

Использование криволинейных координат в *ab initio* расчетах диэлектриков на базе метода псевдопотенциала

© А.С. Федоров

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 26 марта 1998 г.
В окончательной редакции 19 августа 1998 г.)

Стандартная схема *ab initio* расчета структуры кристаллов с использованием нелокальных псевдопотенциалов модифицирована для использования в криволинейных координатах. Найден метод решения уравнения Пуассона для кулоновского потенциала в искривленном пространстве в k -представлении. На примере расчетов кристаллов диэлектриков со структурой NaCl показано, что применение искривленного пространства позволяет очень значительно уменьшить необходимый размер базиса.

В последнее десятилетие в связи с развитием технологии и возрастанием интереса к описанию сложных микро- и макро-структур появилась необходимость в *ab initio* расчетах сложных структур, насчитывающих десятки, сотни и тысячи атомов в ячейке. Включение динамики в такие расчеты [1–4], основанные на методе молекулярной динамики, предложенном в [5], а также нахождение отклика системы на различные возмущения (расчеты фононных спектров и т.д.) потребовали наличия простых *ab initio* расчетных схем, легко модифицируемых применительно к требуемым задачам. К сожалению, имеющиеся методы являлись или достаточно сложными для модификации (методы, основанные на решении уравнения Шредингера для МТ-сфер: ЛМТО (LMTO) метод, Full Potential метод), или требовали больших машинных ресурсов (в частности, метод псевдопотенциала для описания атомов с большими псевдопотенциалами требовал использования базиса из более чем 1000 плоских волн даже для простых структур из нескольких атомов).

В последние 5–7 лет появились новые эффективные методы расчета. Метод *ultra-soft* псевдопотенциала, предложенный в [6], в значительной мере уменьшил недостатки классического метода псевдопотенциала ценой некоторого усложнения схемы расчетов.

Другой новый перспективный метод, предложенный в работе [7], является гибридом метода ЛМТО и метода псевдопотенциала и позволяет избавиться от многих недостатков обоих методов.

В то же время в [1,2] (см. также [3,4]) в рамках метода молекулярной динамики Кара–Паринелло был предложен новый подход к решению уравнений Кона–Шема в рамках псевдопотенциальной схемы. Подход заключался во введении в качестве базисных функций вместо обычных плоских волн вида $|k\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ikr}$ — искривленных плоских волн (ИПВ) вида $|k\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \left| \frac{\partial \xi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|^{\frac{1}{2}} e^{ik\xi(\mathbf{r})}$. Легко показать, что такие волны образуют ортонормированный базисный набор, и матричные элементы гамильтониана в этом базисе трансформируются в матричные элементы, рассчитываемые в базисе обычных плоских волн, но уже в специальном искривленном пространстве, описываемом взаимно однозначным отображением $\xi = \xi(\mathbf{r})$.

В данной работе предложена модификация данного подхода, не использующая подход молекулярной динамики, так как для небольшого числа базисных функций данный подход не имеет преимуществ перед классическим прямым методом диагонализации гамильтониана.

1. Схема расчета

В алгоритме расчета использовалась стандартная схема расчета по методу псевдопотенциала, изложенная в [8]. В качестве псевдопотенциалов использовались *norm-conserving* псевдопотенциалы, рассчитанные и протабулированные в [9]. Обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках формализма функционала плотности (LDA-аппроксимация) с использованием аппроксимации из [10,11].

Все физические величины (волновые функции, локальные и нелокальные части потенциалов, гамильтонианы, электронная плотность) рассчитывались с помощью базисных функций вида $\chi_k(\mathbf{r}) \equiv |k\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \left| \frac{\partial \xi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|^{\frac{1}{2}} e^{ik\xi(\mathbf{r})}$, которые, как и обычные плоские волны, являются ортонормированными [1]

$$\begin{aligned} \langle k|k'\rangle &= \frac{1}{\Omega} \iiint_{\Omega} d^3r \left(\left| \frac{\partial \xi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right| e^{i(k'-k)\xi(\mathbf{r})} \right) \\ &= \frac{1}{\Omega} \iiint_{\Omega} d^3\xi (e^{i(k'-k)\xi}) = \delta_{k,k'}, \end{aligned}$$

здесь $\left| \frac{\partial \xi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right| = g_{ij}^{-1/2}$, где метрический тензор $g_{ij} = \frac{\partial r^k}{\partial \xi^i} \frac{\partial r^k}{\partial \xi^j}$.

Переходя при вычислении матричных элементов гамильтониана, а также потенциалов и электронной плотности в данном базисе от пространства \mathbf{r} к пространству ξ , легко видеть, что выражения для них становятся такими же, что и для случая плоских волн, но в пространстве ξ , за исключением форм лапласиана в операторе кинетической энергии.

Уравнения Кона–Шема в обратном пространстве имеют вид

$$H^\nu(g, g')\chi^\nu(g') = \varepsilon^\nu \chi^\nu(g),$$

где χ^ν — собственный вектор (волновая функция), который для каждого ν раскладывается по базису $\chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}}^\nu(\mathbf{r})$

$$\chi^\nu(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_g \chi_g^\nu(g) \left| \frac{\partial \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|^{\frac{1}{2}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}, \quad (1)$$

ε^ν — собственное значение уравнения Шредингера с волновым вектором \mathbf{k} и спином σ в зоне n . В (1) $\nu = \{\mathbf{k}, \sigma, n\}$, \mathbf{k} — волновой вектор в первой зоне Бриллюэна, \mathbf{g} — вектор обратной решетки, n — номер зоны.

Матричные элементы гамильтониана $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \hat{V}$ в этом базисе имеют следующий вид:

$$\langle q|H|q' \rangle = \langle q|T + V_{nl}|q' \rangle + \frac{1}{\Omega} \iiint d^3\xi (V_l(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) e^{i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\boldsymbol{\xi}}),$$

$$\langle q|T|q' \rangle = \frac{1}{\Omega} \iiint d^3\xi \left(\left(\frac{\hbar^2}{2m} [(\mathbf{q}_i - iA_i)g^{ij}(\mathbf{q}'_j + iA_j)] \right) e^{i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\boldsymbol{\xi}} \right), \quad (2)$$

где $\langle q|T|q' \rangle$ описывает лапласиан в базисе $\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \left| \frac{\partial \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|^{\frac{1}{2}} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}$ (см. [1]) и где g^{ij} обозначает тензор, обратный к метрическому тензору g_{ij} , а масштабный потенциал $A_i = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \xi^i} \log \left| \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \right|$ возникает при дифференцировании базисной функции. Полный потенциал разбивается на нелокальную часть $\langle q|V_{nl}|q' \rangle$ и на локальный потенциал $V_l(q - q') \equiv \int_{\Omega} d^3r (V_l(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) \times e^{i(\mathbf{q}'-\mathbf{q})\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})})$. Локальный потенциал в свою очередь разбивается на кулоновский, обменно-корреляционный и локальную часть псевдопотенциала

$$V_l(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) \equiv V_{\text{coul}}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) + V_{xc}(\rho(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}))) + V_l^{ps}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})).$$

Матричные элементы обменно-корреляционного потенциала и локальной части псевдопотенциала $\langle k|V(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}))|k' \rangle$ рассчитывались путем фурье-преобразования, исходя из значений на равномерной сетке $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})$.

Обменно-корреляционный потенциал V_{xc} в приближении локальной плотности и обменно-корреляционная энергия $\Phi_{xc} = \int_{\Omega} d^3r (\varepsilon_{xc}(\rho)\rho(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})))$, где $\varepsilon_{xc}(\rho)$ — плотность обменно-корреляционной энергии была взята из [10]:

$$V_{xc}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) = \frac{\partial \Phi_{xc}}{\partial \rho(\mathbf{r})}, \quad (3)$$

$$V_{xc}(g) = \frac{1}{\Omega} \iiint d^3r (V_{xc}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) e^{-ig\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}), \quad (4)$$

$$V_l^{ps}(g) = \frac{1}{\Omega} \iiint d^3r (V_l^{ps}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) e^{-ig\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}). \quad (5)$$

Матричные элементы нелокальной части псевдопотенциала имеют вид

$$\langle k|V_{nl}|k' \rangle = \sum_{i,l,m} (k(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) | Y_{lm}(\mathbf{r}) | V_{lm}(r) \times \langle Y_{lm}(\mathbf{r}) | k'(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) \rangle e^{-i\mathbf{R}_i^0(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}). \quad (6)$$

Электронная плотность выражается следующим образом:

$$\rho(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) = \sum_{\nu} \Theta^{\nu} \lambda^{\nu*}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) \chi^{\nu}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})), \quad (7)$$

$$\rho(g) = \sum_{\nu, g'} \Theta^{\nu} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}'}^{\nu*} \chi_{\mathbf{k}+\mathbf{g}+\mathbf{g}'}, \quad (8)$$

здесь и далее Θ^{ν} — функция заполнения уровня ν .

Вычисление кулоновского потенциала в базисе $\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \left| \frac{\partial \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|^{\frac{1}{2}} e^{i\mathbf{k}\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}$ является нетривиальной задачей, так как если в ”плоском” пространстве лапласиан в k -представлении имеет вид диагональной матрицы $(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2 \delta_{g, g'}$, то в искривленном пространстве $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})$ лапласиан имеет недиагональные компоненты (см. правую часть (2)). Система уравнений Пуассона записывается

$$\sum_{k''} (k|\Delta|k'')(k''|V_{\text{coul}}|k') = -4\pi(k|\rho(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}))|k') \equiv -4\pi\rho(\mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (9)$$

Матрица лапласиана в любом полном базисе имеет минимальное собственное значение ε^0 , равное 0, которое соответствует решению-константе $C(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) = \text{const}$ из вырожденного подпространства собственных векторов в пространстве \mathbf{r} . Выбор $\mathbf{k}' \equiv \tilde{\mathbf{k}}' + \mathbf{g} = 0$ позволяет наименьшему собственному вектору лапласиана ε^0 описывать вектор C . Но если для диагональной матрицы исключение этого собственного значения является тривиальной задачей, то для недиагональной матрицы это не так. Для решения системы уравнений использовался факт ортогональности нашего искомого решения $V_{\text{coul}}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}))$ и вектора из вырожденного подпространства

$$C(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) = \sum_g C(g) \left| \frac{\partial \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right| e^{ig\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}.$$

Это является следствием электронейтральности кристалла

$$\iiint_{\Omega} d^3r (V_{\text{coul}}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})) + V_{\text{pseudo}}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}))) = 0$$

и выбора нормировки

$$\iiint_{\Omega} d^3r (V_{\text{coul}}(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}))) = 0, \quad (10)$$

откуда следует ортогональность величин V_{coul} и $\text{const } C$. Далее, выбирая в (9) $\mathbf{k}' = 0$ для получения минимального собственного значения лапласиана и ортогонализуя вектор правой части к вектору $C(\mathbf{g})$ ($\rho \perp C$), можем использовать алгоритмы решения вырожденной системы уравнений с правой частью, ортогональной вырожденному собственному вектору (имеющей единственное решение), и перейти от решения системы (9) к (11).

$$\begin{aligned} \sum_{k''} (k|(\Delta - \varepsilon^0)|k'')(k''|V_{\text{coul}}|k') &= 0 \\ &= -4\pi(k|\rho(\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r}))|k') = 0 \equiv -4\pi\rho(\mathbf{k} - \mathbf{0}). \end{aligned} \quad (11)$$

В данных расчетах из-за неполноты базиса величина $\varepsilon^0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$, что может служить косвенным фактором качества базиса, связанного с отображением $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})$.

Эффектом искривленного пространства, несмотря на выполнение соотношения (10), являются и следующие условия:

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{g} = 0) \neq 0, \quad V_{\text{loc}}(\mathbf{g} = 0) \neq 0.$$

Полная энергия связи кристалла имела вид

$$\begin{aligned} E/N &= E_{\text{mad}}/N + \frac{bZ}{\Omega} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g}} V_{\text{coul}}(\mathbf{g})\rho(\mathbf{g}) + V_{\text{coul}}(\mathbf{g} = 0) \\ &+ V_{ps}(\mathbf{g} = 0) + \iiint_{\Omega} d^3r ((\varepsilon_{xc}(\rho) \\ &- \mu_{xc}(\rho))\rho(\mathbf{r})) + \frac{1}{N} \sum_{\nu} \Theta^{\nu} \varepsilon^{\nu}, \end{aligned} \quad (12)$$

где E_{mad} — электростатическая энергия Маделунга, Z — полный заряд ячейки, ε_F — энергия Ферми, определяемая из условия $Z = \frac{1}{N} \sum_{\varepsilon^{\nu} < \varepsilon_F} \Theta^{\nu}$, $\frac{bZ}{\Omega}$ — некулоновская часть псевдопотенциала с $\mathbf{q} \rightarrow 0$ [12]

$$\frac{bZ}{\Omega} = \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \left(\sum_s V_s^s(\mathbf{q}) + \frac{4\pi Z e^2}{\mathbf{q}^2} \right). \quad (13)$$

Отметим, что в гамильтониане не использовался фиктивный член, связанный с энергией деформации пространства, как в [1–4].

Отображение $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})$ выбиралось из предположения о корреляции $\left| \frac{\partial \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|$ с электронной плотностью и с целью описания отображения $\boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})$ меньшим числом параметров.

Из этих соображений отображение выбиралось в виде аддитивной суммы вклада от каждого атома в решетке,

где каждый вклад описывался гауссовой функцией двух параметров: α и β

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{\xi} - \sum_i (\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_i^0) \alpha_i e^{-\beta_i (\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_i^0)^2}.$$

Здесь β_i характеризует радиус действия искривления пространства от соответствующего иона с координатой $\boldsymbol{\xi}_i^0$, а α_i описывает амплитуду возмущения пространства от данного иона.

Минимизация полной энергии $E = E(\alpha_i, \beta_i)$ проводилась путем прямой минимизации с помощью квазиньютоновского метода минимизации.

2. Результаты

Полученные результаты представлены на рис. 1–4 и в табл. 1 и 2.

На рис. 1 показана зависимость энергии связи E кристалла MgO в зависимости от объема элементарной ячейки V и от числа базисных функций как для случая плоских волн ($X_g \equiv \{\alpha_i, \beta_i\} \equiv 0$), так и для случая ИПВ волн ($X_g \neq 0$). Видно, что введение искривленного пространства для базиса эквивалентно очень значительному увеличению числа базисных функций в "плоском" пространстве. Также видна очень медленная сходимость энергии связи с увеличением базиса в стандартном подходе. Здесь же показано экспериментальное значение равновесного объема элементарной ячейки V_0 и энергии связи из [17].

На рис. 2 показано наилучшее отображение $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})$ (для $N = 339$) для кристалла MgO в плоскости (001). Видно сгущение координатной сетки (а вместе с этим и увеличение амплитудного множителя $\left| \frac{\partial \boldsymbol{\xi}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|^{\frac{1}{2}}$ базисных функций) в окрестности ионов O, где электронная плотность максимальна, и разрежение координатной сетки в окрестности ионов Mg. Параметры кривизны для исследуемых кристаллов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Равновесные параметры

Кристалл	Параметр эл. ячейки, Å			Модуль сжатия, Mbar		
	декарт.	кривол.	экспер.	декарт.	кривол.	экспер.
MgO	3.74	4.18	4.21 [13]	1.61	1.32	1.53 [15]
BaO	4.03	5.19	5.54 [14]	8.46	0.45	0.74 [16]
NaCl	5.00	5.49	5.63 [15]	0.530	0.238	0.245 [15]
PbS	5.76	5.77	5.92 [16]	0.96	0.763	0.62 [16]

Таблица 2. Параметры искривления

Кристалл	α_i	β_i	Размер базиса
MgO	0.500/ - 0.503	0.991/0.688	339
BaO	0.476/ - 0.191	0.332/0.937	609
NaCl	0.172/ - 0.352	0.110/0.177	609
PbS	0.101/ - 0.220	0.992/0.497	339

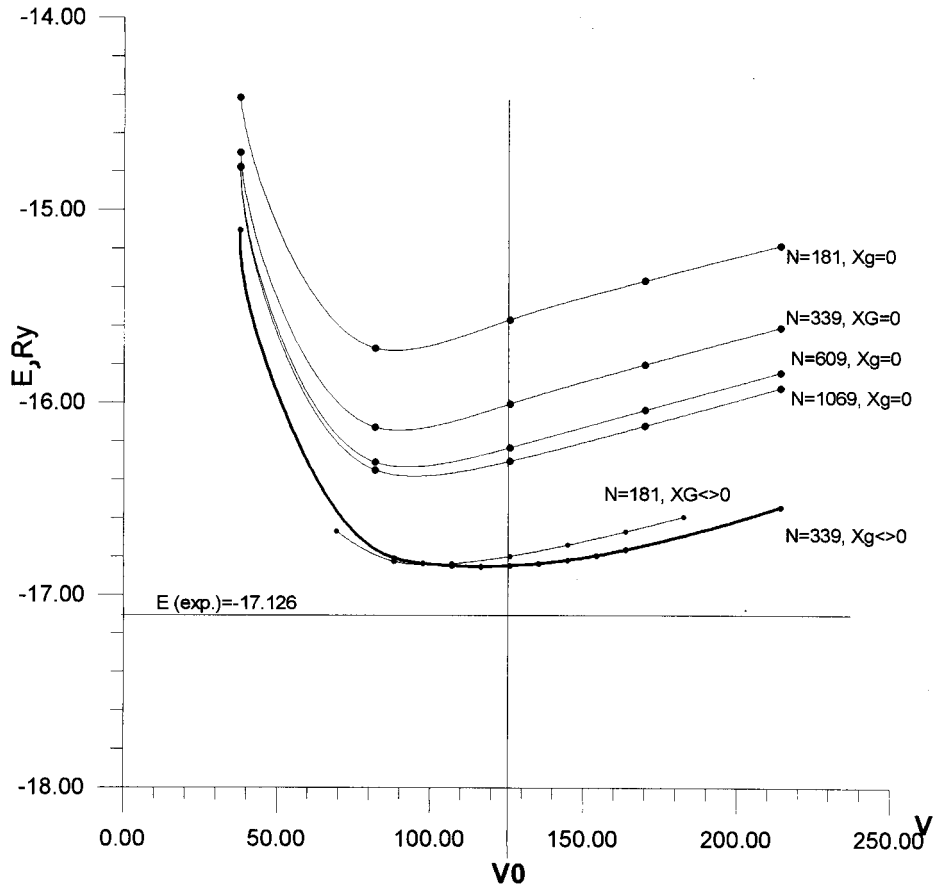


Рис. 1. Зависимость энергии связи E от объема элементарной ячейки V от числа плоских волн и волн ИПВ для MgO.

На рис. 3 показано распределение электронной плотности (координата Z) в плоскости (001) (координаты X, Y) для MgO в пространстве $\xi(\mathbf{r})$ в пределах ближайших соседей.

На рис. 4 в аналогичных координатах X, Y показано распределение якобиана перехода $\left| \frac{\partial \xi(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|$ (координата Z) в том же пространстве. Видна корреляция между электронной плотностью и якобианом, вызывающая значительное сглаживание в пространстве $\xi(\mathbf{r})$ электронной плотности, что приводит к уменьшению эффективного размера гамильтониана в пространстве $\xi(\mathbf{r})$ и позволяет резко уменьшить необходимый размер базиса в этом пространстве.

В табл. 1 показаны равновесные параметры элементарной ячейки и величины модуля всестороннего сжатия в исследуемых кристаллах при использовании плоского и искривленного пространств и экспериментальные данные. Видны значительная недооценка параметра ячейки и погрешность в модуле сжатия для обычного подхода для всех исследуемых кристаллов и значительно лучшее согласие с экспериментом при использовании искривленных координатах.

В табл. 2 показаны параметры кривизны α_i, β_i и соответствующий размер базиса для всех исследуемых кристаллов. Видно, что в данных кристаллах анионы опи-

сываются положительными значениями α_i (соответствующими "сгущению" пространства в местах с большой электронной плотностью), а катионы — отрицательными (соответствующими разрежению).

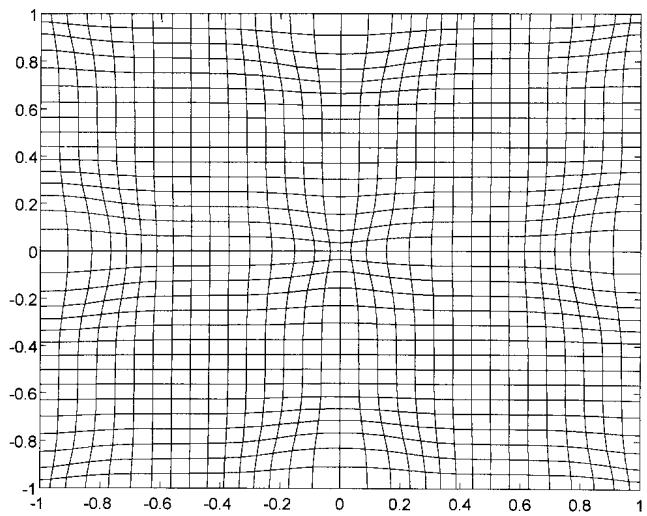


Рис. 2. Наилучшее отображение $\xi = \xi(\mathbf{r})$ ($N = 339$) для MgO.

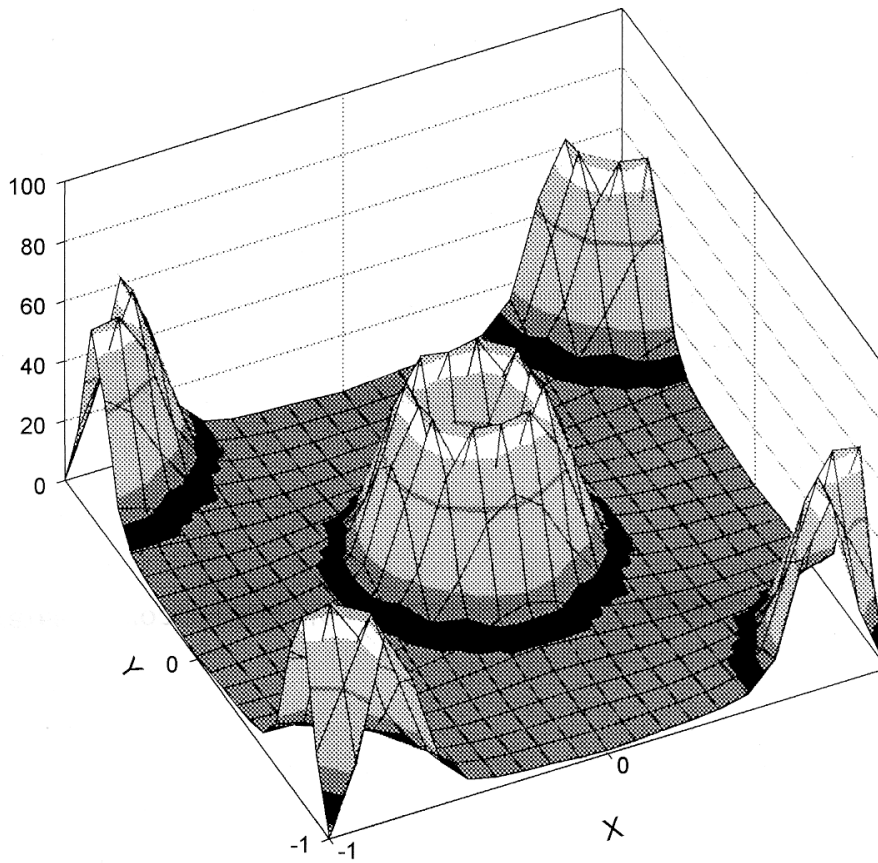


Рис. 3. Распределение электронной плотности для MgO в пространстве $\xi(\mathbf{r})$.

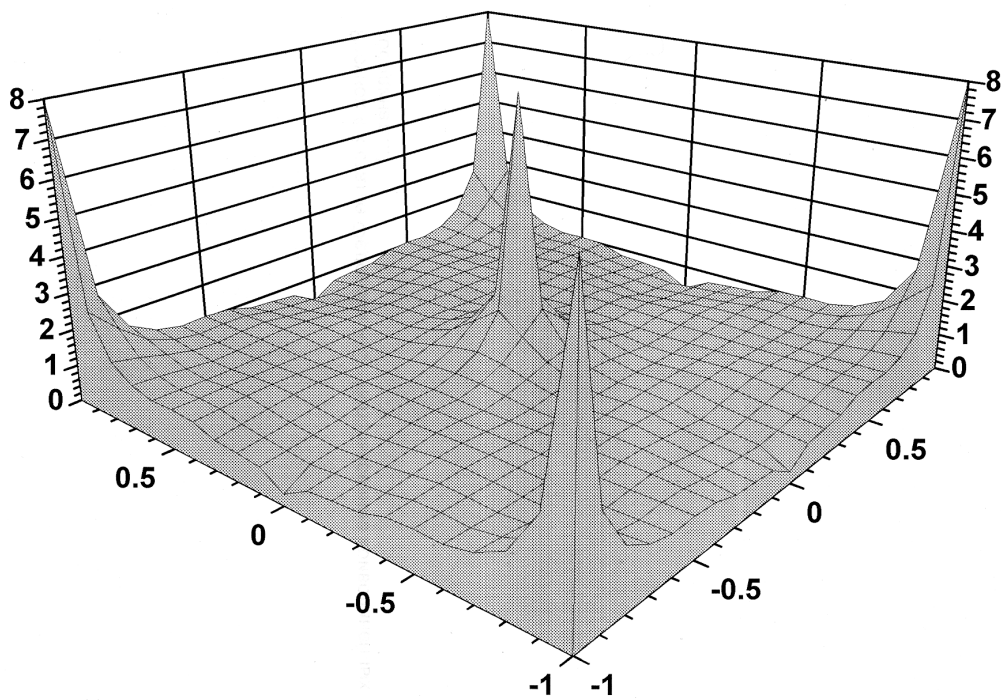


Рис. 4. Распределение $\left| \frac{\partial \xi(\mathbf{r})}{\partial r} \right|$ для MgO в пространстве $\xi(\mathbf{r})$.

Таким образом, данный метод представляется перспективным в рамках псевдопотенциального подхода, так как позволяет значительно (в 10 раз и более) уменьшить размер базиса. При этом алгоритм расчета в ξ пространстве меняется незначительно по сравнению со стандартным. Из полученных данных видно значительное понижение энергии в расчетах с искривленным базисом, что является следствием неточного описания псевдодолговых функций плоскими волнами вблизи атомов, где псевдопотенциал наиболее существен и где "измельчение" координатной сетки благодаря искривлению пространства позволяет более точно описать поведение псевдодолговых функций. Также видно существенно лучшее согласие с экспериментом при определении равновесных параметров ячейки.

При этом желательны дополнительные исследования, направленные на более быстрое нахождение оптимальных характеристик искривленного пространства.

Автор выражает глубокую благодарность В.И. Зиненко за плодотворные дискуссии.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 96-02-16542).

Список литературы

- [1] F. Gygi. *Europhys. Lett.* **19**, 617 (1992).
- [2] F. Gygi. *Phys. Rev.* **B48**, 11692 (1993).
- [3] D.R. Hamann. *Phys. Rev.* **B51**, 7337 (1995).
- [4] D.R. Hamann. *Phys. Rev.* **B51**, 9508 (1995).
- [5] R. Car, M. Parinello. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [6] D. Vanderbilt. *Phys. Rev.* **B41**, 7892 (1990).
- [7] P.E. Blöchl. *Phys. Rev.* **B50**, 17953 (1994).
- [8] J. Ihm, A. Zunger, M.L. Cohen. *J. Phys.* **C12**, 4409 (1979).
- [9] G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter. *Phys. Rev.* **B26**, 4299 (1982).
- [10] J. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev.* **B23**, 5048 (1981).
- [11] D.M. Ceperley, V.J. Alder. *Phys. Rev.* **B18**, 3126 (1978).
- [12] Е.Г. Бровман, Ю.М. Каган. *УФН* **112**, 73, 369 (1974).
- [13] G. Kalpana, V. Palanivel, M. Rajagopalan. *Phys. Rev.* **B52**, 4 (1995).
- [14] S.A. Chang, C.W. Tompson, E. Gurnen, L.D. Muhlestein. *J. Phys. Chem. Sol.* **36**, 769 (1975).
- [15] Ч. Киттель. "Введение в физику твердого тела". Наука, М. (1978).
- [16] "Физические величины". Энергоатомиздат, М. (1991).
- [17] M.J. Mehl, R.J. Hemley, L.L. Boyer. *Phys. Rev.* **B33**, 8685 (1986).