

УДК 539.2

© 1990

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ ПРОСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. Е. Зейн, В. В. Камышенко, Г. Д. Самолук

Для Na, Ca, Al построены «первопринципные» псевдопотенциалы, «сохраняющие норму». С их помощью произведены вычисления энергии, давления и модулей упругости этих металлов как с использованием теории возмущений, так и без нее методом функционала плотности. Выделены наборы параметров, с которыми получаются псевдопотенциалы, пригодные для расчетов по теории возмущений. Эти псевдопотенциалы достаточно хорошо описывают наборы экспериментальных данных в Na и Al.

В настоящее время для описания свойств простых металлов, т. е. металлов без валентных d -электронов, применяются как модельные (МПП) [1-3], так и «первопринципные» [4-8] псевдопотенциалы (ПП). МПП, как правило, локальные, типа Хейне—Анималу [1], и их параметры подбираются обычно из условия совпадения вычисленного объема элементарной ячейки металла и его сдвигового модуля C_{44} с экспериментальными значениями [2, 3]. Для получения первопринципных псевдопотенциалов делается полный расчет атома методом функционала плотности (ФП) без каких-либо подгоночных параметров, и для валентных электронов вводятся псевдофункции без осцилляций в области остова. Вид ПП определяется условием равенства уровней энергии и псевдофункции в области вне остова соответственно исходным энергиям и волновым функциям. Наибольшее распространение получили псевдопотенциалы, сохраняющие норму ПСН, в которых плотность электронов в области остова совпадает с их плотностью при полном («all-electron») расчете и тем самым устраняется проблема ортогонализационной дырки [4].

Надо сказать, что для щелочных металлов МПП малы, все вычисления могут быть сделаны по теории возмущений (ТВ) [2] и при этом достигается великолепное согласие с экспериментом по целому ряду свойств (см. [3] и цитированную там литературу). Ситуация резко ухудшается при переходе к металлам второй и третьей групп. В металлах второй группы важен «эффект грани», т. е. эффект близости поверхности Ферми к границам зоны Бриллюэна. В результате вычисления должны выполняться в модифицированной теории возмущений, и тем не менее значения модулей сдвига отличаются от эксперимента на 30—50 % [9]. В Al эффект грани, видимо, отсутствует, тем не менее при подборе параметров МПП по C_{44} модуль сжатия B отличается на 20—30 % от эксперимента [10]. Поскольку в Al поверхность Ферми достаточно близка к сфере, т. е. ПП сравнительно мал, то это указывает на существенную роль нелокальности.

Введение нелокальности в МПП вносит значительный элемент неоднозначности, поскольку при подборе параметров для нелокальной части нет ясных критериев. В этом случае ПСН имеют преимущество, поскольку не допускают произвола и делают ситуацию контролируемой. Но ПСН, приведенные в [4], даже для щелочных металлов велики и не позволяют применить методы ТВ. Как следствие этого с ними обычно вычисляют объем элементарной ячейки и модуль сжатия B численным дифференцированием энергии. Есть лишь единичные расчеты модуля сдвига [8] и частот фононов

в избранной точке [6], опять же полученных численным дифференцированием энергии, что требовало чрезвычайно высокой точности вычислений.

Целью настоящей работы было вычисление всех модулей простых металлов с ПСН методом ФП без применения теории возмущений, с тем чтобы оценить, насколько адекватно они описывают эксперимент. Для этого использовалась методика из работы [11], которая позволяет вычислять C_{ij} без численного дифференцирования энергии. Далее, используя произвол в определении остова псевдопотенциала, был исследован вопрос о возможности получения ПСН, которые можно было бы использовать в расчетах по ТВ.

В качестве типичных представителей простых металлов были выбраны Na, Ca, Al. Основное внимание было уделено Al, для которого и расчеты с МПП [10], и другие подходы [12-14] давали обычно заметное отклонение от эксперимента.

Предваряя изложение результатов, можно сказать, что впервые были вычислены сдвиговые модули Na, Ca, Al вне рамок ТВ. Для Na и Al удалось подобрать ПСН, который может быть использован в вычислениях по ТВ, и с его помощью вычислить упругие модули, фоновый спектр и межзонный потенциал. Для Ca из-за эффекта грани даже слабый ПСН не может быть использован в ТВ.

В разделе 1 приведены детали построения ПСН, а также основные формулы, по которым производились вычисления в методе ФП и ТВ с нелокальными псевдопотенциалами. Детали расчетов содержатся в Приложении. В разделе 2 обсуждаются полученные результаты.

1. Построение ПСН и методика вычислений

ПСН строились в основном по методике, описанной в [4]. Единственное отличие состояло в разбиении полного ПП на локальную $U_L(r)$ и нелокальную части

$$U_{NL}^n(r, r') = \sum_{m, l=0}^{l=2} U_l(r) Y_{lm}(r/r) Y_{lm}^*(r'/r').$$

При разбиении, использованном в [4], каждая из этих двух частей велика, хотя в сумме полный псевдопотенциал для данного l может быть и сравнительно небольшим. Это создает большие неудобства в расчете, поскольку в k -пространстве $U_L(\mathbf{g}-\mathbf{g}')$ и $U_{NL}(\mathbf{k}+\mathbf{g}, \mathbf{k}+\mathbf{g}')$ вычисляются по-разному и их взаимное погашение может потребовать слишком большого числа плоских волн, используемых для разложения блоховской функции. Поэтому локальная часть была выбрана по возможности плавной в виде

$$U_L(r) = -\frac{Z}{r} \frac{1}{2} [\text{erf}(r_+) + \Theta(r_-) \text{erf}(|r_-|)],$$

$$r_+ = (r + r_0)/2\gamma, \quad r_- = (r - r_0)/2\gamma,$$

$$U_L(p) = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}} U_L(r) d^3r = -\frac{4\pi Z}{\Omega p^2} \exp(-\gamma^2 p^2) \cos pr_0, \quad (1)$$

где Z — число валентных электронов; r_0, γ — параметры псевдопотенциала; Ω — объем элементарной ячейки кристалла; $\Theta(x) = 0$ при $x < 0$ и $\Theta(x) = 1$ при $x > 0$.

Естественно, такое перераспределение между локальными и нелокальными частями влияет лишь на составляющие ПСН с $l \geq 3$, зависящие только от локальной части. Параметр r_0 подбирался так, чтобы отличие $U_L(r)$ от $-Z/r$ не превышало 10^{-4} в точке, в которой все нелокальные составляющие ПСН также различаются между собой не более чем на 10^{-4} ; γ обычно равнялось 0.5. Перед использованием ПСН, построенные по таблицам из [4], подвергались такой же операции.

Получаемые ПСН в принципе зависят от конфигурации, в которой производился расчет атома, и от радиусов r_{cl} [4], определяющих степень сглаживания ПСН, т. е. фактически от выбора размера остова. При выборе r_{cl} , близких к одной трети расстояния до максимума волновой функции, получающиеся ПСН велики [4] и не могут быть использованы для вычислений по ТВ. Увеличение r_{cl} , как оказалось, существенно сглаживает ПСН (рис. 1) и значения $U(\mathbf{g})$ на первых векторах \mathbf{g} обратной решетки уменьшаются. Можно думать, что свойства «переносимости» [4] ПСН из одной структуры в другую при этом ухудшаются, поскольку мы меняем реальный потенциал в области максимума волновой функции. Как следствие, должна повышаться чувствительность результатов по отношению к выбору r_{cl} и конфигураций, особенно для модуля B . Но зато такой ценой удастся получить ПСН, с которыми можно работать по ТВ, а анализ, проведенный ниже, показал, что в простых металлах чувствительность к выбору r_{cl} невысока.

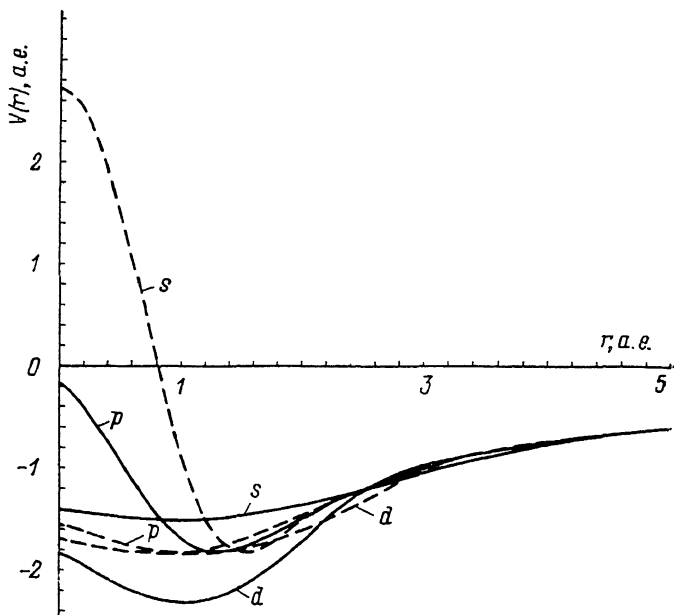


Рис. 1. Зависимости $U_l(r) = U_L(r) + U_{lNL}(r)$ при $l=0, 1, 2$ для ПСН А1 из [4] (штриховая линия) и соответствующего набора 4 из табл. 3 (сплошная линия).

После вычисления $U_L(r)$ и $U_{NL}(r, r')$ можно найти $U_L(\mathbf{g}-\mathbf{g}')$ по (1) и численным интегрированием $U_{NL}(\mathbf{k}+\mathbf{g}, \mathbf{k}+\mathbf{g}')$. Эти ПП использовались для нахождения энергии E , давления p и модулей типа Фукса B_{11} , B_{33} , B_{44} , связанных с B , C' и C_{44} соотношениями [15]

$$B_{11} = B = (C_{11} + 2C_{12} + p)/3, \quad B_{33} = (C_{11} - C_{12})/2 - p = c' - p, \quad B_{44} = C_{44} - p. \quad (2)$$

Основные формулы для вычисления этих модулей в методе ФП приведены в работе [11] ((1)–(10)). Детали содержатся в Приложении. Стоит лишь отметить, что из-за вырождения спектра в точках и на линиях симметрии члены, содержащие производную $\partial\varphi_{\mathbf{q}}^{\nu}(\mathbf{g})/\partial u_{\alpha\beta}$ от собственного вектора $\varphi_{\mathbf{q}}^{\nu}(\mathbf{g})$ по смещениям $u_{\alpha\beta}$, следует перекомпоновать так, чтобы выделить вклад ближайших ветвей

$$\frac{\partial\varphi_{\mathbf{q}}^{\nu}(\mathbf{g})}{\partial u_{\alpha\beta}} = \sum_{\substack{\nu'=1 \\ \nu' \neq \nu}}^n \frac{\langle \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'} | \partial H / \partial u_{\alpha\beta} | \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu} \rangle}{\epsilon_{\mathbf{q}}^{\nu} - \epsilon_{\mathbf{q}}^{\nu'}} \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'}(\mathbf{g}) + \psi_{\mathbf{q}}^{\nu\alpha\beta}(\mathbf{g}),$$

где

$$\langle \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'} | A | \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu} \rangle = \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'}(\mathbf{g}) A_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu}(\mathbf{g}').$$

При этом $\psi_{\mathbf{q}}^{\nu\alpha\beta}(\mathbf{g})$ находятся из решения системы уравнений и не зависят от степени вырождения спектра, если выбрать n так, чтобы энергия ветви $\epsilon_{\mathbf{q}}^n$ была везде выше энергии Ферми ϵ_F . В принципе при точном вычислении интеграла $\int d^3\gamma$ произвольность $\partial\varphi^\nu/\partial u_{\alpha\beta}$ в точке $\epsilon_{\mathbf{q}}^{\nu'} = \epsilon_{\mathbf{q}}^\nu$, естественно, не влияет на результат, поскольку различные ветви входят с одинаковым весом $\Theta_{\mathbf{q}}^\nu = 1$. Но из-за конечного шага при численном интегрировании эта компенсация, вообще говоря, бесконечных членов, может быть неполной. Поэтому отдельно вычислялись веса для свертки плавной функции с $\Pi_{\gamma'}^{\nu\nu'} = (\Theta_{\gamma'}^{\nu\nu'} - \Theta_{\gamma'}^\nu)/(\epsilon_{\mathbf{q}}^{\nu'} - \epsilon_{\mathbf{q}}^\nu)$ и соответствующие члены (7) из работы [11] как

$$\sum_{\nu\mathbf{q}} \Theta_{\mathbf{q}}^\nu \left\langle \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'} \left| \frac{\partial H e}{\partial u_{\alpha\beta}} \right| \frac{\partial \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu}}{\partial u_{\gamma\delta}} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\nu' \neq \nu} \Pi_{\mathbf{q}}^{\nu\nu'} \left\langle \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'} \left| \frac{\partial H e}{\partial u_{\alpha\beta}} \right| \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'} \right\rangle \left\langle \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'} \left| \frac{\partial H}{\partial u_{\gamma\delta}} \right| \varphi_{\mathbf{q}}^{\nu'} \right\rangle + \sum_{\nu\mathbf{q}} \left\langle \Theta_{\mathbf{q}}^\nu \left| \frac{\partial H e}{\partial u_{\alpha\beta}} \right| \psi_{\mathbf{q}}^{\nu\gamma\delta} \right\rangle \Theta_{\mathbf{q}}^\nu.$$

Вычисления энергии по ТВ с учетом нелокальности ПП были аналогичны [2] с поправкой на учет эффектов обмена и корреляции в духе метода ФП [15]: $E = E_i + E_0 + E_1 + E_2$, где E_i — энергия Маделунга, E_0 — энергия однородного электронного газа, аппроксимация которой для произвольной плотности приведена в [17]; E_1 и E_2 определяются как

$$E_1 = \frac{bZ}{\Omega} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} U_{NL}(\mathbf{k}, \mathbf{k}) \Theta_{\mathbf{k}}, \quad \frac{b}{\Omega} = \lim_{k \rightarrow 0} \left(U_L(k) - \frac{4\pi Z}{\Omega k^2} \right),$$

$$E_2 = -\frac{\Omega}{2} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \left[R(\mathbf{g}) - \frac{4\pi}{\epsilon(\mathbf{g}) g^2} T^2(\mathbf{g}) \right]. \quad (3)$$

Соответствующие детали вычислений также приведены в Приложении.

2. Чувствительность B_{ij} к выбору параметров ПСН

Вначале вычисления для Na, Ca, Al были проведены с ПСН, взятыми из таблиц [4], для которых $r_{cl} \sim 1$. В табл. 1 приведены результаты вычислений как методом ФП, так и методом ТВ. Видно, что величины, полученные этими двумя методами, сильно расходятся, что, как оказалось, связано с неприменимостью метода ТВ к этим ПП. Так, для Al $E_2 = -0.3$, $E_1 = 1.21$, т. е. член второго порядка ТВ сравним с первым. Вычисления же методом ФП оказываются в хорошем согласии с экспериментом. Тем не менее чувствительность к выбору параметров ПП существует и при этих сравнительно малых r_{cl} .

Таблица 1
Результаты вычислений с ПСН из работы [4]

Элемент	E , а. е.	p	B_{11}	B_{33}	B_{44}	Метод
Na	-0.2576	-46.7	-26.6	9.18	73.1	ТВ, $r_0 = 2.2$
	-0.2322	-7.9	48.4	0.1	48.4	ФП, $r_0 = 2.2$
		0.	76.3	7.30	62.2	Эксп. [10]
Ca	-0.8519	-167.7	-53.0	-243.0	450.2	ТВ, $r_0 = 1.4$
	-0.7147	1.8	215.3	45.8	160.3	ФП, $r_0 = 1.4$
		0.	183.0	34.0	140.0	Эксп. [9]
Al	-2.1978	-603.8	-554.7	646.9	377.9	ТВ, $r_0 = 1.4$
	-2.023	1.3	812.0	292.7	266.0	ФП, $r_0 = 1.4$
		0.	793.8	262.9	317.0	Эксп. [10]

Таблица 2

Зависимость результатов вычислений по ТВ от выбора параметров для Al

Конфигурация	r_{c0}^*	r_{c1}	r_{c2}	E	B_{11}	B_{33}	B_{44}
	а. е.				кбар		
$s^{1.5}p^{0.6}d^{0.4}$	2.3112	1.0	1.0	-2.13	876.3	419.1	260.3
	2.3091	1.2		-2.13	874.2	417.9	264.4
	2.3121	1.4		-2.13	877.8	420.1	260.1
	2.3157	1.6		-2.13	883.8	424.1	260.6
	2.3054	1.0	1.4	-2.13	864.2	410.0	253.1
	2.3031	1.2		-2.13	864.2	408.5	257.1
	2.3063	1.4		-2.13	865.5	410.9	252.9
	2.3083	1.6		-2.13	870.6	413.9	254.2
	2.2334	1.0	1.8	-2.12	774.3	363.0	233.6
	2.2251	1.2		-2.12	769.1	358.5	238.3
	2.2350	1.4		-2.12	775.8	364.3	233.4
	2.2392	1.6		-2.12	781.4	368.5	234.6
	$s^{1.0}p^{0.5}d^{0.2}$	2.3061	1.2	1.8	-2.12	812.2	428.6
2.3107		1.4		-2.12	816.1	432.8	229.5
2.3140		1.6		-2.12	821.8	437.5	230.2

* r_{c0} подбирались при заданных r_{c1} и r_{c2} так, чтобы $p = 0$.

В табл. 2 собраны результаты вычислений для Al с ПП, у которых было достаточно большое $r_{ci} \sim 2$. Разница в форме получившихся ПСН отчетливо видна на рис. 1. Надо отметить, что методы ФП и ТВ дают очень близкие результаты, поэтому исследование чувствительности можно проводить целиком по ТВ. Кстати, отношение E_2/E_1 в данном случае $\sim 1/20$, что вполне аналогично получаемому с МПП [10]. Для проверки вычислительной схемы расчет методом ФП был проведен и с этими МПП, и ответы оказались столь же близкими к ответам ТВ метода. С изменением r_{ci} в достаточно широких пределах B_{ij} меняются сравнительно мало, примерно на 5—10 %. Тем не менее эта зависимость существует. Подчеркнем, что она сохраняется и при вычислениях методом ФП — ответы меняются примерно одинаково. В принципе это означает, что область (рис. 1) в районе максимума волновой функции существенна (если интересоваться результатами с точностью 5—10 %) для описания структуры твердого тела и r_{ci} надо, видимо, брать меньше, так как при $r_{ci} \rightarrow 0$ мы асимптотически получим исходный потенциал. Это влияние выбора параметров ПСН на вид электронного спектра отмечалось и в [18]. В данном случае видно аналогичное влияние на B_{ij} . Но эту чувствительность можно и использовать, подбирая r_{ci} так, чтобы добиться равенства нулю давления p

Таблица 3

Оптимальный набор параметров для ПП Na, Ca, Al и результаты, полученные с этими ПП

Элемент и конфигурация	r_{c0}	r_{c1}	r_{c2}	E	p	B_{11}	B_{33}	B_{44}	Метод
	а. е.				кбар				
Na, $s^{0.9}p^{0.1}$	2.8	2.9209	1.8	-0.238	5.0	73.0	6.2	48.2	ФП
				-0.236	0.0	84.1	5.7	58.4	ТВ
Ca, $s^{1.0}p^{0.5}d^{0.2}$	2.1	1.75	1.6	-0.709	24.5	275.0	47.2	191.7	ФП
				-0.772	-63.0	139.3	-128.3	322.3	ТВ
Al, $s^{1.5}p^{0.5}d^{0.4}$	2.3626	1.2	1.8	-2.12	18.6	818.9	361.6	255.7	ФП
				-2.12	34.0	934.0	455.1	194.0	ТВ
				-2.12	-68.9	568.6	303.3	244.0	ФП
				-2.12	0.0	769.1	358.5	238.0	ТВ

при $\Omega = \Omega_{\text{эксн}}$ и лучшего совпадения модулей с экспериментальными. Этот «наилучший», с нашей точки зрения, набор приведен в табл. 3. Поскольку ответы, полученные методом ФП слегка расходятся с ответами метода ТВ, то для Al приведены два набора, с которыми результаты наилучшие для

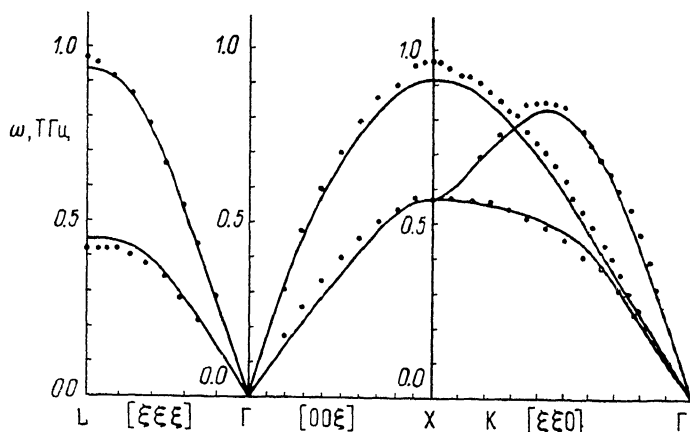


Рис. 2. Фононный спектр Al с ПСН из набора 4 табл. 3.

Точки — экспериментальные данные из [2].

одного и другого метода. Аналогичное построение было сделано также для Na и Ca. Для Ca специального подбора параметров тем не менее не производилось, поскольку даже при $E_2/E_1 \sim 0.25$ ответы, получаемые двумя методами, сильно расходятся из-за близости ε_F к грани зоны Бриллюэна и тем самым неприменимости обычной ТВ.

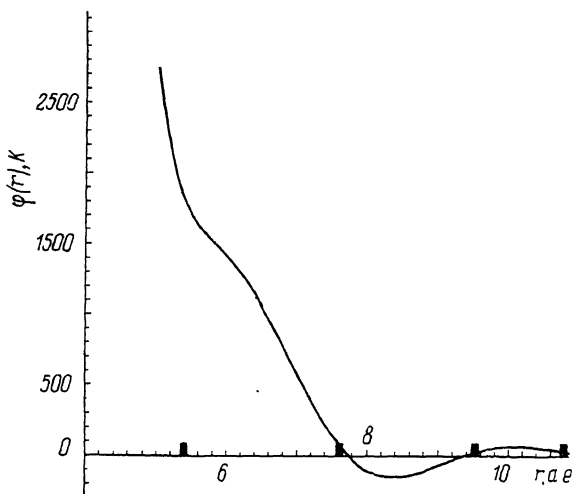


Рис. 3. Зависимость $\varphi(r)$ от r .

Указаны положения ближайших соседей в ГЦК решетке.

Для Al с нелокальным ПП по ТВ были вычислены фононный спектр (рис. 2) и межионный потенциал взаимодействия (рис. 3)

$$\varphi(r) = \frac{Z^2 e^2}{r} - \frac{\Omega^2}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 dq \left(R(q) - \frac{4\pi}{q^2 \varepsilon(q)} T^2(q) \right) \frac{\sin qr}{qr}. \quad (4)$$

Как видно из рис. 2, совпадение с экспериментом фононного спектра, полученного с ПСН из табл. 3, лучше, чем с МПП из [10] или [12]. Парный межионный потенциал $\varphi(r)$ отличается от полученного в [10], но близок к $\varphi(r)$ из [12], где он также получен на основе первопринципного метода.

Перечислим основные результаты работы. Впервые для трех металлов были вычислены модули сдвига методом ФП с помощью ПСН в хорошем согласии с экспериментом. Была исследована чувствительность результатов к изменению параметров ПП, определяющих его остоу. Отмечена неоднозначность даже первопринципных ПСН, в связи с чем необходимо, видимо, подбирать параметры ПСН, используя и данные о структуре кристалла. Тем самым из сравнительно большой области параметров, в которой хорошо воспроизводятся уровни и волновые функции атома, лишь малая область, видимо, пригодна для описания свойств твердых тел. Для Na, Ca, Al удалось найти область параметров, в которой получаемые ПП малы и могут быть использованы в рамках ТВ. В Na набор экспериментальных данных хорошо описывается методами и ТВ и ФП. Для Ca тем не менее из-за эффекта грани результаты ТВ везде расходятся с результатами метода ФП и поэтому вычисления должны проводиться или методами модифицированной теории возмущений, или ФП. Для Al полученный ПП мал, с его помощью получают частоты фоновых колебаний, достаточно хорошо совпадающие с экспериментом. Поэтому можно думать, что использование парного межзонного потенциала, полученного на основе этого ПП, для моделирования [18] может дать достаточно хорошее описание дефектных структур и сплавов.

Авторы благодарны В. Г. Ваксу, с которым обсуждались получаемые результаты на всем протяжении работы, А. А. Солдатову за предоставление программ, с помощью которых был выполнен релятивистский расчет атомов, и А. В. Трефилову за консультации при создании программ ТВ с нелокальным ПП.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Обычно расчеты методом ФП в Ca и Al (ГЦК структура) выполнялись на базе из 137 плоских волн (135 волн для Na с ОЦК структурой). Такое количество волн необходимо включать для ПСН из [1], а для ПП, полученных с $r_{cl} \sim 2$, результаты не меняются и при использовании 59 или 27 волн. Сходимость результатов для B_{ij} с точностью $\sim 1\%$ достигается за 2—3 итерации для $\partial V(\mathbf{g})/\partial u_{\alpha\beta}$ при условии, что перед этим был согласован полный потенциал $V(\mathbf{g})$. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовался метод тетраэдров с квадратичной интерполяцией функций между опорными точками. Согласование $V(\mathbf{g})$ и $\partial V(\mathbf{g})/\partial u_{\alpha\beta}$ проводилось со 102 точками в $1/48$ зоны Бриллюэна для ГЦК структур и 55 для ОЦК. Окончательные расчеты сделаны с 531 и 285 точками.

Матричные моменты

$$U_{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k} + \mathbf{g}') = (4\pi/\Omega) (2l + 1) P_l(\cos \theta_{\mathbf{k}+\mathbf{g}, \mathbf{k}+\mathbf{g}'}) \times \\ \times \int_0^{\infty} j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}|r) r U_l(r) j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{g}'|r) r^2 dr$$

вычислялись численно по формуле трапеций по 10 точкам на отрезке, за которым $U_{NL}(r) < 10^{-3}$ не становился практически нулем. Дифференцирование $\partial/\partial u_{\alpha\beta}$ проводилось аналитически. При этом наиболее удобные симметризованные комбинации возникают именно для модулей B_{ij} : $B_{ij} \sim \hat{B}_{ij} f(k, \Omega)$, где $f(k, \Omega)$ — любая необходимая функция

$$\hat{B}_{11} = \frac{\partial^2}{\partial u^2} - \frac{\partial}{\partial u}, \quad \hat{B}_{33} = \frac{1}{4} \left(\frac{\partial^2}{\partial u_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_3^2} - 3 \frac{\partial^2}{\partial u^2} \right) + \frac{\partial}{\partial u}, \quad \hat{B}_{44} = \\ = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial^2}{\partial u_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial u_3^2} \right) + \frac{\partial}{\partial u}, \quad \frac{\partial}{\partial u} = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial}{\partial u_1} + \frac{\partial}{\partial u_2} + \frac{\partial}{\partial u_3} \right).$$

Так,

$$\hat{B}_{11f}(k) = DDf/\eta + Dj/3, \quad \hat{B}_{33f}(k) = DDf(1/3 - \xi)/2 + \xi Dj, \quad \hat{B}_{44f}(k) = DDf(\xi/3) + Dj(1 - 2\xi)/3,$$

где $\xi = (n_x n_y)^2 + (n_x n_z)^2 + (n_y n_z)^2$, $DDf = k(\partial/\partial k)k(\partial/\partial k)f$, $Dj = (k\partial/\partial k)f$.

При их использовании интегрирование можно проводить в $1/48$ зоны Бриллюэна. Для получения $\rho(\mathbf{r})$ и ее производных делалось Фурье-преобразование $\varphi_q^\nu(\mathbf{g})$ на кубической решетке $11 \times 11 \times 11$ и находилось

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\nu q} \vartheta_q^\nu |\varphi_q^\nu(\mathbf{r})|^2,$$

$V_{xc}(\mathbf{g})$ и $\rho(\mathbf{g})$ находились обратным Фурье-преобразованием с той же решетки.

Используемые при вычислениях $E_2(3)$ по ТВ функции $R(q)$, $T(q)$, $\varepsilon(q)$ с учетом вклада эффектов обмена и корреляции имеют следующий вид:

$$\varepsilon(q) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \Pi(q), \quad T(q) = \Pi(q)/\Pi_0(q) T_0(q),$$

$$R(q) = R_0(q) + (\Pi(q) - \Pi_0(q))/\Pi_0^2(q) T_0^2(q),$$

где $\Pi_0(q)$ — поляризационный оператор в RPA приближении,

$$T_0(q) = \sum_k \frac{\Theta_{\mathbf{k}} - \Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0} U(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}), \quad \varepsilon_{\mathbf{k}}^0 = k^2/2,$$

$$R_0(q) = \sum_k \frac{\Theta_{\mathbf{k}} - \Theta_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^0 - \varepsilon_{\mathbf{k}}^0} |U(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q})|^2. \quad (\text{П. 4})$$

Метод вычисления интегралов приведен в [14].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973. 539 с.
- [2] Бровман Е. Г., Каган Ю. М. // УФН. 1974. Т. 112. № 3. С. 369—426.
- [3] Братковский А. М., Вакс В. Г., Трефилов А. В. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 6. С. 2114—2130.
- [4] Bachelet G. B., Hamann D. R., Schlüter M. // Phys. Rev. 1982. V. B26. P. 4199—4228.
- [5] Lam P. K., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1981. V. B24. N 8. P. 4224—4229.
- [6] Lam P. K., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1982. V. B25. N 10. P. 6139—6145.
- [7] Lam P. K., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1983. V. B27. N 10. P. 5986—5991.
- [8] Maysenhölder W., Lome S. G., Cohen M. L. // Phys. Rev. 1985. V. B31. N 4. P. 1817—1821.
- [9] Vaks V. G., Trefilov A. V. // J. Phys. 1988. V. F18. N 2. P. 213—235; Vaks V. G., Samolyuk G. D., Trefilov A. V. // Phys. Lett. 1988. V. A127. N 1. P. 37—41.
- [10] Bratkovsky A. M., Vaks V. G., Trefilov A. V. // J. Phys. 1983. V. F13. N 8. P. 2517—2542.
- [11] Зейн Н. Е. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 3028—3033.
- [12] Jena P., Esterling D. M., Manninen M. // J. Phys. 1984. V. F14. N 11. P. 2017—2025.
- [13] Lam N. Q., Dagens L., Doan N. V. // J. Phys. 1983. V. F13. N 8. P. 2503—2516.
- [14] Dagens L., Rasolt M., Taylor R. // Phys. Rev. 1975. V. B11. N 6. P. 2726—2741.
- [15] Бровман Е. Г., Каган Ю. М., Холас А. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 4. С. 1001—1014.
- [16] Wendel H., Martin R. M. // Phys. Rev. 1979. V. B19. N 10. P. 5251—5264.
- [17] Sererlay D. // Phys. Rev. 1978. V. B18. N 7. P. 3126—3138; Perdew J. P., Zunger A. // Phys. Rev. 1981. V. B23. N 10. P. 5048—5079.
- [18] Чулков Е. В., Сялкин В. М., Шырыкалов Е. Н. // ФММ. 1987. Т. 64. № 2. С. 213—236.
- [19] Вакс В. Г., и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 319—324.

Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
11 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
24 января 1990 г.