

УДК 539.2

Е. В. Зароченцев, Е. П. Троицкая

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И УПРУГИЕ
СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ
В МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Донецкий физико-технический институт АН Украины,
340114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 72

Статья поступила в редакцию 10 марта 1993 г.

Предлагается вывод динамической матрицы и упругих постоянных, основанный на методах теории функционала плотности. Развив "силовой" подход, являющийся удобным и эффективным в решении подобных задач как для идеальных, так и для реальных металлов. Использование на конечных этапах приближения МТ-потенциала делает теорию простой по форме и удобной для применений, особенно для переходных металлов.

Несмотря на развитие в последнее время компьютерных методов расчетов свойств систем многих частиц, в частности кристаллов, аналитические (формульные) исследования являются привлекательными из-за возможности априорного анализа. Что касается динамики решетки и упругих постоянных, то аналитические выражения удастся получить только в моделях сильной связи (диэлектрики с большой запрещенной зоной) и в теории псевдопотенциала (простые металлы). Однако наибольший интерес сейчас вызывают полупроводники и переходные металлы из-за разнообразия их свойств и применений, равно как и неоднородные системы [1-3].

С другой стороны, давно известны и хорошо развиты методы расчета зонной структуры. Многие из них (ППВ, ККРЗ, ЛМТО и др. [4]) применимы к вышеуказанным объектам. Главным приближением, позволяющим сделать это методы универсальными и пригодными для точных расчетов, является приближение "muffin-fin" (МТ)-потенциала [2-4].

И, наконец, развитая Коном и Шэмом (а затем и многими другими) теория функционала плотности [1,2] (ТФП), обобщающая метод псевдопотенциала, позволила получить достаточно простые аналитические выражения для энергии основного состояния конденсированных систем.

Возникает возможность, объединив идеи двух вышеописанных подходов (МТ-потенциал и ТФП), развить и проанализировать динамику решетки и упругие свойства широких классов твердых тел. Первый этап в этом направлении представлен в этой работе.

Силы, действующие на атомы в твердом теле. Выражение для полной энергии твердого тела в методе функционала плотности в X_α -приближении есть [1-3]

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \rho(r) v_c(r) d^3r + \frac{1}{4} \int \rho(r) v_{ex}(r) d^3r + E_{nn}, \quad (1)$$

где v_c — кулоновский потенциал, создаваемый всеми электронами в твердом теле, а v_{ex} — обменный *, E_{nn} — энергия взаимодействия ядер друг с другом.

Силы, действующие на ядра атомов, т.е. производные $\partial E / \partial R_l$, определяются из (1). Для этого найдем вначале производную ϵ_i в первом члене в (1), предполагая, что числа заполнения n_i не меняются (эти изменения мы рассмотрим ниже). Используя теорему Гелмана-Фейнмана (см. [1,2]), имеем (Z_l — заряд l -го ядра)

$$\begin{aligned} \sum_i n_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial R_{la}} = & - \int \rho(r) Z_l \frac{\partial}{\partial R_{la}} \frac{1}{|r - R_l|} d^3r + \\ & + \int \rho(r) \frac{\partial}{\partial R_{la}} v_c(r) d^3r + \int \rho(r) \frac{\partial}{\partial R_{la}} v_{ex}(r) d^3r. \end{aligned} \quad (2)$$

Учитывая, что v_c — линейный функционал плотности $\rho(r)$, а $v_{ex} \sim \rho^{1/3}$, из (2) получим

$$\begin{aligned} \sum_i n_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial R_{la}} = & - \int \rho(r) Z_l \frac{\partial}{\partial R_{la}} \frac{1}{|r - R_l|} d^3r + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial R_{la}} \int \rho(r) \left[v_c(r) + \frac{1}{2} v_{ex} \right] d^3r. \end{aligned} \quad (3)$$

Сравнивая (1) и (3) видим, что производные от второго и третьего слагаемых в (1) сокращаются с последним членом в (3). Это дает для силы

$$\frac{\partial E}{\partial R_l} = -Z_l \int \rho(r) \frac{\partial}{\partial R_l} \frac{1}{|r - R_l|} d^3r + \frac{\partial E_{nn}}{\partial R_l}. \quad (4)$$

Теперь проведем дифференцирование по R_l чисел заполнения n_i . При $T = 0$ $n_i = \Theta(\mu - \epsilon_i)$, где μ — энергия Ферми. Изменение внешнего параметра R_l может, вообще говоря, изменять как энергию Ферми μ , так и энергии

* Форма (I) соответствует пренебрежению корреляционной энергией. Если ее учесть, то в последнем слагаемом в (I) $(1/4)v_{ex}$ заменится на обменно-корреляционную энергию $\epsilon_{xc} - v_{xc}$

одночастичных состояний ε_i . Если учесть производную от $\Theta(\mu - \varepsilon_i)$, то дополнительный вклад от первого слагаемого в (1) есть

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \{ \Theta(\mu - \varepsilon_i) \} \varepsilon_i &= \sum_i \varepsilon_i \delta(\mu - \varepsilon_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} (\mu - \varepsilon_i) = \\ &= - \sum_i (\mu - \varepsilon_i) \delta(\mu - \varepsilon_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} (\mu - \varepsilon_i) + \mu \sum_i \delta(\mu - \varepsilon_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} (\mu - \varepsilon_i). \end{aligned}$$

Учитывая, что $x\delta(x) = 0$, первые слагаемые здесь зануляются. Второе слагаемое можно записать через производную по $\mathbf{R}_i$ от числа электронов N_e :

$$\sum_i \delta(\mu - \varepsilon_i) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} (\mu - \varepsilon_i) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \sum_i \Theta(\mu - \varepsilon_i) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} N_e. \quad (5)$$

Отсюда видно, что при неизменном числе электронов N_e сила, действующая на l -е ядро, определяется выражением (4).

В (4) входят "голые" заряды ядер (ионов) Z_l . Однако ясно, что остовные электроны должны "следить" адиабатически за смещением ядер, т.е. в (4) должен входить эффективный заряд ядра, определяемый валентными электронами. Учитывая, что

$$E_{nn} = \sum_{l' \neq l} Z_l Z_{l'} / R_{ll'}; \quad R_{ll'} = |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'}|, \quad (6)$$

представим второй член в (4) в виде

$$\frac{\partial E_{nn}}{\partial \mathbf{R}_l} = Z_l \sum_{l' \neq l} Z_{l'} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{R_{ll'}}.$$

Электронная плотность есть сумма плотностей валентных и остовных электронов

$$\rho = \rho_v + \rho_c = \rho_v + \rho_c^l + \sum_{l' \neq l} Z_{l'}^c \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{l'}).$$

Это позволяет представить первый член в (4) в виде

$$\begin{aligned} Z_l \int \rho_v \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} d^3\mathbf{r} + Z_l \int \rho_c \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} d^3\mathbf{r} = \\ = Z_l \int \rho_v \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} d^3\mathbf{r} + Z_l \int \rho_c^l \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} d^3\mathbf{r} + \\ + Z_l \sum_{l' \neq l} Z_{l'}^c \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{R_{ll'}}. \end{aligned}$$

Поэтому (4) можно записать как

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_l} = -Z_l \int \rho_v \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} d^3\mathbf{r} - Z_l \int \rho_c^l \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} d^3\mathbf{r} + \\ + Z_l \sum_{l' \neq l} Z_{l'}^* \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{R_{ll'}}, \quad (7) \end{aligned}$$

где $Z_l^* = Z_l - Z_l^c$ — эффективный заряд ядра.

Если остовные электроны находятся в поле E , то возмущение, которое чувствует электрон в состоянии φ_i , есть $\hat{v} = E\gamma$. Изменение этой волновой функции в первом порядке по $\hat{v}$ есть

$$\psi_i \approx \varphi_i + \sum_k \frac{(\varphi_k, \hat{v} \varphi_i)}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} \varphi_k,$$

а плотность с той же точностью

$$\psi_i \psi_i^* \approx \varphi_i \varphi_i^* + \sum_k \frac{(\varphi_k, \hat{v} \varphi_i)}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} \varphi_k \varphi_i^* + \text{к. с.} \quad (8)$$

Таким образом,

$$\Delta \rho_c^l \approx \sum_k \frac{(\varphi_k, \hat{v} \varphi_i)}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} \varphi_k \varphi_i^* + \sum_k \frac{(\varphi_k, \hat{v} \varphi_i)}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} \varphi_k^* \varphi_i. \quad (9)$$

Среднее значение силы, действующей на ядро l со стороны электронов, находящихся в состоянии i , с учетом (8) есть

$$\begin{aligned} f_l^{(i)} = Z_l \int \psi_i \psi_i^* \frac{\partial}{\partial R_l} \frac{1}{|r - R_l|} d^3 r \approx f_l^{(0)} + \\ + \sum_k \frac{(\varphi_k, \hat{v} \varphi_i)}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} (\varphi_k, \frac{\partial}{\partial r} u_l \varphi_i) + \sum_k \frac{(\varphi_k, \hat{v} \varphi_i)}{\varepsilon_i - \varepsilon_k} (\varphi_i, \frac{\partial}{\partial r} u_l \varphi_k). \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь введено обозначение u_l :

$$u_l = - \frac{Z_l}{|r - R_l|}$$

и сделана замена

$$\frac{\partial}{\partial R} u_l \rightarrow - \frac{\partial}{\partial r} u_l.$$

Воспользуемся теперь производной от оператора импульса иона p , равной*

$$\dot{p} = \frac{i}{\hbar} (H_c p - p H_c) = - \nabla u,$$

или, учитывая определение $p = -i\hbar \nabla_r$, имеем

$$H_c \nabla - \nabla H_c = - \nabla H_c,$$

где H_c — гамильтониан остовных электронов. Это позволяет записать

* Где возможно, мы опускаем номер ядра l у величин p и u .

$$\begin{aligned}
 (\varphi_i, \nabla u \varphi_k) &= -\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_i - \varepsilon_k) (\varphi_i, p \varphi_k); \\
 (\varphi_k, \nabla u \varphi_i) &= -\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_k - \varepsilon_i) (\varphi_k, p \varphi_i).
 \end{aligned}
 \quad (11)$$

Для силы $f_l^{(i)}$ получаем теперь

$$f_l^{(i)} = f_l^{O(i)} - \frac{i}{\hbar} \sum_k \{ (\varphi_i, \hat{\nabla} \varphi_k) (\varphi_k, p_l \varphi_l) - (\varphi_i, p_l \varphi_k) (\varphi_k, \hat{\nabla} \varphi_l) \}.$$

Добавляя к сумме по k член $k = i$ и учитывая определение $\hat{\nabla}$ и определение $E_l = -\nabla u_l$, находим

$$\begin{aligned}
 f_l^{(i)} &= f_l^{O(i)} - \frac{i}{\hbar} E_l \sum_k \{ (\varphi_i, r \varphi_k) (\varphi_k, p_l \varphi_l) - (\varphi_i, p \varphi_k) (\varphi_k, r \varphi_l) \} + \\
 &+ \frac{i}{\hbar} E_l \{ (\varphi_i, r \varphi_l) (\varphi_l, p \varphi_l) - (\varphi_i, p \varphi_l) (\varphi_l, r \varphi_l) \}.
 \end{aligned}
 \quad (12)$$

Последний член равен нулю, а второй с учетом полноты набора φ_l преобразуется к виду

$$-\frac{i}{\hbar} E_l \{ (\varphi_i, (r p - p r) \varphi_l) \} = E_l.$$

Подчеркнем, что r и p есть координата и импульс электрона, принадлежащего остову l . Учитывая, что в отсутствие поля на ядро не действует сила, получим полную силу, действующую на ядро со стороны электронов, равную

$$f_l = Z_l^c E_l. \quad (13)$$

Можно теперь преобразовать второе слагаемое (7), определяющее силу, действующую на l -е ядро со стороны собственных остовных электронов. Для этого в плотности ρ_c^l следует учесть поляризационный отклик на потенциал $\hat{v}_l$, создаваемый валентными электронами в твердом теле, и кулоновский потенциал от остальных ядер (с эффективными зарядами $Z_{l'}^*$), т.е.

$$\hat{v}_l = \int \frac{\rho_v(r') d^3 r'}{|r - r'|} - \sum_{l' \neq l} \frac{Z_{l'}^*}{|r - R_{l'}|}; \quad Z_l^* = Z_l - Z_l^c. \quad (14)$$

Электрическое поле на l -м ядре равно

$$E_l = \int \rho_v(r') \frac{\partial}{\partial R_l} \frac{1}{|r - r'|} d^3 r' - \frac{\partial}{\partial R_l} \sum_{l' \neq l} \frac{Z_{l'}^*}{R_{ll'}}. \quad (15)$$

В (14) перейдем к дифференцированию по r , так что потенциал v вблизи ядра представляется в виде

$$v(r) \approx v(R_l) + E_l(r - R_l). \quad (16)$$

Учитывая, что сила f_l , даваемая вторым слагаемым в (7), есть (13), а E_l определяется (15), $\partial E_l / \partial R_l$ из (7) преобразуется как

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_l} = -Z_l \int \rho_v \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} d^3\mathbf{r} + \sum_{l' \neq l} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{Z_l^* Z_{l'}^*}{R_{ll'}}. \quad (17)$$

В выражении для силы $\mathbf{f}_l$ (13), действующей со стороны собственных электронов на l -е ядро, мы учли в линейном приближении поляризационный отклик остовных электронов на электрическое поле, создаваемое валентными электронами и остальными ядрами. При этом, во-первых, игнорировался отклик остовных электронов на самосогласованный потенциал, а, во-вторых, игнорировался сам этот потенциал. Считалось, что волновые функции остовных электронов водородоподобные, а эффективный заряд равен заряду ядра. Чтобы обобщить вывод, рассмотрим исходное выражение для силы (10)

$$\mathbf{f}_l^{(i)} = -Z_l \int \rho_c^l \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|} d^3\mathbf{r}.$$

Вводя кулоновский потенциал ядра

$$u_l = u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) = -\frac{Z_l}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_l|},$$

запишем

$$\mathbf{f}_l^{(i)} = - \int \rho_c^l(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} u(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) d^3\mathbf{r}.$$

Введем вместо "голого" потенциала ядра u_l полный самосогласованный потенциал v_{sc}^l остовных электронов l -го атома, построенный на их электронной плотности ρ_c^l и имеющий вид

$$v_{sc}^l = u_l + v_{c,ex}^l,$$

где потенциал $v_{c,ex}^l$ равен сумме кулоновского

$$v_c^l = \int \frac{\rho_c^l(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

и обменного потенциалов

$$v_{ex}^l = -\frac{3\alpha}{2\pi} (3\pi^2 \rho_c^l)^{1/3},$$

т.е.

$$v_{c,ex}^l = v_c^l + v_{ex}^l. \quad (19)$$

Выражение для силы примет вид

$$\mathbf{f}_l^{(i)} = \mathbf{f}_l^{(1)} + \mathbf{f}_l^{(2)},$$

где

$$\mathbf{f}_l^{(1)} = - \int \rho_c^l(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} v_{sc}^l(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r};$$

$$f_l^{(2)} = - \int \rho_c^l(r) \nabla_r v_{c,ex}^l(r) d^3r.$$

Покажем, что f равен нулю. Действительно, для v_c^l в (19)

$$\begin{aligned} \int \rho_c^l(r) \nabla_r v_c^l(r) d^3r &= \int \rho_c^l(r) \nabla_r \int \frac{\rho_c^l(r') d^3r'}{|r - r'|} d^3r = \\ &= \frac{1}{2} \int \rho_c^l(r) \frac{(r - r')}{|r - r'|^3} \rho_c^l(r') d^3r d^3r' + \\ &+ \frac{1}{2} \int \rho_c^l(r) \frac{(r - r')}{|r - r'|^3} \rho_c^l(r') d^3r d^3r'. \end{aligned}$$

Делая во втором слагаемом замену $r \rightarrow r'$, находим, что оно компенсируется первым, т.е.

$$\int \rho_c^l(r) \nabla_r v_c^l = 0.$$

Для обменного вклада имеем

$$\int \rho_c^l \nabla_r v_{ex}^l d^3r = \gamma \int \rho_c^l \nabla_r (\rho_c^l)^{1/3} d^3r = \gamma/4 \int \nabla_r (\rho_c^l)^{4/3} d^3r,$$

где $\gamma = \text{const}$. Последнее выражение можно свести к поверхностному интегралу. Для этого следует его домножить на произвольный постоянный вектор n . Тогда

$$n \nabla_r (\rho_c^l)^{4/3} = \text{div} [n (\rho_c^l)^{4/3}]$$

и поэтому это слагаемое также равно нулю. Таким образом, выражение для силы, действующей на l -й ион со стороны остовных электронов, примет вид

$$f_l^{(i)} = - \int \rho_c^l(r) \nabla_r v_{sc}^l(r) d^3r. \quad (20)$$

Смещение атома из положения равновесия приводит к двум эффектам изменения волновых функций остовных состояний. Первый из них заключается в том, что волновые функции остовных электронов адиабатически следят за положением ядра R_l . Этот эффект имеет место и в свободном атоме. При нем волновая функция n -го состояния остова зависит от разности $r - R_l$ и не меняется в этих координатах при изменении положения ядра, т.е. $\varphi_n = \varphi_n(r - R_l)$. Однако в твердом теле смещение атома из симметричного положения приводит к появлению в области остова электрического поля E_0 , создаваемого валентными электронами и остальными ядрами (отклик остовных φ_n на это возмущение найден выше). Но (второй эффект), изменение φ_l должно привести к изменению плотности остовных электронов атома ρ_c^l и, следовательно, к вкладу в самосогласованный потенциал от остовных электронов. Выписывать подробно изменение потенциала v_{sc}^l нет необходимости. Обозначив вклад от этих эффектов через v_0^l и v_1^l , запишем

$$v_{sc}^l = v_0^l + v_1^l,$$

где первый член соответствует самосогласованному потенциалу, отвечающему данному положению ядра R_l , построенному на волновых функциях $\varphi_n^0(r - R_l)$, в которых поляризационные эффекты от электрического поля E_0 не учитываются. Они входят в v_1^l . Теперь (20) запишем как

$$f_l^{(i)} = - \int \rho_c^i(r) \nabla_r v_0^l(r) d^3r + \int \rho_c^i(r) \nabla_r v_1^l(r) d^3r. \quad (21)$$

Индукцированная плотность валентных электронов возникла как отклик на потенциал $v(q)$ (это полный экранированный потенциал) и она есть [3,4]

$$n(q) = -\pi_0(q)v(q),$$

где $\pi_0(q)$ — поляризационный оператор в форме Линхарда. С другой стороны, полный потенциал v есть сумма "голого" потенциала v_0 и отклика электронов $4\pi/q^2 n(q)$. Поэтому

$$v(q) = v_0(q) + (4\pi/q^2) n(q) = v_0(q) - (4\pi/q^2) \pi_0(q) v(q). \quad (22)$$

Это дает

$$v(q) = v_0(q)/\epsilon(q), \quad \epsilon(q) = 1 + (4\pi/q^2) \pi_0(q). \quad (23)$$

Будем считать обменный потенциал $v_{ex}(r)$ функционалом электронной плотности $\rho(r) = n_0 + \tilde{n}(r)$ и разложим его, ограничиваясь линейным членом по $\tilde{n}$. Тогда

$$v_{ex} \approx v_{ex}(n_0) + \int d^3r' K(n_0, r - r') \tilde{n}(r').$$

Интегральный оператор $K = \delta v_{ex} / \delta \rho$ подлежит определению. Фурье-компонента изменения обменного потенциала $\tilde{v}_{ex} = v_{ex} - v_{ex}^0$ [2] есть

$$v_{ex}(q) = K(q)n(q). \quad (24)$$

Вместо $K(q)$ можно ввести новый поляризационный оператор $\pi(q)$ по соотношению *

$$K(q) = \frac{1}{\pi(q)} - \frac{1}{\pi_0(q)} \quad (25)$$

Теперь в правую часть (22) надо добавить слагаемое

$$Kn(q) = -K(q)\pi_0(q)v(q).$$

Это дает

* Можно показать, что величина $K(q)$ тесно связана с неприводимой вершинной функцией $\gamma_6(0, q, -q)$ [3]

$$v(q) = v_0(q) - \left(K(q) + (4\pi/q^2) \right) \pi_0(q) v(q).$$

Поэтому для полного экранированного потенциала (кулоновского плюс обменного) получаем

$$v(q) = v_0(q) / \tilde{\epsilon}(q),$$

где модифицированная диэлектрическая функция есть

$$\tilde{\epsilon}(q) = 1 + \pi_0(q) \left(K(q) + (4\pi/q^2) \right).$$

Функцию $\tilde{\epsilon}(q)$ можно выразить через новую функцию $G(q)$

$$\pi(q) = \frac{\pi_0(q)}{1 - (4\pi/q^2) G(q) \pi_0(q)}; \quad K(q) = - (4\pi/q^2) G(q).$$

Это позволяет записать $\tilde{\epsilon}$ в стандартном виде (см. [4])

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \pi_0(q) (4\pi/q^2) (1 - G(q)).$$

Через функцию $G(q)$ (поправку на локальное поле [2,3]) просто выражается обменный потенциал

$$v_{ex} = - (4\pi/q^2) G(q) n(q).$$

Существует довольно много различных форм для величины $G(q)$, достаточно хорошо работающих при электронных плотностях в твердых телах. Они могут заметно различаться из-за приближенного характера расчетов в отсутствие в теории малого параметра. Даже для модели желе в приближении Хартри-Фока $G(q)$ точно не известна.

Мы не будем заниматься анализом $G(q)$ (см. [2,3]), заметим лишь, что существует прямая связь (при $q \rightarrow 0$) поправка на локальное поле $G(q \rightarrow 0)$ и постоянной α в форме обменного потенциала Слетера (19) [2]. Однако, имея в виду, что рассмотрение данной статьи основано на ТФП, выделим одно приближение для обменно-корреляционной энергии E_{xc} , предложенное в [5,6].

В [5,6] было установлено, что, если $G(q)$ удовлетворяет только естественным ограничениям $0 \leq G(q) \leq 1^*$, то возможные значения E_{xc} , записанной в виде

$$E_{xc}(\rho) = - \frac{1}{2} \iint \frac{G(r-r')}{|r-r'|} \rho(r) \rho(r') d^3r d^3r', \quad (27)$$

заклучены в довольно узком интервале, относительное значение которого на порядок меньше относительной амплитуды изменения $\rho(r)$. Это объясняет, почему заметно разные приближения $G(q)$ дают практически одинаковые

* Эти неравенства вытекают из вероятностного смысла обменно-корреляционной дырки и означают, что при любых распределениях зарядов значения функционала (27) должны быть отрицательными, а суммарная энергия электрон-электронного взаимодействия — положительной

значения E_{xc} . Следовательно, в задачах, связанных с расчетами полной энергии, выбор $G(q)$ может быть не особенно тщательным, если только оговоренные ограничения выполняются. В частности, в качестве $G(q)$ можно взять форму, связанную с парной корреляционной функцией однородного газа [3, 7].

Описанное приближение E_{xc} , основанное на (27), имеет ряд преимуществ по сравнению с локальным. Это, прежде всего, простота использования в расчетах кристаллов ($v_{xc}(q) \sim \rho(q)$). Кроме того, нелокальность (27), очевидно, более адекватна реальности. Наконец, оно более точно в расчете зон.

Динамическая матрица в МТ-приближении и модули упругости. В последующем изложении мы будем делать упор на вывод выражений для динамической матрицы $D_{\alpha\beta}(q)$, поскольку получение упругих постоянных C_{ik} (так называемых динамических) при известной $D_{\alpha\beta}(q)$ не представляет труда [3].

Выпишем полное выражение для сил, действующих на атомы l :

$$f_l = \frac{\partial E}{\partial R_l} = - \int \rho_v(r) \frac{\partial}{\partial R_l} W(r - R_l) d^3r + \sum_{l' \neq l} \frac{\partial}{\partial R_l} \frac{Z_l^* Z_{l'}}{R_{ll'}}. \quad (28)$$

Далее будем опускать звездочку у эффективного заряда Z_l^* . Главным для дальнейшего является расчет плотности валентных электронов $\rho(v)$.

Экранированный потенциал l -го узла имеет вид

$$W(r - R_l) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{v_0^l(q)}{\epsilon(q)} \exp(iq(r - R_l)) d^3q, \quad (29)$$

где $v_0^l(q)$ — "голый" форм-фактор.

Плотность валентных электронов есть

$$\rho_v(r) = \sum_{\epsilon_k < \mu} |\varphi_k(r)|^2, \quad (30)$$

где $\varphi_k(r)$ — волновая функция валентных электронов в самосогласованном потенциале $W(R)$.

Необходимая нам динамическая матрица определяется соотношением

$$D_{\alpha\beta}(q) = \sum_n \Phi_{l\alpha, n\beta} \exp(-iq(R_l - R_n)); \quad \Phi_{l\alpha, n\beta} = \frac{\partial F_{l\alpha}}{\partial R_{n\beta}}.$$

Рассмотрим возможную схему расчета динамической матрицы в случае произвольных одночастичных волновых функций, которые находятся в методе самосогласованного поля в МТ-приближении для потенциала. Рассеяние на атомах матрицы не предполагается при этом малыми, как это делается в теории псевдопотенциала для простых металлов. Малыми считаются лишь возмущения δv -потенциала, связанные со смещениями атомов. В этом случае в разложении энергии следует учесть члены второго порядка по этим возмущениям, а в описанном выше силовом подходе надо учесть лишь линейный член по изменению потенциала в кристалле при смещении атома в разложении функций Грина (или плотности ρ_v)

$$G \approx G_0 + G_0 \delta v G_0. \quad (32)$$

Функция G_0 — функция Грина идеального кристалла с потенциалом $W(\mathbf{r}) = \sum_l W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$, экранированным в кристалле.

Подставляя (32) в (28) и дифференцируя последнее по компоненте $R_{n\beta}$, находим

$$\begin{aligned} \Phi_{l\alpha, n\beta} = & \left\{ - \int \rho_0(\mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{n\beta}} W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) d^3\mathbf{r} + \right. \\ & + \sum_{m \neq l} \frac{\partial^2}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{n\beta}} \frac{Z_l Z_m}{R_{lm}} \left. \right\} \delta_{ln} - \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega G_0 \frac{\partial \delta v_n}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{n\beta}} W(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l) d^3\mathbf{r} + \\ & + \frac{\partial^2}{\partial R_{l\alpha} \partial R_{n\beta}} \frac{Z_l Z_n}{R_{ln}} (1 - \delta_{ln}), \end{aligned} \quad (33)$$

где $\rho_0(\mathbf{r})$ — электронная плотность в идеальном кристалле. Далее будем рассматривать одноатомный кристалл, где все Z_l одинаковы и равны Z .

Сумма двух первых членов и последнего в (33) дает

$$D'_{\alpha\beta}(q) = \frac{Z}{(2\pi)^3} \int d^3q' \left(\rho_0(q') - S(q - q') \right) S(q') 4\pi \frac{q'_\alpha q'_\beta}{q'^2}. \quad (34)$$

Здесь мы представим $D(q) = \tilde{D}(q) - \tilde{D}(0)$; $\tilde{D} \equiv D' + D''$, а $S(q)$ — структурный фактор, который в случае идеальной решетки приводит к замене $\int d^3q' \rightarrow \sum_{\mathbf{g}}$, где $\mathbf{g}$ — вектор обратной решетки.

В третье слагаемое (33) входит функция Грина идеального кристалла, построенная на самосогласованных функциях φ_i , т.е. без предположения о малости рассеивающих свойств атомных потенциалов в твердом теле. Поэтому данная функция Грина может быть использована также и для переходных металлов. Для $D''_{\alpha\beta}$ воспользуемся выражением (в символическом виде)

$$\begin{aligned} D''_{\alpha\beta} = & \sum_{s, s'} \left\{ \frac{\left(\varphi_s, \frac{\partial \delta v_n}{\partial R_n} \varphi_{s'} \right) \left(\varphi_{s'}, \frac{\partial W}{\partial R_l} \varphi_s \right)}{\epsilon_s - \epsilon_{s'}} + \right. \\ & + \left. \frac{\left(\varphi_s, \frac{\partial W}{\partial R_l} \varphi_{s'} \right) \left(\varphi_{s'}, \frac{\partial \delta v_n}{\partial R_n} \varphi_s \right)}{\epsilon_s - \epsilon_{s'}} \right\} n_s, \end{aligned} \quad (35)$$

где ϵ_s — энергия квазичастицы в состоянии φ_s .

Теперь в (35) сделаем центральное для данного раздела приближение, относящееся к МТ-потенциалу и часто используемому при расчете констант электрон-фононного взаимодействия и T_c в сверхпроводниках. Суть его состоит в следующем: при смещении l -го атома изменение потенциала в кристалле целиком связано со смещением потенциала l -й МТ-сферы как целого, т.е. изменение потенциала δv_l в (35) есть

$$\delta v_l = v(r - R_l) - v(r - R_l^0),$$

где R_l^0 — радиус-вектор атома l в положении равновесия.

Предполагая смещения $u_l = R_l - R_l^0$ малыми, получим

$$\delta v_l = u_l \nabla_r v(r - R_l^0). \quad (36)$$

Это приводит к тому, что в (35) в матричных элементах $(\varphi_s, \frac{\partial \delta v_l}{\partial R_l} \varphi_s')$ будут содержаться интегралы по внутренней области МТ-сферы l -го атома. Внутри этой сферы φ_s и φ_s' в методе рассеянных волн или LMTO, как известно [8], имеют вид

$$\varphi_s(r - R_l^0) = \sum C_L^l \Phi_L(r - R_l^0),$$

L — орбитальный момент, а волновые функции $\Phi_L(r - R_l^0)$ являются собственной функцией гамильтониана $h_0^l = t + V_l$ в потенциале l -й сферы. Используя далее, что

$$h_0^l \nabla - \nabla h_0^l = -\nabla V_l,$$

получим

$$D_{\alpha\beta}'' = \int_{\Omega_n} d^3r_n \rho_0(r_n) \frac{\partial^2 W(r - R_{ln}^0)}{\partial r_n \partial R_l^0}. \quad (37)$$

Здесь r — координата электрона в n -й МТ-сфере, Ω_n — объем n -й МТ-сферы.

Производя фурье-преобразование, найдем

$$D_{\alpha\beta}''(q) = \sum_g (q + g)_\beta (q + g)_\alpha \rho_0(q + g) \tilde{W}(q + g), \quad (38)$$

$$\text{где } \tilde{W}(q) = 4\pi Z / \Omega_n q^2, \quad \rho_0(q) = \sum_n e \int_{\Omega_n} d^3r \rho_0^{(n)}(R) \exp(iqr).$$

Для одноатомного кристалла (металла) все сферы физически эквивалентны, поэтому плотности в них одинаковы.

Объединяя (34) и (38), найдем динамическую матрицу

$$D_{\alpha\beta}(q) = \sum_g (q + g)_\alpha (q + g)_\beta \varphi(q + g) - \sum_{g \neq 0} g_\beta g_\alpha \varphi(g); \quad (39)$$

$$\varphi(q) = \frac{4\pi z}{\Omega_n q^2} (Z - \rho_0(q)).$$

Во втором члене $g = 0$ выпадает ввиду электронейтральности ячейки. В первом члене этот вклад выделим явно

$$D_{\alpha\beta}(q) = D_{\alpha\beta}^0(q) + \sum_{g \neq 0} [(q + g)_\alpha (q + g)_\beta \varphi(q + g) - g_\beta g_\alpha \varphi(g)], \quad (40)$$

где

$$D_{\alpha\beta}^0(\mathbf{q}) = g_{\beta}g_{\alpha}\varphi(\mathbf{q}).$$

В длинноволновом пределе $\mathbf{q} \rightarrow 0$ матрица D^0 будет определяться значением $\varphi(0)$, которое совпадает со средним значением кулоновского потенциала в кристалле (в ячейке Вигнера–Зейтца). Для этого следует разложить $\rho_0(\mathbf{q})$ при малых $\mathbf{q}$ до члена $\sim q^2$ (линейные члены отсутствуют).

В проведенном выводе есть одна тонкость, на которую в дальнейшем необходимо обратить серьезное внимание: в то время как в первом члене в $\Phi_{\alpha\beta}$ (33) входит плотность ρ_0 по всей ячейке, в $D_{\alpha\beta}''$ (38) интеграл берется по объему МТ-сферы, что приводит к нарушению нейтральности и отсутствию полной компенсации членов с $\rho = 0$ в динамической матрице. Эту трудность можно формально установить, устремив объем МТ-сферы к объему ячейки Вигнера–Зейтца (это будет соответствовать приближению сферической ячейки Вигнера–Зейтца). Но, строго говоря, данная проблема требует анализа, особенно для кристаллов с примесями.

Рассмотренная в настоящем разделе схема расчета дает динамическую матрицу, в длинноволновом пределе переходящую в выражения для $D_{\alpha\beta}$, вычисленные во втором порядке в псевдопотенциальном подходе. Но выяснение детального соответствия требует аккуратного рассмотрения следующих членов разложения. В описанном подходе для их получения необходимо проводить разложения плотности $\rho_0(\mathbf{r})$ идеального кристалла по степеням W .

В заключение этого раздела остановимся на качественных обсуждениях роли некоторых физических факторов в формировании модулей упругости металла. Как следует из (40), модуль сжатия (его первый член) определяется средним значением кулоновского потенциала в металле $\varphi(0)$ как в линейном приближении по W , так и в более общем случае. Таким образом, в физическом плане модуль сжатия ассоциируется с эффективной глубиной атомного потенциала, который чувствуют валентные электроны.

С другой стороны, сдвиговые модули такого вклада ($sg = 0$) не содержат, и поэтому их величина определяется не средней глубиной потенциала, а его рельефом в ячейке металла. Поэтому всякие изменения, приводящие к изменению рельефа при той же средней глубине, должны приводить к сильным изменениям сдвиговых модулей. Модуль сжатия при этом может меняться слабо. К сильным изменениям рельефа потенциала могут приводить, в частности, такие факторы, как появление в валентной полосе металла электронов, имеющих другой характер пространственной локализации (как s -, p - и d -электроны в переходных металлах), а также появление в ячейке металла дополнительных неоднородностей — примесей, дефектов и т.д. Правда, при этом будет меняться и средняя глубина потенциала и, следовательно, модули сжатия. Все это требует анализа на основе детальных исследований особенностей электронного строения металлов (переходных, в особенности). В частности, это относится как к форме электронных плотностей, так и к форме потенциала.

Еще одно качественное замечание по поводу особенностей электронного строения металла и их связи с механическими свойствами. Как видно из общего выражения для сил, действующих на атомы (28), а также из приближенного вида для динамической матрицы, они есть линейные функционалы от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Поэтому всякие резкие изменения последней, независимо от физической причины, их вызывающей (дефекты, примеси и т.д.), должны приводить к сильным изменениям механических и вообще проч-

ностных характеристик металла. По этой причине очень важным представляется систематический анализ особенностей в плотностях состояний на атомах $n(E)$, обусловленных введением в металл практически важных примесей. Аномалии в $n(E)$ в первую очередь сказываются на фоне $\rho(r)$.

Возможные обобщения. Описанная выше схема расчета динамической матрицы и соответственно механических свойств основана на смещении потенциала одной из ячеек как целого при смещении ядра атома. Такой подход является одним из основных в настоящее время при использовании МТ-потенциала для расчета свойств кристалла, в частности, электрон-фононного взаимодействия и T_c переходных металлов и их соединений. Детали использования этого подхода при расчете матрицы $D_{\alpha\beta}$ требуют дальнейших разработок. Физической основой для данного подхода в металлах является малый радиус экранирования.

Последний факт также может служить основой для дальнейших обобщений приближенного подхода, предлагаемого в предыдущем разделе. Действительно, как видно из выражения (28) для сил, действующих на атомы, для расчета динамической матрицы необходимо знать $g_l(r) = \delta\rho_v(r)/\delta u_l$ — изменения плотности валентных электронов при смещении u_l атома l . Ввиду малого радиуса экранирования в металлах функция $g_l(r)$ будет локализована вблизи смещаемого атома. И поэтому для ее расчета может быть использован какой-либо из кластерных вариантов моделирования электронной структуры твердого тела, в частности метод фрагментов [8].

Авторы выражают благодарность И. М. Резнику за прочтение рукописи и полезные дискуссии.

Эта работа выполнена, частично, при поддержке Гранта Фонда Сороса, врученного через Американское физическое общество.

E. V. Zarochentsev, E. F. Troitskaya

LATTICE DYNAMICS AND ELASTIC PROPERTIES OF METALS BY THE DENSITY FUNCTIONAL METHOD

A dynamic matrix and elastic constants are derived basing on the methods of density functional theory. A "force" approximation is developed which is convenient and effective one when solving the like problems for both the ideal and real metals. Use of the MT-potential approximation at final stages makes the theory simple in the form and convenient in use especially for the case of transition metals.

1. Теория неоднородного электронного газа. Под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. — М.: Мир, 1987. — 400 с.
2. Достижения электронной теории металлов. Под ред. П. Цише, Г. Леманна. т. 1. — М.: Мир, 1984. — 280 с.
3. В. Г. Барьяхтар, Е. В. Зароченцев, Е. П. Троицкая, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Атомные свойства металлов. — Киев: Наукова думка, 1990. — 373 с.
4. Дж. Займан, Вычисление блоховских функций. — М.: Мир, 1973. — 159 с.
5. V. Yu. Kolmanovich, I. M. Reznik, Sol. St. Comm. 50, 121 (1984).
6. И. М. Резник, Электронная плотность теории основного состояния кристаллов. — Киев: Наукова думка, 1992. — 178 с.
7. Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар, Проблема многих тел в квантовой механике. — М.: Мир, 1969. — 496 с.
8. И. В. Абаренков, И. М. Антонова, В. Г. Барьяхтар, В. Л. Булатов, Е. В. Зароченцев, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная теория идеальных и дефектных кристаллов. — Киев: Наукова думка, 1991. — 455 с.