

УДК 537.531:539.21:539.192

## УПРОЩЕННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

Н. Ф. Ефремов

*Проводится сравнение результатов расчета электронной плотности, уравнения состояния и фононного спектра, выполненных в рамках самосогласованного и несамосогласованного подходов. Предложенный метод параметризации электронной плотности в кристалле позволяет значительно ускорить расчет полной энергии, электронного отклика и упругих свойств кристаллов. Результаты обоих подходов хорошо согласуются между собой и с данными эксперимента.*

Большого успеха удалось достичь в расчетах веществ с появлением теории функционала плотности (ТФП) [1]. Для практического применения ТФП для расчета электронной плотности Коном и Шэмом была предложена схема расчета [2], которая позволяет построить итерационный вычислительный процесс, сходящийся к самосогласованной в смысле схемы Кона-Шэма плотности. Основными идеями являются положения о зависимости энергии состояния вещества только от плотности его электронного газа и об описании электронов вещества с помощью одноэлектронного уравнения Шредингера в эффективном потенциале и построении этого потенциала. Данная схема хорошо известна, поэтому мы лишь приведем самосогласованную систему уравнений в приближении локальной плотности (ПЛП), в котором были получены все результаты данной работы. Выглядит схема следующим образом: по входной плотности  $n^i(\mathbf{r})$  строится эффективный потенциал  $V^i(\mathbf{r}) \equiv V(n(\mathbf{r}))$

$$\begin{aligned}
 V(n(\mathbf{r})) &= \phi(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + \mu_{xc}(\mathbf{r}) = \\
 &= \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \sum_R \frac{Z_R}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} + n(\mathbf{r}) \left. \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n(\mathbf{r})} + \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})),
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где  $\mathbf{R}$  – положения ядер,  $Z_R$  – их заряды,  $E_{xc}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})$  – обменно-корреляционная энергия. Затем решается одноэлектронное уравнение Шредингера в построенном потенциале

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V^i(\mathbf{r}) - \epsilon_n\right] \Psi_n^i = 0 \quad (2)$$

и из найденных волновых функций строится выходная плотность

$$n_{out}^i(\mathbf{r}) = \sum_n a_n |\Psi_n^i|^2, \quad (3)$$

где  $a_n$  – числа заполнения. Полная энергия определена функционалом

$$E_{tot}[n(\mathbf{r})] = T_0 + \int n(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2}\phi(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r})\right] d\mathbf{r} + E_{xc} + E_N, \quad (4)$$

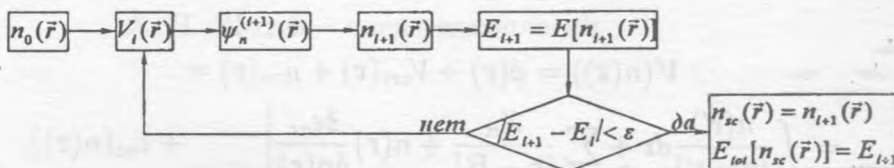
где  $E_N$  – энергия ядер, а кинетическая энергия  $T_0$  равна сумме кинетических энергий отдельных электронов, выраженных из уравнения Шредингера (2). В результате получаем

$$E[n(\mathbf{r})] = \sum_n a_n \epsilon_n - \int n(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2}\phi(n(\mathbf{r})) + \frac{d\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))}{dn(\mathbf{r})}\right] d\mathbf{r} + E_N. \quad (5)$$

По выходной плотности определяется энергия  $E^i \equiv E_{tot}[n_{out}^i(\mathbf{r})]$  и, если отклонение ее от энергии, полученной на предыдущей итерации, не превышает заданной точности  $\epsilon$ , то считается, что полученная плотность  $n_{out}^i$  – самосогласованная. В противном случае строится входная плотность для следующей итерации, например, способом

$$n^{i+1}(\mathbf{r}) = (1 - \alpha)n^i(\mathbf{r}) + \alpha n_{out}^i(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где коэффициент подмешивания  $\alpha$  выбирается  $\sim 0.1 - 0.3$ . Изобразим схему процесса символически:



На электронной плотности, самосогласованной в смысле этой схемы, функционал полной энергии (5) имеет минимум, следовательно самосогласованная плотность является электронной плотностью основного состояния – правильной электронной плотностью.

Красивая и ясная схема Кона и Шэма содержит в себе скрытые сложности, так как требует многократного решения двух достаточно сложных задач – построения по плотности  $n(\mathbf{r})$  эффективного потенциала  $V(\mathbf{r})$  по формуле (1) и нахождения собственных функций оператора Шредингера в трехмерном пространстве, зато она способна сойтись к решению, стартуя с любой достаточно разумной плотности. Эта схема позволила достичь огромных успехов в расчетах большого количества веществ, в том числе и веществ с кристаллической структурой. Подробнее о схеме Кона–Шэма см., например, [2].

Для упрощения достаточно дорогих в плане затрат времени расчетов по схеме Кона–Шэма была предложена схема безытерационного расчета [3], основанная на функционале Харриса, в которой требуется лишь однократное решение уравнения Шредингера.

Если система состоит из двух взаимодействующих фрагментов  $F_1$  и  $F_2$  и электронные плотности фрагментов при бесконечном удалении фрагментов друг от друга равны  $n^1(\mathbf{r})$  и  $n^2(\mathbf{r})$ , то возьмем за начальную плотность

$$n^f(\mathbf{r}) = n^1(\mathbf{r}) + n^2(\mathbf{r}), \quad (7)$$

построим по ней эффективный потенциал

$$V^f(\mathbf{r}) = \phi(n^f(\mathbf{r})) + \mu_{xc}(n^f(\mathbf{r})) + V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (8)$$

решая уравнение Шредингера (2) в этом потенциале, найдем собственные значения  $\varepsilon_k^f$  и построим функционал энергии

$$E_h[n^f(\mathbf{r})] = \sum_k a_k^f \varepsilon_k^f - \int n^f(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{2} \phi(n^f(\mathbf{r})) + \mu_{xc}(n^f(\mathbf{r})) \right] d\mathbf{r} + \quad (9) \\ + E_{xc}[n_f(\mathbf{r})] + E_N.$$

Этот функционал называется функционалом Харриса [3]. Видно, что для нахождения  $E_h$  не требуется самосогласованной плотности  $n_{sc}(\mathbf{r})$ , достаточно знать сумму самосогласованных плотностей фрагментов  $n^f(\mathbf{r})$  и, после однократного решения уравнения Шредингера в потенциале  $V^f(\mathbf{r})$ , найти собственные значения  $\varepsilon_n^f$ . Однако доказательство

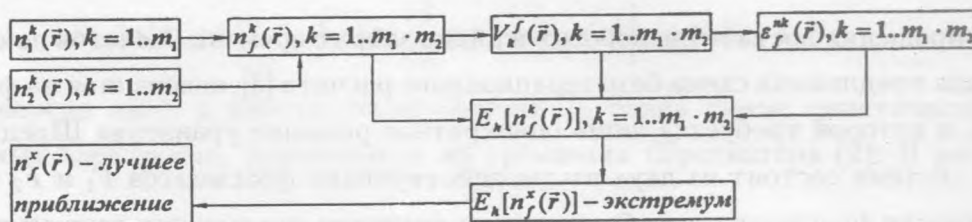
экстремальности этого функционала на правильной плотности [4] вызывает сомнение, эти сомнения подтверждает и расчет.

Поэтому в ряде расчетов использовался функционал

$$E_{nsc}[n_i(\mathbf{r})] = \sum_n a_n \epsilon_n - \int n_{out}(\mathbf{r}) V_{eff}(n_i(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \int n_{out}(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{2} \phi(n_{out}(\mathbf{r})) + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} + E_{xc}[n_{out}(\mathbf{r})] + E_N, \quad (10)$$

который минимален на правильной плотности. В тех случаях, когда использовался функционал Харриса, этот функционал давал тот же ответ.

Изобразим символически схему Харриса:



Интерес к расчету основного состояния методом функционала Харриса возникает по нескольким причинам. Во-первых, для оценки энергии системы при помощи функционала Харриса не требуется самосогласованной электронной плотности, а значит не требуется и итерационного самосогласованного расчета. Это позволяет ожидать уменьшения времени расчета для структур с большим числом атомов в элементарной ячейке. Процедуру самосогласования заменяет процедура подготовки "хорошей" стартовой электронной плотности. Это позволяет достичь второго полезного результата – по тому, какая из приготовленных электронных плотностей оказалась наилучшей, можно судить о состоянии атомов или ионов в структуре, о их радиусах, зарядах. Третьим полезным результатом мог бы быть метод быстрого расчета структур; определив один раз в результате расчета "хорошие" физические величины – радиусы ионов и их дипольные моменты, можно по этой информации быстро восстановить "хорошую" плотность, которая хотя и несамосогласованная, но позволяет получить хорошие результаты об электронных свойствах вещества – зоны, плотность состояний.

Все эти причины и послужили толчком для создания этой работы. В работе проведено исследование параметра решетки и коэффициента всестороннего сжатия при различных приближениях для обменно-корреляционной энергии для NaCl по схеме Кона и



Шэма, а затем выполнены расчеты этих же величин для  $NaCl$  и  $MgO$  при выбранном приближении для обменно-корреляционной энергии по схемам Кона-Шэма и Харриса. Для  $NaCl$  в схеме Харриса также была рассчитана диэлектрическая проницаемость.

Вначале рассмотрим самосогласованные расчеты веществ. При подготовке стартовой плотности изначально имеются рассчитанные при помощи известной программы Либермана атомные электронные плотности для всех химических элементов. Используя стандартную процедуру Маттхейса, состоящую в том, что в узлы кристаллической решетки помещаются атомы, а потом во всех точках кристаллической ячейки суммируются их электронные плотности, получаем стартовую плотность. Плотность суммируется сразу в представлении, удобном для самосогласованных расчетов. Использовалась программа MAKESCFM из пакета NMTPLW С. Ю. Саврасова.

Самосогласованный расчет проводился при помощи пакета NMTPLW, в котором уравнение Шредингера решается модификацией метода LMTO [5], называемой FPLMTO – полнопотенциальный (Full Potential) LMTO [6]. Существенным отличием данного пакета является представление орбиталей в междоузельном пространстве в виде разложения по плоским волнам. В качестве стартовой электронной плотности бралась плотность, полученная по процедуре, описанной выше при параметре кристаллической решетки, равном экспериментальному, затем проводился самосогласованный расчет энергии при разных объемных сжатиях этой плотности  $v/v_0$  от 0.90 до 1.10, где  $v_0$  – объем ячейки при экспериментальном параметре решетки,  $v$  – после масштабирования. По полученным точкам методом наименьших квадратов строилась парабола, а по ее коэффициентам определялся минимум – расчетный равновесный параметр решетки и модуль всестороннего сжатия  $k = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{d^2 E_{tot}}{d(v/v_0)^2}$ . Данная процедура проводилась для  $NaCl$  при нескольких реализованных приближениях для обменно-корреляционной энергии. Результаты сведены в табл. 1. Для приближения 5, выбранного наилучшим, была посчитана частота оптического фонона в ТО-моду. Результаты приведены в табл. 2.

Теперь рассмотрим расчеты методом функционала Харриса. Самосогласованная электронная плотность ионов рассчитывалась при помощи пакета POSIM О. В. Иванова [7], приспособленного для вывода данных в формате, удобном для дальнейшего использования. Для расчета ион помещался в сферу с зарядом, обратным заряду иона – сферу Ватсона. Радиус этой сферы и был вариационным параметром. Физический смысл радиуса сферы Ватсона – радиус иона. Для того, чтобы потенциал сферы был гладким, он берется в виде

$$\phi_{sph}(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{1}{2} \frac{Z}{r_{sph}} \left( 3 - \frac{r^2}{r_{sph}^2} \right), & r \leq r_{sph} \\ -\frac{Z}{r}, & r > r_{sph}, \end{cases} \quad (11)$$

где  $Z$  – заряд иона,  $r_{sph}$  – радиус сферы Ватсона и  $\phi_0$  – потенциал сферы Ватсона в центре иона. Видно, что к кулоновскому потенциалу вне сферы гладко пришивается внутри сферы парабола с условием  $\frac{d\phi_{sph}(\mathbf{r})}{dr} \Big|_{r=0} = 0$ . При самосогласованном расчете использовалось приближение Гуннарсона и Лундквиста [8] для обменно-корреляционной энергии.

Т а б л и ц а 1

$N^0$	Приближение	$a, a.e.$	$k, Mбар$
1	Janak-Morizzi-Williams	10.42	0.267
2	Vosko-Wilk-Nussair	10.71	0.340
3	Perdew-Wang	10.41	0.265
4	Gaspar-Kohn-Sham	10.68	0.303
5	Эксперимент	10.68	0.241

Т а б л и ц а 2

	$\omega_{TO}$
Расчет	21.73
Эксп.	21.39

При подготовке стартовой плотности использовалась та же процедура Маттхейса, что и при подготовке стартовой плотности для самосогласованного расчета, только вместо атомов в узлы решетки помещались ионы, электронная плотность которых рассчитывалась в сфере Ватсона. В результате получался набор стартовых плотностей, параметризованных радиусами сфер Ватсона.

При расчете энергии по схеме с функционалом Харриса пакет NMTPLW был изменен. Каждая стартовая плотность пропусклась через одну итерацию и была получена функция  $E_h(\{r_{srh}^n\})$ , где  $n$  – номера ионов. При выбранном приближении для обменно-корреляционной энергии эта функция достигает максимума на одной из плотностей  $n_f(\mathbf{r})$  (следует отметить, что  $E_{nsc}$  достигает на этой плотности минимума). Считаем, что это наилучшее приближение к самосогласованной электронной плотности  $n_{sc}(\mathbf{r})$  и, следовательно,  $E_{tot}[n_{ns}(\mathbf{r})] \approx E_h[n_f(\mathbf{r})] = E_h^{max}$ . Прodelывая данную процедуру для

разных параметров решетки, получаем функцию  $E_h^{max}(v/v_0)$ . Опять же по полученным точкам строим кривую второго порядка методом наименьших квадратов и определяем расчетный параметр решетки в основном состоянии  $a_h$  и модуль всестороннего сжатия  $k_h$ . Все полученные результаты сведены в табл. 3, где для сравнения приведены экспериментальные данные и данные, полученные проведением соответствующего самосогласованного расчета. Часть зависимостей  $E_h(r_{sph}^{Cl})$ , где  $r_{sph}^{Cl}$  – радиус сферы Ватсона

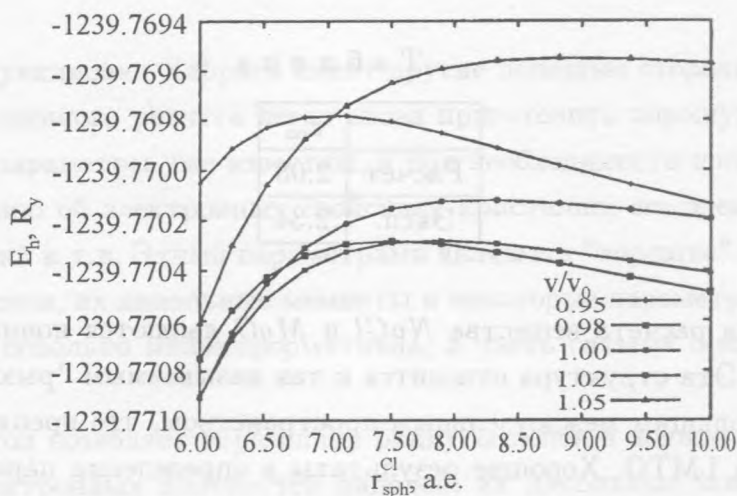


Рис. 1. Зависимости  $E_h$  от  $r_{sph}^{Cl}$  при разных  $v/v_0$ .

для иона  $Cl$  (ион  $Na$  не окружался сферой Ватсона), приведены на рис. 1. Для  $NaCl$  также было построено семейство кривых  $E_{nsc}(d, \delta)$  для разных  $\delta$ , где  $d$  – дипольный момент на ионе  $Cl$  (дипольным моментом на ионе  $Na$  можно пренебречь),  $\delta$  – его смещение из равновесного положения. По минимуму каждой кривой находился равновесный дипольный момент  $d_0$  для каждого смещения  $\delta$  и из кривой  $E_{nsc}(d_0)$ , описываемой уравнением  $E = E_0 + \frac{d_0^2}{\alpha}$ , определялась диэлектрическая восприимчивость  $\alpha$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$ . В этом расчете проявился недостаток – неэкстремальность функционала Харриса. В то время, как при изменении радиуса иона  $Cl$  наблюдался максимум  $E_h(n(\mathbf{r}))$  на одном из радиусов, при изменении дипольного момента на ионе  $Cl$  наблюдается минимум этого функционала на одной из величин дипольного момента. В то же время  $E_{nsc}$  всегда имел минимум. Этим и объясняется его использование в этом расчете. Значение диэлектрической проницаемости приведено в табл. 4.

Т а б л и ц а 3

Вещество		$a$ , а.е.	$k$ , Мбар
<i>NaCl</i>	эксп.	10.656	0.241
	согл.	10.638	0.303
	Харр.	10.60	0.241
<i>MgO</i>	эксп.	7.943	1.63
	согл.	7.968	1.64
	Харр.	7.990	1.50

Т а б л и ц а 4

	$\epsilon_{\infty}$
Расчет	2.08
Эксп.	2.34

Выбранные для расчета вещества *NaCl* и *MgO* являются ионными кристаллами с ГЦК-решеткой. Эта структура относится к так называемым "рыхлым" структурам – структурам с большим междоузельным пространством, что препятствует расчетам обычным методом ЛМТО. Хорошие результаты в определении параметра решетки в самосогласованном расчете следует отнести к достоинствам данной версии ЛМТО, однако сильные расхождения в модуле всестороннего сжатия при изменении приближения для обменно-корреляционной энергии позволяют сделать вывод о том, что все они плохо описывают обменно-корреляционную энергию в существенно ионном кристалле, таком как *NaCl*. Однако при переходе к *MgO*, который в гораздо меньшей степени можно считать ионным кристаллом, эти отклонения исчезают и результат приходит в хорошее соответствие с экспериментом. При применении функционала Харриса не вносятся ошибки, многократно производимые обменно-корреляционным потенциалом  $\mu_{xc}$  в процессе самосогласования при решении уравнения Шредингера (2), что уводило электронную плотность от правильной. В результате удается получить отличные результаты и для параметра решетки и для модуля всестороннего сжатия. В свою очередь, с уменьшением "ионности" кристалла, у *MgO* метод функционала Харриса на плотностях, приготовленных из ионов, приводит к худшему результату, чем самосогласованный расчет. Следует отнести это к процедуре приготовления плотности. Рецепт к улучшению ответа может быть смесь электронных плотностей атомов и



ионов, но это означает введение лишнего параметра для оптимизации и затуманивает ясную картину плотности, что приводит к потере достоинств метода функционала Харриса.

Проведенное исследование позволяет сказать, что некоторые желаемые пути применения функционала Харриса приводят к превращению его достоинств в недостатки. Хотелось бы кроме ионов иметь возможность подмешивать диполи в тех веществах, где это разрешено симметрией, но это привело бы к появлению большого числа новых параметров, от которых зависела бы плотность, что вызывает необходимость многопараметрической оптимизации, которая быстро стала бы дороже самосогласованного расчета.

Тем не менее функционал Харриса имеет другие полезные стороны. Во-первых, после однажды проведенного расчета легко снова приготовить хорошую плотность, так как оптимальные параметры уже известны, и при необходимости получить по плотности всю информацию об электронных свойствах кристалла, его электронный спектр, плотность состояний и т.д. Этими параметрами являются "хорошие" физические величины – радиусы ионов, их дипольные моменты и некоторые параметры метода ЛМТО, часть из которых довольно малоинформативна, а часть связана с зонной структурой кристалла.

Во-вторых, метод позволяет определить радиусы ионов в ионном кристалле и, при подмешивании электронных плотностей диполей, их дипольные моменты, что трудно определить по самосогласованной плотности. Информация о дипольных моментах в кристалле позволила вычислить диэлектрическую проницаемость, что в самосогласованном расчете представляет трудность.

Автор благодарен Федеральной целевой программе "Интеграция" (проект А0075), проекту МНТЦ-207 и проекту РФФИ 99-02-16366 за частичную поддержку настоящей работы. Автор признателен Максимову Е. Г., Иванову О. В. и Успенскому Ю. А. за плодотворное обсуждение.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] H o h e n b e r g P. and K o h n W. Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
- [2] K o h n W. and S h a m L. J. Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
- [3] H a r r i s J. Phys. Rev., B, **31**, 1770 (1984).
- [4] Z a r e m b a J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 2479 (1990).
- [5] A n d e r s e n O. K. Phys. Rev., B, **13**, 3050 (1975).

- [6] Savrasov S. Y. Phys. Rev., B, **54**, 16470 (1996).
- [7] Ivanov O. V. and Maksimov E. G. Phys. Rev. Lett., **69**, 208 (1992);  
Ivanov O. V. POSIM Users Guide. Technical Notes of Lebedev Physical Institute,  
Moscow (1996).
- [8] Gunnarson O. and Lundqvist B. I. Phys. Rev., B, **13**, 4274 (1976).

Поступила в редакцию 16 декабря 1999 г.