

01;05

Влияние экранирования на расчет полной энергии оксида кальция

© В.А. Дроздов, В.В. Поживатенко, М.А. Дроздов

Одесский институт сухопутных войск

Поступило в Редакцию 31 августа 1998 г.

В совместном формализме метода, сохраняющего норму псевдопотенциала и функционала электронной плотности, проведены расчеты полной энергии и равновесного атомного объема оксида кальция. Различные способы экранирования псевдопотенциала рассматриваются как подгоночная процедура.

Для определения полной энергии уравнение для основного состояния кристалла

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + W^{BHS}(\mathbf{r}) + W^H(\mathbf{r}) + W^{XC}(\mathbf{r})\right]\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\Psi_{\mathbf{k}}$ — волновая функция; $W^{BHS}(\mathbf{r})$, $W^H(\mathbf{r})$, $W^{XC}(\mathbf{r})$ — псевдопотенциал Бачелета–Хаманна–Шлютера [1], потенциал Хартри, обменно-корреляционный потенциал соответственно, следует решать совместно с уравнениями

$$\nabla^2 V^H(r) = -4\pi\rho(r), \quad (2)$$

$$W^{XC}(r) = \delta E^{XC}[\rho(r)]/\delta\rho(r), \quad (3)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^M |\Psi_i(r)|^2. \quad (4)$$

Здесь $\rho(r)$ — электронная плотность, M — число электронов, E^{XC} — обменно-корреляционная энергия.

Полная энергия в рамках совместного формализма теории функционала электронной плотности и сохраняющего норму псевдопотенциала представляется в виде [2]

$$E = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} - E_H + E_{xc}E_{es} + \alpha_1 z, \quad (5)$$

где первый член представляет собой сумму по всем занятым электронным состояниям, N — число атомов разных сортов в элементарной

ячейке, E_{xc} — обменно-корреляционные вклады, которые вычисляются по формулам, аппроксимирующим выражение Нозьера–Пайнса чебышевскими полиномами [3]:

$$E_{xc} = \Omega \sum_{\mathbf{g}} [\varepsilon_{xc}(\mathbf{g}) - W_{xc}(\mathbf{g})] \rho(\mathbf{g}), \quad (6)$$

где Ω — объем элементарной ячейки, ε_{xc} — плотность обменно-корреляционной энергии, $\rho(\mathbf{g})$ — фурье-образ электронной плотности. E_{es} — электростатическая энергия для соединений с двумя сортами атомов вычислялась по формулам, которые приведены в [4]. Хартриевский член представляется формулой

$$E_H = \frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{g}} \frac{4\pi}{g^2} |\rho(\mathbf{g})|^2. \quad (7)$$

Для некулоновской части электрон-ионного взаимодействия имеем

$$\alpha_1 = \lim_{\mathbf{g} \rightarrow 0} \left\{ W_{loc}(\mathbf{g}) + \frac{8\pi z}{\Omega g^2} \right\}, \quad (8)$$

где $W_{loc}(\mathbf{g})$ — фурье-образ локальной части первопринципного псевдопотенциала Бачелета–Хаманна–Шлютера [1].

Для вычисления суммы в формуле (1) в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна решается секулярное уравнение [5]

$$\left[\frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{g}) - E_n(\mathbf{k}) \right] C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{g}) + \sum_{\mathbf{g}'} W(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k} - \mathbf{g}') C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{g}') = 0, \quad (9)$$

где $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{g})$ — коэффициенты в разложении псевдоволновой функции по плоским волнам

$$\varphi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{g}) |\mathbf{k} + \mathbf{g}\rangle, \quad (10)$$

где n — номер зоны, \mathbf{k} — волновой вектор в первой зоне Бриллюэна. В фурье-образ потенциала

$$W(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k} + \mathbf{g}') = W_{BHS}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k} + \mathbf{g}') + W_H(\mathbf{g} - \mathbf{g}') + W_{xc}(\mathbf{g} - \mathbf{g}') \quad (11)$$

входит, наряду с фурье-образами хартриевского и обменно-корреляционного, фурье-образ псевдопотенциала Бачелета–Хаманна–Шлютера. На

первом шаге самосогласованной итерационной процедуры обычно используется линейно-экранированная локальная часть псевдопотенциала

$$W(\mathbf{g}) = W_{loc}(\mathbf{g})/\varepsilon(\mathbf{g}), \quad (12)$$

где $\varepsilon(\mathbf{g})$ — функция диэлектрической проницаемости в форме Линдхарда. Матричный элемент локальной части псевдопотенциала Бачелета–Хаманна–Шлютера является суперпозицией аналогичных матричных элементов для кальция и кислорода и представляется в виде

$$W_{loc}(\mathbf{g}) = S(\mathbf{g}) [W_{loc,Ca}(\mathbf{g}) + W_{loc,O}(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{h})], \quad (13)$$

$S(\mathbf{g})$ — структурный фактор гцк- и пк-решетки для структур $B1$ и $B2$ соответственно, $h = a_c(1/2, 1/2, 1/2)$, a_c — постоянная решетки.

При проведении самосогласованных расчетов на каждом шаге решается секулярное уравнение (9). Построение кристаллического потенциала $W(\mathbf{g})$ на следующем шаге итерационной процедуры учитывает распределение электронной плотности, полученное на предыдущем шаге [3]. Интегрирование по первой зоне Бриллюэна заменялось суммированием по одной точке Балдерески [6].

Равновесные атомные объемы и полные энергии находились из уравнения состояния кристалла при $p = 0$ и $T = 0$:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \Omega} \right)_S = 0, \quad (14)$$

где S — энтропия. В расчетах использовались разложения по 59 векторам обратной решетки для структуры $B1$ и 57 — для $B2$.

Результаты расчетов представлены в таблице. Расчет I соответствует первопринципному расчету. Точность первопринципного расчета можно повысить переходом либо к секулярному уравнению более высокого порядка, либо к более точным методам суммирования по зоне Бриллюэна (по точкам Чади–Коэна [7]).

В расчете II проведена подгонка результатов первопринципных расчетов

$$\Delta E = b/\Omega, \quad (15)$$

где Ω определена из условия

$$E_{\Omega_{\text{эксп}}} = E_{\text{эксп}}. \quad (16)$$

Равновесные атомные объемы и полные энергии для оксида кальция для структур *B1* и *B2* (Атомные объемы — в (у. а.)³, энергии — в Ry)

| | <i>B1</i> | | <i>B2</i> | |
|-----|-----------|----------|-----------|----------|
| | Ω | <i>E</i> | Ω | <i>E</i> |
| I | 70.72 | -17.497 | 89.54 | -17.419 |
| II | 103.07 | -17.101 | 95.66 | -17.079 |
| III | 85.74 | -17.065 | 89.87 | -16.723 |
| IV | 92.24 | -17.178 | 93.81 | -16.558 |
| V | 91.30 | -17.092 | 95.96 | -16.646 |
| VI | 93.17 | -17.055 | 94.03 | -16.882 |

Расчеты III и IV проведены с использованием диэлектрической функции Линдхарда $\varepsilon(\mathbf{g})$. В самосогласованных расчетах на каждом шаге рассчитывается "новый" экранирующий потенциал, что соответствует аддитивному экранированию [3,4]. В расчете III нелокальная компонента $l = 2$ псевдопотенциала Бачелета–Хаманна–Шлютера экранируется по переданному импульсу функцией $\varepsilon(\mathbf{g})$. Аналогично в расчете IV экранируется локальная часть псевдопотенциала (12).

Расчеты V и VI также проведены при условии экранирования локальной части псевдопотенциала на первом шаге итерационной процедуры. При этом в качестве экранирующих множителей использовались константы ε_1 и ε_2 , и потенциал (13) принимал вид

$$W_{loc}(\mathbf{g}) = S(\mathbf{g}) [W_{loc, Ca}(\mathbf{g})/\varepsilon_1 + W_{loc, O}(\mathbf{g}) \exp(i\mathbf{g}\mathbf{h})/\varepsilon_2], \quad (17)$$

ε_2 принята равной 0.95. Для расчета V: $\varepsilon_1 = 0.9$, для расчета VI: $\varepsilon_1 = 0.8$. Экспериментальные величины: $\Omega = 94.09$ (у. а.)³
 $E = -17.07$ Ry.

Список литературы

- [1] *Bachelet G.B., Hamann D.R., Schluter M.* // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 8. P. 4199.
- [2] *Кацнельсон А.А., Степанюк В.С., Фарберович О.Ф.* и др. Электронная теория конденсированных сред. М.: Изд-во МГУ, 1990. 240 с.
- [3] *Krasko G.L.* // Z. Naturforsch. Bd. 1981. 36a. N 11. S. 1129.

- [4] *Ястребов Л.И., Кацнельсон А.А.* Основы одноэлектронной теории твердого тела. М.: Наука, 1981. 320 с.
- [5] *Denteneer P.J.H., van Haeringen W.* // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 4127.
- [6] *Baldereschi A.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 12. P. 5212.
- [7] *Chadi D.J., Cohen M.L.* // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 12. P. 5747.