, была реализована в программном комплексе моделирования свойств материалов, при помощи которого производились расчеты.

Результаты. Результаты расчетов представлены на рис. 1 и в табл. 1. В качестве численно представленного значения была выбрана ширина запрещенной зоны, которую можно сравнить с результатами других работ, включенных в табл. 1.

Описываемый в работе метод обозначен в табл. 1 “КО ЛКАО ЦК”. Результат, полученный в работе, соответствует диапазону экспериментальных значений. Расчеты производились для идеальной кристаллической решетки рутила, которая в действительности таковой не является.

Т а б л и ц а 1

Значения ширины запрещенной зоны, рассчитанные методом КО ЛКАО ЦК и другими методами

Метод	Ширина запрещенной зоны (минимум), эВ
КО ЛКАО ЦК	2.9
DFT-PBE (обобщенное градиентное приближение в теории функционала плотности)	1.86 [8]
DFT-PBE (обобщенное градиентное приближение в теории функционала плотности)	1.88 [9]
DFT-PBE (обобщенное градиентное приближение в теории функционала плотности)	1.97 [10]
DFT-HSE06 (разновидность гибридного функционала для теории функционала плотности)	3.39 [9]
PBE-G ₀ W ₀ (DFT-PBE с использованием функций Грина и экранирующего потенциала)	3.46 [9]
HSE06-G ₀ W ₀ (DFT-HSE06 с использованием функций Грина и экранирующего потенциала)	3.73 [9]
Эксперимент	3.3 ± 0.5 [11]

Экспериментальные данные, представленные в табл. 1, получены при анализе реального кристалла, которому свойственны дефекты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Соглашение о предоставлении субсидии RFMEFI57814X0095 от 28.11.2014 г.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] И. А. Обжерин, Ф. Н. Ясинский, В. В. Соцкий, Жидкие кристаллы и их практическое использование, № 4, 91 (2014).
- [2] Yu. B. Malykhanov, R. N. Pravosudov and V. V. Meshkov, Journal of Structural Chemistry **2**, 175 (2000).
- [3] А. И. Свитенков, Д. М. Спельников, В. Г. Маслов, А. В. Бухановский, Известия высших учебных заведений: приборостроение, № 12, 25 (2013).
- [4] А. Ю. Куксин, А. В. Ланкин, И. В. Морозов и др., Программные системы: теория и приложения, № 1, 191 (2014).
- [5] Р. А. Эварестов, И. И. Тупицын, Физика твердого тела **44**(9), 1582 (2002).
- [6] T. M. Sabine and C. J. Howard, Acta Crystallogr., Sect. B. Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **38**, 701 (1982).
- [7] В. А. Верязов, А. В. Леко, Р. А. Эварестов, Физика твердого тела **41**(8), 1407 (1999).
- [8] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, Phys. Chem. Phys. **16**, 20382 (2014).
- [9] M. Landmann, E. Rauls, and W. G. Schmidt, J. Phys., Condens. Matter, **24**, 195503 (2012).
- [10] T. Mahmood, C. Cao, W. S. Khan et al., Phys. B **407**, 958 (2012).
- [11] Y. Tezuka, Y. Shin, T. Ishii et al., J. Phys. Soc. Japan, **63**, 347 (1994).

Поступила в редакцию 20 октября 2016 г.