

Методы Хартри–Фока и функционала плотности для бесконечного кристалла и циклического кластера

© Р.А. Эварестов, И.И. Тупицын

Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета,
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

E-mail: evarest@hm.csa.ru,
tup@tup.usr.pu.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2001 г.
В окончательной редакции 13 ноября 2001 г.)

Рассмотрены основные свойства, которым должна удовлетворять одноэлектронная матрица плотности кристалла. Показано, что непосредственное применение теории специальных точек, развитой ранее для вычисления электронной плотности и локальных обменных потенциалов, может приводить к нарушению свойства идемпотентности матрицы плотности и к возникновению нефизических расходимостей при учете нелокального обменного потенциала. Рассмотрена схема интерполяции матрицы плотности по зоне Бриллюэна в обратном пространстве, которая позволяет преодолеть эти трудности. Предложена модификация метода Хартри–Фока для бесконечного кристалла, которая автоматически приводит к уравнениям для модели циклического кластера. Проведены расчеты электронной структуры идеальных кристаллов — BN_{hex} , кремния и рутила — методами Хартри–Фока и функционала плотности.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 99-03-33255.

В основе теории электронной структуры кристаллов лежит использование трансляционной симметрии системы, т. е. инвариантности оператора энергии относительно трансляций на вектора \mathbf{R}_n . Формально трансляционной симметрией обладает лишь бесконечный кристалл, который фактически и рассматривается в приближении одноэлектронного гамильтониана, когда в одноэлектронном операторе энергии в явном виде не учитывается межэлектронное взаимодействие. В таком подходе одноэлектронные энергии $\epsilon_i(\mathbf{k})$ образуют сплошной спектр, а не убывающие на бесконечности одноэлектронные блоховские функции $\psi_{i,\mathbf{k}}$ нормируются на единицу в примитивной ячейке. Расчеты проводятся независимо для каждого из рассматриваемых значений волнового вектора \mathbf{k} .

Вместе с тем самосогласованные расчеты электронной структуры кристаллов, основанные на использовании методов Хартри–Фока (Hartree–Fock — HF) и функционала плотности (Density Functional Theory — DFT), стали систематически проводиться относительно недавно. Принципиальная трудность таких расчетов для кристаллов связана с большим (формально бесконечным) числом электронов в системе. Действительно, построение одноэлектронной матрицы плотности (МП) в базе кристаллических орбиталей формально можно выполнить только для конечного числа электронов и при возможности нормировать орбитали на единицу во всем пространстве. При этом необходимо сохранить трансляционную и точечную симметрии одноэлектронного оператора энергии. Единственная возможность совместить эти два условия — введение модели циклического кластера — конечного, но неограниченного фрагмента кристалла [1], на одноэлектронные волновые функции которого наложены циклические граничные условия

(ЦГУ). Обычно в качестве циклического кластера выбирают так называемую основную область кристалла — систему из столь большого числа примитивных ячеек, что введение ЦГУ для атомов на границе практически не влияет на распределение электронной плотности в объеме кристалла. В практических самосогласованных расчетах возникает также проблема сбалансированного суммирования по прямой и обратной решеткам, так как приходится фиксировать число участвующих в самосогласовании состояний с различными значениями волнового вектора \mathbf{k} (для вычисления МП на каждой итерации самосогласования проводится суммирование по соответствующим точкам зоны Бриллюэна (ЗБ)). Однако тот или иной выбор конечного набора векторов \mathbf{k} фактически означает соответствующий выбор циклического кластера в прямой решетке, что и ограничивает область суммирования при вычислении решеточных сумм [2]. Дальнейшее уточнение следует проводить лишь одновременно, расширяя как набор векторов \mathbf{k} , так и область суммирования в прямой решетке. Это, к сожалению, не всегда учитывается при самосогласованных расчетах кристаллов. При этом в методе HF, например, дисбаланс при вычислении сумм по прямой решетке и по ЗБ приводит к расходимости обменного вклада в энергию [2–4] и осложняет применение теории специальных точек ЗБ [5], разработанной для методов расчета, использующих лишь диагональные элементы матрицы плотности кристалла, таких как, например, метод DFT.

В настоящей работе рассмотрен подход к самосогласованному расчету электронной структуры кристалла, основанный на моделировании бесконечного кристалла последовательностью увеличивающихся циклических кластеров в маделунговском поле остального кристалла.

Предложен критерий сходимости для такой процедуры, основанный на свойстве идемпотентности матрицы плотности циклического кластера как конечной подсистемы в бесконечном кристалле. Используется метод расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) [6,7], позволяющий установить симметричную связь между состояниями бесконечного кристалла и циклического кластера, а также связать конкретный выбор векторов \mathbf{k} при суммировании по ЗБ с соответствующей ему областью суммирования в прямой решетке при вычислении МП кристалла.

В разд. 1 настоящей работы рассмотрены общие свойства одноэлектронной матрицы плотности кристалла при использовании однодетерминантного приближения для многоэлектронной волновой функции (симметрия, идемпотентность в координатном и квазиимпульсном представлениях).

В разд. 2 вводится приближение КО-ЛКАО (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей) и получены соотношения, позволяющие оценить точность приближенной матрицы плотности, получаемой при конкретном выборе векторов \mathbf{k} в ЗБ.

В разд. 3 рассматривается метод построения приближенной МП для основной области кристалла. Он основан на преобразовании РЭЯ, который задает набор точек \mathbf{k} в ЗБ, с последующей аналитической интерполяцией МП по ЗБ. Этот метод позволяет получить критерий сходимости результатов по мере уточнения приближенной МП.

В разд. 4 рассмотрены приближение КО-ЛКАО для методов HF и DFT и особенности построения приближенной МП кристалла в каждом из этих методов. Здесь также установлена тесная связь между интерполяцией по ЗБ для МП бесконечного кристалла и циклическим кластером, роль которого играет РЭЯ, порождающая данный набор точек \mathbf{k} .

В разд. 5 обсуждаемый подход применяется к ряду конкретных кристаллов с разной симметрией и характером распределения электронной плотности (гексагональный кристалл нитрида бора в модели одного слоя, тетрагональный кристалл рутила, кубический кристалл кремния со структурой алмаза).

1. Одноэлектронная матрица плотности кристалла

Пусть бесконечный кристалл моделируется основной областью — циклическим кластером из $N = N_1 \times N_2 \times N_3$ примитивных ячеек объема $V_a = \mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$, где \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) — векторы основных трансляций прямой решетки, так что объем основной области и ее векторы трансляции как циклической системы есть $V_N = NV_a$ и $\mathbf{A}_i = N_i \mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) соответственно. Для бесконечного кристалла группа трансляций бесконечна, а ее неприводимые представления нумеруются волновым вектором \mathbf{k} , изменяющимся непрерывно в ЗБ. Замена кристалла

циклическим кластером (основной областью) означает эквивалентность всех его трансляций как целого нулевой трансляции. Соответственно, группа трансляций становится конечной, как и число ее неприводимых представлений. Последние нумеруются теперь конечным (N) числом значений волнового вектора, дискретно изменяющегося в ЗБ. Эти значения определяются из соотношения $\exp(i\mathbf{k}, \mathbf{A}_i) = 1$ и равны

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \kappa_i \mathbf{g}_i, \quad \text{где } \kappa_i = 0, \frac{1}{N_i}, \dots, \frac{N_i - 1}{N_i},$$

а \mathbf{g}_i — векторы основных трансляций обратной решетки.

При таком подходе бесконечный кристалл можно рассматривать как предел, получающийся при расширении основной области, т.е. стремлении чисел N_i к бесконечности. Рассмотрим основную область кристалла как многоэлектронную систему, содержащую $M = N \cdot n$ электронов (n — число электронов на одну примитивную ячейку).

Хорошо известно, что выражения для энергии в однодетерминантном методе HF и в методе DFT можно получить, если известна одноэлектронная матрица плотности. Бесспиновая одноэлектронная МП $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ определяется соотношением

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \int_{V_N} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \psi^*(\mathbf{R}', \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \times d^3\mathbf{R}_2, d^3\mathbf{R}_3 \dots d^3\mathbf{R}_M, \quad (1)$$

где электронные координаты \mathbf{R}, \mathbf{R}' изменяются в основной области кристалла объемом V_N . Как и сам бесконечный кристалл, так и его матрица плотности определяются как предел, получающийся для матрицы плотности основной области кристалла при $N \rightarrow \infty$. В силу трансляционной симметрии кристалла матрица плотности периодична в прямой решетке, т.е.

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \rho(\mathbf{R} + \mathbf{R}_n, \mathbf{R}' + \mathbf{R}_n), \quad (2)$$

где \mathbf{R}_n — произвольный вектор трансляции решетки Браве.

Введем для электронных координат \mathbf{R} новое обозначение $(\mathbf{r}, \mathbf{R}_n)$, где \mathbf{R}_n указывает на примитивную ячейку, в которую попадает вектор \mathbf{R} , а \mathbf{r} определяет положение электрона в этой ячейке. Таким образом, $\mathbf{R} = \mathbf{r} + \mathbf{R}_n$. Тогда с учетом (2) для матрицы плотности имеем

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') &= \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_{n'}) \\ &= \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n) = \rho_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}(\mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n). \end{aligned} \quad (3)$$

Обозначение $\rho_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n)$ для одноэлектронной матрицы плотности в координатном представлении соответствует записи МП как матрицы, индексы которой \mathbf{r}, \mathbf{r}' непрерывно изменяются только в пределах примитивной ячейки. Такая запись демонстрирует аналогию между

свойствами МП, заданной в координатном представлении, и свойствами МП, представленной в некотором базисе, например, в базисе блоховских сумм атомных орбиталей (АО) или плоских волн.

Как известно, диагональные элементы одноэлектронной матрицы плотности в координатном представлении имеют физический смысл электронной плотности

$$\rho(\mathbf{R}) = \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}) = \rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}}(0). \quad (4)$$

Из условия нормировки многоэлектронной волновой функции в основной области кристалла получаем

$$\int_{V_N} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}) d^3\mathbf{R} = Nn = \sum_{\mathbf{R}_n} \int_{V_a} \rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}}(0) d^3\mathbf{r} = N \int_{V_a} \rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}}(0) d^3\mathbf{r}. \quad (5)$$

Таким образом, электронная плотность нормирована на число электронов в примитивной ячейке

$$\int_{V_a} \rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}}(0) d^3\mathbf{r} = n. \quad (6)$$

В однодетерминантном приближении для многоэлектронной волновой функции матрица плотности выражается через одноэлектронные волновые функции (кристаллические орбитали)

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_i \sum_{\mathbf{k}} n_i(\mathbf{k}) \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{R}'), \quad (7)$$

где индекс i нумерует энергетические зоны, а $n_i(\mathbf{k})$ — числа заполнения. Для диэлектриков все энергетические зоны либо целиком заняты, либо целиком вакантны, следовательно, $n_i(\mathbf{k})$ не зависит от \mathbf{k} и $n_i = 0, 2$.

Одноэлектронная матрица плотности инвариантна относительно любых ортогональных преобразований в пространстве занятых состояний. В частности, для диэлектриков можно перейти от ортонормированного набора блоховских делокализованных состояний $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ к ортонормированному набору локализованных функций Ванье

$$u_i(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R}) \quad (8)$$

и вместо выражения (7) для МП написать

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_i n_i \sum_{\mathbf{R}_m} u_i(\mathbf{R} - \mathbf{R}_m) u_i^*(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_m) \quad (9)$$

или

$$\rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n) = \sum_i n_i \sum_{\mathbf{R}_m} u_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) u_i^*(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_m + \mathbf{R}_n). \quad (10)$$

Хорошо известно, что функции Ванье $u_i(\mathbf{R})$ для кристаллов с целиком заполненными зонами экспоненциально стремятся к нулю, когда $|\mathbf{R}| \rightarrow \infty$. Поскольку векторы \mathbf{r} и \mathbf{r}' лежат в нулевой примитивной ячейке,

произведение функций Ванье в правой части выражения (10) спадает экспоненциально с ростом $|\mathbf{R}_n|$. Поэтому можно ожидать, что и вся решеточная сумма (10) для недиагональных матричных элементов МП $\rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n)$ также стремится к нулю с ростом $|\mathbf{R}_n|$ по экспоненциальному закону (см. более подробно в [8,9]). Отметим, что для металлов закон убывания носит степенной характер.

Кристаллические орбитали удовлетворяют теореме Блоха, т.е. при трансляции на вектор решетки преобразуются по неприводимым представлениям группы трансляций

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R} + \mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R}), \quad (11)$$

причем это условие выполняется как для бесконечного кристалла, так и для конечной основной области — отличие состоит лишь в числе различных значений волнового вектора, для которых оно выполнено.

Если применить теорему Блоха (11) в выражении (7) для одноэлектронной матрицы плотности основной области кристалла, нетрудно получить

$$\begin{aligned} \rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n) &= \sum_i \sum_{\mathbf{k}} n_i(\mathbf{k}) \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}' + \mathbf{R}_n) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (12)$$

где $P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k})$ — матрица плотности в \mathbf{k} -пространстве, определенная соотношением

$$P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k}) = N \sum_i n_i(\mathbf{k}) \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{i\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}'). \quad (13)$$

Используя известные соотношения ортогональности для строк и столбцов таблицы неприводимых представлений абелевой группы трансляций и вводя вектор трансляции \mathbf{A} основной области как целого, имеем

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{g}}, \quad \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} = \delta_{\mathbf{R}_n,\mathbf{A}}, \quad (14)$$

где \mathbf{g} — вектор обратной решетки. С использованием второго из соотношений (14) нетрудно получить соотношение, обратное (12),

$$P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n). \quad (15)$$

Из (15) следует, что $P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k})$ является периодической функцией в обратном пространстве

$$P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m) = P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k}). \quad (16)$$

Из эрмитовости матрицы плотности

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \rho^*(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \quad (17)$$

следует, что

$$\rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n) = \rho_{\mathbf{r}',\mathbf{r}}^*(-\mathbf{R}_n), \quad P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k}) = P_{\mathbf{r}',\mathbf{r}}^*(-\mathbf{k}). \quad (18)$$

Из соотношения (6) легко получить условие нормировки для МП в \mathbf{k} -пространстве

$$\int_{V_a} P_{\mathbf{r},\mathbf{r}}(\mathbf{k}) d^3\mathbf{r} = n. \quad (19)$$

Здесь интегрирование ведется по примитивной ячейке объема V_a .

В однодетерминантном приближении для многоэлектронной волновой функции бесспиновая матрица плотности удовлетворяет условию идемпотентности

$$\int_{V_N} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'') \rho(\mathbf{R}'', \mathbf{R}') d^3\mathbf{R}'' = 2\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'), \quad (n_i = 0, 2). \quad (20)$$

Аналогичные соотношения имеют место и для матриц $\rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n)$ и $P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k})$

$$\sum_{\mathbf{R}_m} \int_{V_a} d^3\mathbf{r}'' \rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}''}(\mathbf{R}_m) \rho_{\mathbf{r}'',\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = 2\rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n), \quad (21)$$

$$\int_{V_a} d^3\mathbf{r}'' P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k}) \rho_{\mathbf{r}'',\mathbf{r}'}(\mathbf{k}) = 2P_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{k}). \quad (22)$$

2. Одноэлектронная матрица плотности кристалла в приближении ЛКАО

В приближении КО-ЛКАО (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей) одноэлектронная блоховская функция $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ (кристаллическая орбиталь — КО) представляется в виде разложения по блоховским суммам $\chi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ АО

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \sum_{\mu} C_{\mu i}(\mathbf{k}) \chi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{R}), \quad (23)$$

где

$$\chi_{\mu,\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \phi_{\mu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n). \quad (24)$$

В выражениях (23) и (24) индекс μ нумерует все АО в нулевой примитивной ячейке ($\mu = 1, 2, \dots, M$), а индекс i — энергетические зоны ($i = 1, 2, \dots, M$). Блоховские суммы, так же как и атомо-подобные орбитали, не являются ортонормированным базисом, т.е. соответствующие матрицы интегралов перекрывания

$$s_{\mu,\nu}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{R} \chi_{\mu,\mathbf{k}}^*(\mathbf{R}) \chi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{R}),$$

$$s_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_n) = \int d^3\mathbf{R} \phi_{\mu}^*(\mathbf{R}) \phi_{\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) \quad (25)$$

не являются единичными.

Из ортонормированности кристаллических орбиталей $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ следует условие ортонормировки для матричных элементов матрицы коэффициентов $C(\mathbf{k})$

$$\{C(\mathbf{k})S(\mathbf{k})C(\mathbf{k})\}_{ij} = \delta_{ij}. \quad (26)$$

В представлении блоховских сумм АО элементы МП $P_{\mu\nu}(\mathbf{k})$ определяются соотношением

$$P_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \sum_i n_i(\mathbf{k}) C_{\mu i}(\mathbf{k}) C_{\nu i}^*(\mathbf{k}). \quad (27)$$

В прямом пространстве элементы МП в приближении ЛКАО определяются аналогично (12)

$$\rho_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_n) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} P_{\mu\nu}(\mathbf{k}), \quad (28)$$

а соотношение, связывающее МП в обратном пространстве с МП в прямом, — аналогично (15)

$$P_{\mu,\nu}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \rho_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_n). \quad (29)$$

В обратном пространстве аналогом условия нормировки МП (19) для представления АО является соотношение

$$\text{Sp}(P(\mathbf{k})S(\mathbf{k})) = \sum_{\mu,\nu} P_{\mu\nu}(\mathbf{k}) S_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = n. \quad (30)$$

Условие нормировки МП в прямом пространстве (19) имеет вид

$$\sum_{\mathbf{R}_n} \text{Sp}[\rho(\mathbf{R}_n)S(-\mathbf{R}_n)] = n. \quad (31)$$

Соотношение идемпотентности для МП $P(\mathbf{k})$ в обратном пространстве с учетом неортогональности атомного базиса принимает вид для $n_i(\mathbf{k}) = 0, 2$

$$P(\mathbf{k})S(\mathbf{k})P(\mathbf{k}) = 2P(\mathbf{k}). \quad (32)$$

В прямом пространстве соотношение идемпотентности для МП имеет вид

$$\sum_{\mathbf{R}_m, \mathbf{R}'_m} \rho(\mathbf{R}_m) S(\mathbf{R}'_m - \mathbf{R}_m) \rho(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}'_m) = 2\rho(\mathbf{R}_n). \quad (33)$$

Наряду с неортогональным базисом АО в различных полуэмпирических вариантах метода HF используется ортонормированный набор атомных орбиталей Левдина (ЛАО)

$$\chi_{\mu,\mathbf{k}}^L(\mathbf{R}) = \sum_{\nu} S_{\mu,\nu}^{-1/2}(\mathbf{k}) \chi_{\nu,\mathbf{k}}(\mathbf{R}). \quad (34)$$

В этом базисе соотношение нормировки для МП $P^L(\mathbf{k})$ упрощается. Вместо соотношений (30) и (31) имеем

$$\text{Sp} P^L(\mathbf{k}) = n, \quad \text{Sp} [\rho^L(0)] = n. \quad (35)$$

В базисе ЛАО соотношения идемпотентности для матрицы плотности в прямом и обратном пространствах аналогичны соотношениям (21) и (22) для МП в координатном представлении: в обратном пространстве имеет место соотношение

$$P^L(\mathbf{k})P^L(\mathbf{k}) = 2P^L(\mathbf{k}), \quad (36)$$

а в прямом пространстве — соотношение

$$\sum_{\mathbf{R}_m} \rho^L(\mathbf{R}_m) \rho^L(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) = 2\rho^L(\mathbf{R}_n). \quad (37)$$

В частности, для нулевой примитивной ячейки ($\mathbf{R}_n = 0$), учитывая эрмитовость МП, имеем

$$\sum_{\mathbf{R}_n} \rho^L(\mathbf{R}_n) \rho^{L*}(\mathbf{R}_n) = 2\rho^L(0). \quad (38)$$

Недиагональные матричные элементы МП в базисе АО связаны с величинами

$$W_{AB}(\mathbf{R}_n) = \sum_{\mu \in A, \nu \in B} |\rho_{\mu\nu}^L(\mathbf{R}_n)|^2, \quad (39)$$

которые принято называть индексами Вайберга для кристалла [10,11]. Индексы Вайберга $W_{AB}(\mathbf{R}_n)$ интерпретируют как индексы (порядки) химической связи между атомами A и B . Для индексов Вайберга можно также написать соотношение, которое следует из свойства идемпотентности МП. С этой целью рассмотрим соотношение (38) только для диагональных элементов МП и просуммируем обе части по всем индексам АО, принадлежащих атому A . Тогда

$$\sum_{B \neq A} \sum_{\mathbf{R}_n} W_{AB}(\mathbf{R}_n) = 2p_A^L - \sum_{\mu \in A} \rho_{\mu\mu}^L(0). \quad (40)$$

Здесь p_A^L есть суммарная электронная заселенность по Левдину атома A

$$p_A^L = \sum_{\mu} \rho_{\mu\mu}^L(0). \quad (41)$$

Введем ковалентность C_A атома A как сумму порядков связей (индексов Вайберга) этого атома со всеми другими атомами кристаллической решетки и воспользуемся соотношением идемпотентности (40). Тогда

$$C_A = \sum_{B, \mathbf{R}_n \neq A, 0} W_{AB}(\mathbf{R}_n) = 2p_A^L - \sum_{\mu \in A} \rho_{\mu\mu}^L(0). \quad (42)$$

Из (42) следует, что ковалентность атома A в кристалле можно вычислить двумя способами: суммируя по кристаллу индексы связи атома A со всеми остальными атомами или используя лишь одноцентровые (относящиеся к атому A) элементы МП. Такая возможность является следствием свойства идемпотентности МП.

Проведенное выше рассмотрение относилось к матрице плотности основной области кристалла, т.е. предполагалось, что число N примитивных ячеек в ней столь велико, что введение ЦГУ практически не изменяет матрицы плотности бесконечного кристалла.

3. Приближенная одноэлектронная матрица плотности кристалла

3.1. Метод расширенной элементарной ячейки для генерации набора специальных точек в ЗБ. В конкретных расчетах кристаллов одноэлектрон-

ные волновые функции вычисляют лишь в конечном (относительно небольшом) числе L точек $\{\mathbf{k}_j\}$ ($j = 1, 2, \dots, L$) в ЗБ. Поэтому возникает вопрос о том, как корректно осуществить приближенное суммирование по векторам \mathbf{k} из ЗБ в формуле (12) для одноэлектронной МП кристалла.

Пусть набор точек $\{\mathbf{k}_j\}$ сгенерирован методом РЭЯ [6,7]. Метод основан на преобразовании векторов основных трансляций \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) с целочисленной матрицей l

$$\mathbf{a}_j^L = \sum_{i=1}^3 l_{ji} \mathbf{a}_i, \quad L = |\det l|. \quad (43)$$

Базисные вектора \mathbf{a}_j^L определяют РЭЯ и новую суперрешетку Браве. Построенная таким образом РЭЯ имеет объем $V_L = L \cdot V_a$ и содержит L примитивных ячеек. Векторы суперрешетки \mathbf{A} являются целочисленными линейными комбинациями базисных векторов \mathbf{a}_j^L . Конкретным выбором матрицы l можно обеспечить сохранение точечной симметрии новой суперрешетки [7] (соответствующее преобразование (43) называют симметричным расширением). При этом тип прямой решетки может изменяться, если существует несколько типов решетки с данной точечной симметрией. Удобно также выбрать РЭЯ в форме ячейки Вигнера–Зейтца (ВЗ), обладающей точечной симметрией решетки.

Введем ЦГУ для области кристалла, совпадающей с РЭЯ, т.е. будем считать эквивалентными нулевой все трансляции на вектора \mathbf{A} суперрешетки. При этом получится система конечных размеров — циклический кластер с группой симметрии $G^L = T^L F$ [12] (рассматриваем лишь симметричные расширения). Здесь подгруппа T^L содержит L -трансляций на векторы \mathbf{R}_n^0 исходной прямой решетки, попадающие внутрь РЭЯ или на ее границу. При этом узлы, расположенные на поверхности РЭЯ, связаны векторами трансляции \mathbf{A} суперрешетки. Эти узлы следует учитывать лишь один раз, так как они принадлежат нескольким РЭЯ одновременно.

Для полученного циклического кластера выполнены следующие соотношения ортогональности:

$$\frac{1}{L} \sum_{\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{k}_j \mathbf{R}_n^0} = \delta_{\mathbf{k}_j \mathbf{g}}, \quad \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}_j} e^{-i\mathbf{k}_j \mathbf{R}_n^0} = \delta_{\mathbf{R}_n^0, \mathbf{A}}, \quad (44)$$

которые являются обобщением аналогичных соотношений (14) для основной области кристалла. Обобщение состоит в том, что циклический кластер может быть получен с помощью преобразования (43) и с недиагональной матрицей l . Векторы \mathbf{k}_j в (44) нумеруют L различных неприводимых представлений группы T^L и определяются из соотношения

$$\exp(i\mathbf{k}_j \mathbf{A}) = 1 \quad (j = 1, 2, \dots, L). \quad (45)$$

Первое из соотношений (44) есть следствие ортогональности характеров неприводимых представлений группы трансляций к единичному представлению

($\mathbf{k}_j = 0$). Второе означает равенство нулю характеров регулярного представления группы для всех ее элементов, кроме единичного (т.е. нулевой трансляции и эквивалентных ей трансляций на вектора \mathbf{A} суперрешетки).

3.2. Интерполяционная процедура для построения приближенной МП. Пусть МП $P(\mathbf{k})$ известна в конечном наборе точек $\{\mathbf{k}_j\}$ ($j = 1, \dots, L$), полученном методом РЭЯ, т.е. векторы $\{\mathbf{k}_j\}$ удовлетворяют условию (45). Наша задача состоит в построении процедуры интерполяции, позволяющей приближенно определить МП в произвольной точке \mathbf{k} ЗБ. Рассматриваемая в этом разделе процедура интерполяции является общей как для координатного представления, так и для представления в базисе АО. Поэтому опустим индексы у МП, имея ввиду, что в координатном представлении необходимо подставить в качестве индексов МП \mathbf{r}, \mathbf{r}' , а в представлении АО или ортогонализированных АО — индексы μ, ν .

Рассмотрим разложение (15), (29) для МП $P(\mathbf{k})$ и перепишем их в виде

$$P(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n^0} \rho(\mathbf{R}_n^0) + \sum_{\mathbf{A} \neq 0} \sum_{\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n^0 + \mathbf{A})} \rho(\mathbf{R}_n^0 + \mathbf{A}), \quad (46)$$

где вектора трансляции ($\mathbf{R}_n^0 + \mathbf{A}$) изменяются в основной области кристалла. Как отмечалось ранее, недиагональные элементы матрицы плотности $\rho(\mathbf{R}_n^0 + \mathbf{A})$ убывают как функции Ванье (для диэлектриков — по экспоненциальному закону). Поэтому с ростом РЭЯ, когда величины $|\mathbf{A}|$ становятся достаточно большими, вклад второго слагаемого в формуле (46) будет малым. Таким образом, можно предложить следующий способ построения приближенной МП $\tilde{P}(\mathbf{k})$ кристалла [2]. Рассмотрим разложение (46), в котором будем пренебрегать вкладом от суммы по суперрешетке при $\mathbf{A} \neq 0$, а в качестве интерполяционной формулы для определения МП во всех точках \mathbf{k} ЗБ используем формулу

$$\tilde{P}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n^0} \rho^0(\mathbf{R}_n^0). \quad (47)$$

Эта интерполяционная формула была предложена в работе [13] для произвольной периодической функции $f(\mathbf{k})$ (см. также [2,14,15]). Интерполяционные коэффициенты $\rho^0(\mathbf{R}_n^0)$, число которых равно L , можно найти из условия

$$\tilde{P}(\mathbf{k}_j) = \sum_{\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{k}_j\mathbf{R}_n^0} \rho^0(\mathbf{R}_n^0) = P(\mathbf{k}_j). \quad (48)$$

Используя второе из соотношений ортогональности (44), для интерполяционных коэффициентов нетрудно получить

$$\rho^0(\mathbf{R}_n^0) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}_j} e^{-i\mathbf{k}_j\mathbf{R}_n^0} P(\mathbf{k}_j). \quad (49)$$

Интерполяционные коэффициенты $\rho^0(\mathbf{R}_n^0)$ можно также представить в виде суммы по суперрешетке элементов МП $\rho(\mathbf{R}_n^0)$. Действительно, подставив выражение (46)

для $P(\mathbf{k}_j)$ в (49) и воспользовавшись вторым соотношением ортогональности (44), получим

$$\rho^0(\mathbf{R}_n^0) = \sum_{\mathbf{A}} \rho(\mathbf{R}_n^0 + \mathbf{A}). \quad (50)$$

Отметим, что можно рассмотреть матрицу $\rho^0(\mathbf{R}_n)$ для всех векторов \mathbf{R}_n решетки Браве, обобщив соответствующим образом выражения (49) и (50). Нетрудно видеть, что $\rho^0(\mathbf{R}_n)$ является периодической функцией с периодом \mathbf{A} .

Подставляя полученное для интерполяционных коэффициентов $\rho^0(\mathbf{R}_n^0)$ выражение (49) в (47), получим интерполяционную формулу для приближенной МП в обратном пространстве

$$\tilde{P}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}_j} P(\mathbf{k}_j) \Omega_j(\mathbf{k}), \quad \Omega_j(\mathbf{k}) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{R}_n^0} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_j)\mathbf{R}_n^0}. \quad (51)$$

Здесь $\Omega_j(\mathbf{k})$ — веса интерполяции. Они удовлетворяют естественной для весов нормировке, согласно которой сумма всех весов равна единице. Действительно, используя второе из соотношений ортогональности (44), получим

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}_j} \Omega_j(\mathbf{k}) &= \sum_{\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n^0} \left[\frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}_j} e^{-i\mathbf{k}_j\mathbf{R}_n^0} \right] \\ &= \sum_{\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n^0} \delta_{\mathbf{R}_n^0, 0} = 1. \end{aligned} \quad (52)$$

По аналогии с соотношениями (12) и (28) для приближенной МП в прямом пространстве имеем

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\mathbf{R}_n) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \tilde{P}(\mathbf{k}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}_n^0} \rho^0(\mathbf{R}_n^0) \left[\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_n)} \right]. \end{aligned} \quad (53)$$

Выражение в квадратных скобках в правой части (53), согласно второму из соотношений (14), обращается в единицу, если вектор \mathbf{R}_n принадлежит набору векторов $\{\mathbf{R}_n^0\}$ (т.е. лежит в РЭЯ или на ее границе), и обращается в нуль в противном случае. Тогда выражение для приближенной МП можно переписать в виде

$$\tilde{\rho}(\mathbf{R}_n) = \omega(\mathbf{R}_n) \rho^0(\mathbf{R}_n), \quad (54)$$

где $\omega(\mathbf{R}_n)$ есть так называемая весовая функция [2,3]

$$\omega(\mathbf{R}_n) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_n)} = \begin{cases} 1 & \mathbf{R}_n \in \{\mathbf{R}_n^0\} \\ 0 & \mathbf{R}_n \notin \{\mathbf{R}_n^0\}. \end{cases} \quad (55)$$

Отметим, что описанная выше процедура интерполяции МП по ЗБ не является однозначной, поскольку неоднозначным является выбор РЭЯ, т.е. векторов $\{\mathbf{R}_n^0\}$ для одной и той же суперрешетки. Более того, этот выбор может быть разным для разных пар индексов МП \mathbf{r}, \mathbf{r}' или μ, ν . В качестве РЭЯ авторы выбрали ячейку Вигнера–Зейтца, как единственную ячейку, точечная

симметрия которой во всех случаях совпадает с точечной симметрией суперрешетки. Кроме того, для того чтобы связать РЭЯ с соответствующим циклическим кластером, мы ввели следующую зависимость выбора РЭЯ от индексов МП. В координатном представлении область (V_A) РЭЯ центрируется в точке $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Тогда

$$\omega_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}(\mathbf{R}_n) = \omega(\mathbf{R}_n + \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{R}_n + \mathbf{r}' - \mathbf{r} \in V_A \\ 0 & \mathbf{R}_n + \mathbf{r}' - \mathbf{r} \notin V_A. \end{cases} \quad (56)$$

В представлении АО РЭЯ центрируется в точке $(\mathbf{d}_\mu - \mathbf{d}_\nu)$, где \mathbf{d}_μ и \mathbf{d}_ν указывают на точки расположения двух атомов, которым принадлежат АО с индексами μ и ν соответственно. Тогда

$$\omega_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_n) = \omega(\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\nu - \mathbf{d}_\mu) = \begin{cases} 1 & \mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\nu - \mathbf{d}_\mu \in V_A, \\ 0 & \mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\nu - \mathbf{d}_\mu \notin V_A. \end{cases} \quad (57)$$

Введение весовой функции $\omega_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_n)$ (57) в МП можно рассматривать как задание циклических граничных условий или определение циклического кластера. Действительно, зафиксируем некоторую произвольную РЭЯ и рассмотрим орбитали атомов A и B в этой ячейке ($\mu \in A, \nu \in B$). Среди всех матричных элементов $\tilde{\rho}_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n + \mathbf{A})$, где вектор \mathbf{A} пробегает по суперрешетке, а индексы μ и ν фиксированы, только один матричный элемент отличен от нуля. Для него вектор $(\mathbf{d}_\nu + \mathbf{R}_n + \mathbf{A})$, указывающий на положение атома B , попадает в ячейку ВЗ, центрированную в точке расположения атома A . Этот матричный элемент в точности равен матричному элементу $\rho_{\mu\nu}^0(\mathbf{R}_n)$.

3.3. Основные свойства приближенной матрицы плотности. Из соотношения (54) следует, что приближенная МП, полученная интерполяцией по ЗБ, $\tilde{\rho}(\mathbf{R}_n)$ содержит в качестве множителя весовую функцию (55)–(57). Это обеспечивает правильный предел для недиагональных матричных элементов приближенной МП, когда $|\mathbf{R}_n| \rightarrow \infty$. Как уже отмечалось матрица $\rho^0(\mathbf{R}_n)$ без весового множителя является неубывающей периодической функцией

$$\rho^0(\mathbf{R}_n + \mathbf{A}) = \rho^0(\mathbf{R}_n). \quad (58)$$

Однако именно эта МП используется во многих конкретных реализациях метода HF или в его полуэмпирических вариантах (методах CNDO и INDO) для кристаллов. При этом все суммирование по решетке обычно обрывается путем введения радиусов взаимодействия. Использование неубывающей МП $\rho^0(\mathbf{R}_n)$ приводит к возникновению расходимости в обменном члене матрицы Фока [2]. Иными словами, с ростом соответствующего радиуса взаимодействия при фиксированном числе точек \mathbf{k} результаты дестабилизируются и не сходятся к некоторому пределу. При этом полная энергия системы начинает сильно понижаться. Для того чтобы избежать таких расходимостей, следует выбирать радиус

взаимодействия по обмену так, чтобы соответствующая сфера была как можно ближе к ячейке ВЗ суперрешетки, которая генерирует именно тот набор точек \mathbf{k} , который и был использован в расчете. В этом случае баланс между размерами области в прямом пространстве и числом точек \mathbf{k} не нарушается и расходимости в обменном члене оператора Фока не появляются. Использование приближенной МП $\tilde{\rho}(\mathbf{R}_n)$ свободно от этих недостатков, а баланс между размерами области суммирования в прямом пространстве и числом точек \mathbf{k}_j выполняется автоматически [2].

Отметим, что в тех вариантах метода функционала плотности, где обменно-корреляционный член зависит только от электронной плотности, оба подхода эквивалентны. Действительно, электронная плотность $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}) = \rho_{\mathbf{r},\mathbf{r}}(0)$ зависит только от диагональных элементов матрицы плотности, поэтому весовая функция (55), (56) в этом случае обращается в единицу.

Приближенная матрица плотности, вообще говоря, может не удовлетворять условиям, которым удовлетворяет точная МП. Рассмотрим, какие из перечисленных в разд. 1 соотношений выполняются для приближенной МП и какие — нет.

Очень важными являются условия нормировки (5), (31), (35). Для приближенной МП в координатном представлении и в базисе ЛАО они выполняются, поскольку весовая функция для диагональных элементов МП равна единице. Для неортогонального базиса АО выполняется модифицированное условие нормировки

$$\sum_{\mathbf{R}_n} \text{Sp} [\tilde{\rho}(\mathbf{R}_n) \tilde{s}(-\mathbf{R}_n)] = n, \quad (59)$$

где $\tilde{s}(\mathbf{R}_n)$ — приближенная матрица интегралов перекрывания, полученная интерполяцией по ЗБ аналогично тому, как была получена приближенная МП.

$$\tilde{s}_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \omega(\mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\nu - \mathbf{d}_\mu) s_{\mu\nu}^0(\mathbf{R}_n),$$

$$s_{\mu\nu}^0(\mathbf{R}_n) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}_j} e^{-j\mathbf{k}_j \mathbf{R}_n} S(\mathbf{k}_j) = \sum_{\mathbf{A}} s(\mathbf{R}_n + \mathbf{A}). \quad (60)$$

Нетрудно убедиться в том, что приближенная МП во всех случаях является эрмитовой, т.е. для нее выполняются соотношения, аналогичные (17) и (18).

Соотношения идемпотентности, вообще говоря, не выполняются для приближенной МП, поскольку соотношение (22) имеет место лишь для точек $\mathbf{k} = \mathbf{k}_j$ ($j = 1, 2, \dots, L$) и не выполняется в остальных точках ЗБ. В прямом пространстве это приводит к тому, что в общем случае не выполняются соотношения (21) и (37). Однако в важном частном случае, когда вектор \mathbf{R}_n в этих выражениях равен нулю, соотношение идемпотентности имеет место. В координатном пространстве и в представлении ЛАО имеем

$$\sum_{\mathbf{R}_m} \tilde{\rho}(\mathbf{R}_m) \tilde{\rho}(-\mathbf{R}_m) = 2\tilde{\rho}(0). \quad (61)$$

Поэтому также выполняется важное соотношение для индексов Вайберга (42).

Отметим, что для матрицы $\rho^0(\mathbf{R}_n)$ имеет место

$$\sum_{\mathbf{R}_m^0} \rho^0(\mathbf{R}_m^0) \rho^0(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0) = 2\rho^0(\mathbf{R}_n^0). \quad (62)$$

Строго говоря, последнее соотношение нельзя рассматривать как соотношение идемпотентности. В формуле (62) суммирование ведется только по векторам \mathbf{R}_m^0 , относящимся к РЭЯ, тогда как разности векторов $(\mathbf{R}_n^0 - \mathbf{R}_m^0)$ могут оказаться вне РЭЯ. Если вести суммирование по всем векторам решетки Браве, то правая часть формулы (62) будет расходиться, поскольку $\rho^0(\mathbf{R}_n)$ не убывает на бесконечности.

Для обеспечения точечной симметрии приближенной МП необходимо выбирать РЭЯ в виде ячейки ВЗ. Однако и в этом случае симметрия может нарушаться, если на границе ячейки ВЗ находятся атомы кристалла. Действительно, если некоторый атом находится на границе ячейки ВЗ, то обязательно существует один или несколько ему эквивалентных атомов, также находящихся на границе ячейки и отличающихся от данного атома на вектора суперрешетки \mathbf{A} . При построении приближенной МП $\tilde{\rho}$ для набора эквивалентных атомов мы относили только один атом к ячейке ВЗ. Иными словами, ни одна пара векторов в наборе $\{\mathbf{R}_n^0\}$ не была связана вектором суперрешетки \mathbf{A} . В этом случае, если под действием точечного элемента симметрии один граничный атом переходит в другой атом, отнесенный к другой ячейке, точечная симметрия матрицы плотности $\tilde{\rho}$ нарушается, поскольку нарушается симметрия весовой функции $\omega_{\mu,\nu}(\mathbf{R}_n)$ (57).

Поскольку сохранение точечной симметрии является желательным при проведении расчетов электронной структуры, можно предложить использовать в качестве приближенной МП некоторую усредненную МП ρ^s (см. также работы [14,16–18])

$$\rho^s(\mathbf{R}_n) = \frac{1}{N_s} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \tilde{\rho}^\alpha(\mathbf{R}_n) = \omega^s(\mathbf{R}_n) \rho^0(\mathbf{R}_n). \quad (63)$$

Здесь индекс $\alpha = 1, 2, \dots, N_s$ нумерует все N_s различных способов отнесения к данной ячейке ВЗ одного из группы эквивалентных граничных атомов, а симметричная весовая функция $\omega^s(\mathbf{R}_n)$ определяется соотношением

$$\begin{aligned} \omega_{\mu\nu}^s(\mathbf{R}_n) &= \frac{1}{N_s} \sum_{\alpha=1}^{N_s} \omega_{\mu\nu}^\alpha(\mathbf{R}_n) \\ &= \begin{cases} \frac{1}{n_{\mu\nu}^s} & \mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\nu - \mathbf{d}_\mu \in V_A, \\ 0 & \mathbf{R}_n + \mathbf{d}_\nu - \mathbf{d}_\mu \notin V_A, \end{cases} \end{aligned} \quad (64)$$

где $n_{\mu\nu}^s$ — число атомов в ячейке ВЗ (включая границы), трансляционно-эквивалентных атому B ($\nu \in B$) в предположении о том, что ячейка ВЗ построена с центром в атоме A ($\mu \in A$). Иными словами, $n_{\mu\nu}^s$ — число ячеек ВЗ, которым одновременно принадлежит

атом B . Если атом B находится строго внутри ячейки ВЗ, то $n_{\mu\nu}^s = 1$ и формула (64) совпадает с полученной ранее формулой (57). Отметим, что МП $\rho^s(\mathbf{R}_n)$ не удовлетворяет соотношениям идемпотентности (61) и соответствует некоторому смешанному состоянию системы. Естественно, с ростом РЭЯ влияние граничных атомов уменьшается и МП $\rho^s(\mathbf{R}_n)$ стремится к идемпотентной МП $\rho(\mathbf{R}_n)$.

4. Методы HF и DFT в приближении КО-ЛКАО

Выражения для энергии кристалла (на одну ячейку) в однодетерминантном методе HF E_{HF} и в методе DFT E_{DFT} можно написать, используя только одноэлектронную МП,

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}}[\rho] &= E_0[\rho] + E_H[\rho] + E_X[\rho], \\ E_{\text{DFT}}[\rho] &= E_0[\rho] + E_H[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho], \end{aligned} \quad (65)$$

где $E_0[\rho]$ — одноэлектронная энергия, которая определяется как среднее значение одноэлектронного оператора $\hat{h}(\mathbf{R})$

$$E_0[\rho] = \frac{1}{N} \int_{V_N} d^3\mathbf{R} [\hat{h}(\mathbf{R})\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}')]_{\mathbf{R}'=\mathbf{R}}, \quad (66)$$

$E_H[\rho]$ — кулоновская (хартриевская) энергия

$$E_H[\rho] = \frac{1}{N} \int_{V_N} d^3\mathbf{R} \int_{V_N} d^3\mathbf{R}' \frac{\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R})\rho(\mathbf{R}', \mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}, \quad (67)$$

$E_X[\rho]$ — обменная энергия Хартри–Фока

$$E_X[\rho] = -\frac{1}{2} \frac{1}{N} \int_{V_N} d^3\mathbf{R} \int_{V_N} d^3\mathbf{R}' \frac{|\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}')|^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \quad (68)$$

и $E_{\text{XC}}[\rho]$ — обменно-корреляционная энергия

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \frac{1}{N} \int_{V_N} d^3\mathbf{R} \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}) \varepsilon_{\text{XC}}[\rho]. \quad (69)$$

Здесь $\varepsilon_{\text{XC}}[\rho]$ — обменно-корреляционная энергия на один электрон в приближении однородного электронного газа.

В методах HF и DFT кристаллические орбитали являются решениями уравнений

$$\hat{F}(\mathbf{k})\psi_{i,\mathbf{k}} = \varepsilon_i(\mathbf{k})\psi_{i,\mathbf{k}}, \quad (70)$$

где в качестве одноэлектронного оператора \hat{F} используется либо оператор HF $\hat{F}^{\text{HF}}(\mathbf{k})$

$$\hat{F}^{\text{HF}}(\mathbf{k}) = \hat{H}(\mathbf{k}) + \hat{J}(\mathbf{k}) + \hat{X}(\mathbf{k}), \quad (71)$$

либо оператор Кона–Шема $\hat{F}^{\text{DFT}}(\mathbf{k})$

$$\hat{F}^{\text{DFT}}(\mathbf{k}) = \hat{H}(\mathbf{k}) + \hat{J}(\mathbf{k}) + \hat{V}_{\text{XC}}(\mathbf{k}). \quad (72)$$

Здесь $\hat{H}(\mathbf{k})$ — одноэлектронный оператор, описывающий движение электрона в кристалле и представляющий собой сумму оператора кинетической энергии и оператора

кулоновского взаимодействия электрона с неподвижными ядрами, а операторы $J(\mathbf{k})$ и $\tilde{X}(\mathbf{k})$ — кулоновский и обменный операторы соответственно, описывающие взаимодействие данного электрона со всеми остальными электронами кристалла. В базисе ЛКАО операторам HF и Кона–Шема в обратном пространстве соответствуют матрицы Фока $F_{\mu\nu}^{\text{HF}}(\mathbf{k})$ и Кона–Шема $F_{\mu\nu}^{\text{DFT}}(\mathbf{k})$, которые связаны с матрицами в прямом пространстве следующими соотношениями:

$$F_{\mu\nu}^{\text{HF}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} [h_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) + j_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) + x_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)],$$

$$F_{\mu\nu}^{\text{DFT}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} [h_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) + j_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) + v_{\mu\nu}^{\text{XC}}(\mathbf{R}_n)], \quad (73)$$

где $h_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$, $j_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ и $x_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ — одноэлектронная, кулоновская и обменная части матрицы Фока в прямом пространстве соответственно. Кулоновская часть матрицы Фока $j_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ определяется соотношением

$$j_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = \sum_{\lambda,\sigma} \sum_{\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_{m'}} \rho_{\lambda\sigma}(\mathbf{R}_m) \times \int d^3\mathbf{R} \int d^3\mathbf{R}' \phi_{\mu}(\mathbf{R}) \phi_{\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n) \times \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \phi_{\lambda}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_{m'}) \phi_{\sigma}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'}). \quad (74)$$

Обменную часть матрицы Фока можно получить из (74) взаимной перестановкой электронных координат \mathbf{R} и \mathbf{R}' у функций $\phi_{\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)$ и $\phi_{\lambda}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_{m'})$,

$$x_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda,\sigma} \sum_{\mathbf{R}_m, \mathbf{R}_{m'}} \rho_{\lambda\sigma}(\mathbf{R}_m) \times \int d^3\mathbf{R} \int d^3\mathbf{R}' \phi_{\mu}(\mathbf{R}) \phi_{\lambda}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{m'}) \times \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} \phi_{\nu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_n) \phi_{\sigma}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'}). \quad (75)$$

В методе DFT вместо матрицы $x_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$, соответствующей нелокальному обменно-корреляционному взаимодействию, используется обменно-корреляционная матрица $v_{\mu\nu}^{\text{XC}}(\mathbf{R}_n)$. В различных вариантах метода DFT используются различные аппроксимации для обменно-корреляционного функционала. В частности, в приближении локальной плоскости (LDA) предполагается, что

$$v_{\mu\nu}^{\text{XC}}(\mathbf{R}_n) = \int d^3\mathbf{R} \phi_{\mu}(\mathbf{R}) v^{\text{XC}}(\mathbf{R}) \phi_{\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n),$$

$$v^{\text{XC}}(\mathbf{R}) = \frac{\partial}{\partial \rho} \varepsilon[\rho(\mathbf{R})]. \quad (76)$$

Здесь, как уже отмечалось ранее, $\rho(\mathbf{R}) = \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R})$ — электронная плотность. Обменно-корреляционный потенциал в методе DFT зависит только от электронной

плотности, т.е. в координатном представлении не содержит недиагональных элементов МП. В более точных (чем LDA) вариантах метода DFT вводится так называемая градиентная поправка к функционалу энергии.

Расчеты электронной структуры кристаллов по методу DFT проводятся, как правило, в базисе плоских волн [19]. Сравнительно недавно приближение КО-ЛКАО было реализовано в одном комплексе программ CRYSTAL-95 [20] как для метода HF, так и метода DFT. Это позволяет не только проводить сравнение результатов, получаемых этими методами, но и использовать приближения, комбинирующие особенности этих подходов. Так, самосогласованная по методу HF электронная плотность кристалла может быть использована для получения корреляционной поправки к полной энергии HF апостериори. Проводят также самосогласованный расчет кристалла с так называемым гибридным оператором, в который включены нелокальный обменный оператор HF и корреляционный потенциал, получаемый из функционала плотности. Отметим, что при этом все остальные слагаемые в операторах (71) и (72) вычисляются в рамках одних и тех же приближений. В приближении ЛКАО обменно-корреляционный потенциал $v^{\text{XC}}(\mathbf{R})$ аппроксимируется разложением по гауссовским АО, коэффициенты которого на каждой итерации процесса самосогласования получают путем подгонки к аналитическому выражению.

Конкретные расчеты проводятся для относительно небольшого набора точек \mathbf{k}_j ($j = 1, 2, \dots, L$), обычно генерируемого методом РЭЯ с диагональной [21] или недиагональной матрицей l [22] (см. выражение (43)). Именно этот набор значений волнового вектора используется при построении приближенной МП кристалла. В программе CRYSTAL-95 [20] в качестве приближенной МП фактически используется неубывающая на бесконечности, периодическая матрица $\rho_{\mu\nu}^0(\mathbf{R}_n)$. Поэтому здесь особое внимание необходимо уделить проблеме вычисления решеточных сумм типа (74) и (75). Рассмотрим этот вопрос подробнее, следуя [20].

В программе CRYSTAL-95 [20] точность вычисления решеточных сумм интегралов перекрытия и кинетической энергии задается с помощью параметра t_1 , поскольку суммирование обрывается, когда произведение АО разных центров становится меньше 10^{-t_1} . Точность вычисления кулоновской решеточной суммы $j_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ регулируется с помощью того же параметра t_1 , а также параметра t_2 . Если перекрытие электронных плотностей на разных центрах меньше 10^{-t_2} , то соответствующее кулоновское взаимодействие рассматривается как взаимодействие точечных мультиполей.

Ряды по $\mathbf{R}_{m'}$ и \mathbf{R}_m в выражении для обменной энергии (75) сходятся. Соответствующее суммирование регулируется параметром t_3 и обрывается, если перекрытие АО $\phi_{\mu}(\mathbf{R}) \phi_{\lambda}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{m'})$ и $\phi_{\nu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_n) \phi_{\sigma}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})$ меньше 10^{-t_3} . Однако, если в качестве приближенной МП использовать периодическую и неубывающую матрицу $\rho^0(\mathbf{R}_n)$, матричные элементы матрицы $x_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ не

стремятся к нулю при $|\mathbf{R}_n| \rightarrow \infty$. В этом нетрудно убедиться, положив $\mathbf{R}_{m'} = 0$ и $\mathbf{R}_m = \mathbf{R}_n$ в суммах по \mathbf{R}_m и по $\mathbf{R}_{m'}$ в выражении (75) и принять во внимание медленное убывание оператора $1/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ с ростом $|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$. Неправильное асимптотическое поведение $x_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ приводит к расходимости в обменной части оператора Фока в обратном пространстве при $\mathbf{k} = 0$. Кроме того, это приводит к расходимости в полной энергии кристалла. Чтобы избежать этих расходимостей в программе CRYSTAL-95 вводятся соответствующие радиусы взаимодействия, определяемые параметрами t_4 и t_5 . Матричные элементы матриц плотности $\rho_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ и $\rho_{\lambda\sigma}(\mathbf{R}_m)$ в (75) полагаются равными нулю, если произведения АО $\phi_\mu(\mathbf{R})\phi_\nu(\mathbf{R} - \mathbf{R}_n)$ и $\phi_\lambda(\mathbf{R})\phi_\sigma(\mathbf{R} - \mathbf{R}_m)$ становятся меньше 10^{-t_4} и 10^{-t_5} соответственно.

Изложенная выше схема вычисления решеточных сумм в матричных элементах оператора энергии использована в [20] как при реализации метода HF, так и метода DFT. Отличие состоит в том, что в первом случае точность вычисления интегралов определяется всеми параметрами $t_1 - t_5$, а во втором — лишь параметрами t_1 и t_2 .

Можно предложить модификацию метода HF, основанную на использовании приближенной МП $\rho^s(\mathbf{R}_n)$ вместо неубывающей МП $\rho^0(\mathbf{R}_n)$. Такую модификацию можно осуществить тремя способами.

Первый способ состоит в том, чтобы вместо МП $\rho_{\lambda\sigma}(\mathbf{R}_m)$ в выражении (75) для обменной части матрицы Фока $x_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ использовать приближенную МП $\rho_{\lambda\sigma}^s(\mathbf{R}_n)$, которая отличается от $\rho_{\lambda\sigma}^0(\mathbf{R}_n)$ наличием весового множителя $\omega_{\lambda\sigma}^s(\mathbf{R}_n)$ (см. выражение (63)). Введение этого весового множителя устранил расходимости в обменной энергии кристалла и автоматически установит баланс между числом точек \mathbf{k} в ЗБ и суммированием по решетке в прямом пространстве в выражении (75). В этом случае уже нет необходимости использовать „нефизические“ радиусы обрезания, определяемые параметрами t_4 и t_5 . Этот способ соответствует расчету электронной структуры бесконечного кристалла (или его основной области) с использованием корректной, быстро убывающей МП при построении обменного потенциала.

Второй способ заключается в том, что можно использовать МП $\rho_{\lambda\sigma}^s(\mathbf{R}_m)$ не только в выражении (75) для обменной части матрицы Фока, но также и в выражении (74) для кулоновской части матрицы Фока $j_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$. Здесь однако необходимо переопределить матрицу интегралов перекрытия $\tilde{s}_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)$ согласно выражению (60) с тем, чтобы сохранить соотношение нормировки (59). Второй способ, также как и первый, соответствует расчету бесконечного кристалла (или его основной области).

Третий способ основан на том, чтобы использовать приближенную МП $\rho_{\lambda\sigma}^s(\mathbf{R}_m)$ в выражении для полной энергии кристалла (65) как в методе Хартри–Фока $E_{\text{HF}}[\rho^s]$, так и в DFT $E_{\text{DFT}}[\rho^s]$. Уравнения для кристаллических орбиталей можно получить, проварьировав эти выражения ($E_{\text{HF}}[\rho^s]$ и $E_{\text{DFT}}[\rho^s]$ соответственно). Нетрудно видеть, что основное отличие будет состоять

в том, что обрезаящая весовая функция $\omega_{\mu\nu}^s(\mathbf{R}_n)$ войдет в качестве множителя также и во все решеточные суммы (73) для одноэлектронной и двухэлектронной частей матрицы Фока.

$$F_{\mu\nu}^{\text{HF}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_n} \omega_{\mu\nu}^s(\mathbf{R}_n) [h_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) + j_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n) + x_{\mu\nu}(\mathbf{R}_n)]. \quad (77)$$

Таким образом, в третьем способе обрезаящий множитель $\omega_{\lambda\sigma}^s(\mathbf{R}_n)$ вводится во все решеточные суммы, включая матрицы интегралов перекрытия, кинетической энергии и т.д. Введение обрезаящего множителя в эти суммы эквивалентно рассмотрению циклического кластера во внешнем электрическом поле (поле Маделунга), создаваемом различными мультиполями с учетом их неточности. Поле, создаваемое зарядами и мультиполями, определяется диагональными элементами МП $\rho_{\mu\mu}^s(0)$, для которых весовая функция $\omega_{\mu\mu}^s(0)$ равна единице. Таким образом, можно установить тесную связь между предложенной интерполяционной процедурой для МП бесконечного кристалла в \mathbf{k} -пространстве и циклическим кластером, размеры которого совпадают с размерами РЭЯ.

В данной работе реализовали первый способ модификации уравнений HF. Результаты расчетов электронной структуры ряда кристаллов с использованием программы CRYSTAL-95 с учетом и без учета весовой функции представлены в следующем разделе.

5. Расчеты электронной структуры кристаллов BN_{hex}, Si и рутила TiO₂

Из проведенного рассмотрения вытекают выводы, существенные для практических расчетов бесконечного кристалла и циклического кластера методами HF и DFT. В таких расчетах, исходя из конкретного выбора набора точек \mathbf{k}_j ($j = 1, 2, \dots, L$) в ЗБ, получают сходимость результатов по мере увеличения набора $\{\mathbf{k}_j\}$. В данной работе были изучены сходимости таких величин, как полная энергия на одну ячейку, энергия вершины валентной зоны, энергия дна зоны проводимости, ширина запрещенной зоны, заряды и ковалентности атомов.

В качестве объектов исследования были выбраны: 1) гексагональный BN (в модели одного слоя) с двумя атомами в примитивной ячейке и симметрией двупериодической группы D_{3h}^1 ; 2) кубический кристалл Si с двумя атомами в примитивной ячейке и пространственной группой O_h^7 ($Fd3m$) и 3) кристалл TiO₂ со структурой рутила — тетрагональной решеткой, пространственной группой D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$). Выбор этих систем позволяет сравнить сходимость результатов для кристаллов с различной степенью ковалентности химической связи (чисто ковалентный кристалл Si, кристалл BN со слабым перераспределением заряда и кристалл TiO₂ с существенной ролью ионной связи).

Таблица 1. Электронная структура кристалла BN_{hex} ($R_s = 9.03 \text{ \AA}$)

Матрица l	J	$R_J (\text{Å})$	$R_X (\text{Å})$	Метод	E_{tot}	E_v	ΔE_g (a.u.)	$ Q $	$W_{\text{B-N}}$
$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ $L = 3$	2	4.34	2.50	HF	-81.192	-0.992	1.381	0.356	0.987
				HF $_{\omega}$	-78.311	-0.260	0.558	0.353	1.047
				DFT	-78.632	-0.031	0.097	0.298	1.042
$\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$ $L = 9$	5	7.51	3.82	HF	-78.299	-0.268	0.617	0.356	1.120
				HF $_{\omega}$	-78.286	-0.239	0.508	0.353	1.123
				DFT	-78.693	-0.083	0.153	0.298	1.137
$\begin{pmatrix} 4 & 2 \\ -2 & 2 \end{pmatrix}$ $L = 12$	6	8.67	4.34	HF	-78.295	-0.252	0.564	0.258	1.116
				HF $_{\omega}$	-78.290	-0.245	0.516	0.259	1.116
				DFT	-78.694	-0.082	0.153	0.167	1.133
$\begin{pmatrix} 6 & 3 \\ -3 & 3 \end{pmatrix}$ $L = 27$	12	13.01	6.62	HF	-78.291	-0.241	0.508	0.260	1.123
				HF $_{\omega}$	-78.291	-0.241	0.507	0.260	1.123
				DFT	-78.697	-0.087	0.157	0.156	1.141
$\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}$ $L = 36$	15	15.02	7.51	HF	-78.291	-0.240	0.504	0.259	1.124
				HF $_{\omega}$	-78.291	-0.240	0.504	0.259	1.124
				DFT	-78.697	-0.087	0.158	0.153	1.143

Таблица 2. Электронная структура кристалла Si ($R_s = 11.17 \text{ \AA}$)

Матрица l	J	$R_J (\text{Å})$	$R_X (\text{Å})$	Метод	E_{tot}	E_v	ΔE_g (a.u.)	C_A	$W_{\text{Si-Si}}$
$\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$ $L = 4$	2	5.46	3.86	HF	-10.154	-4.900	1.602	3.647	0.816
				HF $_{\omega}$	-7.557	-0.216	0.285	4.146	0.999
				DFT	-7.643	-0.098	0.041	4.173	0.996
$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$ $L = 8$	4	7.72	3.86	HF	-	Металл	0.0	-	-
				HF $_{\omega}$	-7.515	-0.230	0.293	4.160	0.998
				DFT	-7.645	-0.109	0.042	4.188	0.995
$\begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{pmatrix}$ $L = 16$	6	9.46	5.46	HF	-7.537	-0.208	0.308	4.176	0.952
				HF $_{\omega}$	-7.534	-0.216	0.251	4.154	0.964
				DFT	-7.724	-0.138	0.046	4.180	0.947
$\begin{pmatrix} -2 & 2 & 2 \\ 2 & -2 & 2 \\ 2 & 2 & -2 \end{pmatrix}$ $L = 32$	8	10.92	5.46	HF	-7.535	-0.223	0.254	4.149	0.967
				HF $_{\omega}$	-7.537	-0.228	0.247	4.165	0.955
				DFT	-7.727	-0.139	0.046	4.179	0.941
$\begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$ $L = 64$	15	15.44	7.72	HF	-7.537	-0.226	0.260	4.155	0.966
				HF $_{\omega}$	-7.537	-0.227	0.257	4.157	0.966
				DFT	-7.728	-0.140	0.047	4.178	0.939
$\begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{pmatrix}$ $L = 216$	34	23.16	11.58	HF	-7.540	-0.223	0.230	4.155	0.961
				HF $_{\omega}$	-7.540	-0.223	0.230	4.155	0.961
				DFT	-7.733	-0.143	0.036	4.174	0.928
$\begin{pmatrix} 8 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 8 \end{pmatrix}$ $L = 512$	59	30.88	15.44	HF	-7.541	-0.222	0.228	4.155	0.961
				HF $_{\omega}$	-7.541	-0.222	0.230	4.155	0.961
				DFT	-7.734	-0.144	0.034	4.173	0.925

Таблица 3. Электронная структура кристалла TiO₂ ($R_s = 8.16 \text{ \AA}$)

Матрица l	J	$R_J (\text{Å})$	$R_X (\text{Å})$	Метод	E_{tot}	E_v	ΔE_g (a.u.)	Q_{Ti}	$W_{\text{Ti-O}}$
$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ $L = 2$	3	5.45	2.99	HF	-70.171	-0.633	0.452	-0.033	0.630
				HF _{ω}	-69.732	-0.303	0.409	1.768	0.512
				DFT	-71.885	-0.222	0.363	2.605	0.364
$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 1 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$ $L = 4$	5	6.44	3.45	HF	-69.790	-0.316	0.406	1.602	0.580
				HF _{ω}	-69.772	-0.303	0.397	1.697	0.556
				DFT	-71.323	-0.133	0.057	1.137	0.657
$\begin{pmatrix} -1 & 1 & 2 \\ 1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & -2 \end{pmatrix}$ $L = 8$	6	8.80	4.55	HF	-69.778	-0.307	0.391	1.719	0.560
				HF _{ω}	-69.775	-0.305	0.389	1.728	0.558
				DFT	-71.341	-0.135	0.057	1.110	0.656
$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$ $L = 12$	9	8.99	4.55	HF	-69.775	-0.305	0.389	1.728	0.557
				HF _{ω}	-69.775	-0.304	0.389	1.729	0.556
				DFT	-71.349	-0.138	0.057	1.117	0.649
$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$ $L = 16$	10	9.11	4.55	HF	-69.775	-0.303	0.387	1.730	0.557
				HF _{ω}	-69.775	-0.304	0.387	1.730	0.557
				DFT	-71.344	-0.138	0.055	1.112	0.649
$\begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{pmatrix}$ $L = 24$	10	9.11	4.55	HF	-69.775	-0.303	0.387	1.729	0.557
				HF _{ω}	-69.775	-0.304	0.387	1.729	0.557
				DFT	-71.343	-0.135	0.055	1.108	0.649
$\begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{pmatrix}$ $L = 64$	18	11.99	5.99	HF	-69.776	-0.303	0.386	1.728	0.557
				HF _{ω}	-69.776	-0.303	0.386	1.728	0.557
				DFT	-71.347	-0.139	0.058	1.103	0.650
$\begin{pmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{pmatrix}$ $L = 216$	45	17.99	8.99	HF	-69.776	-0.303	0.386	1.727	0.557
				HF _{ω}	-69.776	-0.303	0.386	1.727	0.557
				DFT	-71.348	-0.139	0.058	1.101	0.650

В расчетах использовалась программа CRYSTAL-95 [20], позволяющая в приближении ЛКАО проводить расчеты как методом HF, так и методом DFT. В качестве параметров решеток были использованы теоретические значения, полученные для BN_{hex} ($a = 2.504 \text{ \AA}$), Si ($c = 5.460 \text{ \AA}$) и TiO₂ ($a = 4.555 \text{ \AA}$, $c = 2.998 \text{ \AA}$) в работах [23–25] соответственно. Атомные базисы для Si, Ti и O были взяты из этих же работ. Для BN_{hex} использован базис STO-3G. В расчетах методом DFT использовался обменно-корреляционный потенциал Беске-Лур [26], включающий в себя градиентную поправку.

Как отмечалось в разд. 4, точность расчетов решеточных сумм в программе CRYSTAL-95 определяется параметрами t_1, t_2, \dots, t_5 для метода HF и параметрами t_1, t_2 для DFT. В наших расчетах мы выбрали

$t_1 = t_2 = t_3 = t_4 = 6$ и $t_5 = 12$. При таком выборе параметров максимальный радиус области суммирования R_s по прямой решетке принимает значения 9.03, 11.17 и 8.16 \AA для кристаллов BN_{hex}, Si и TiO₂ соответственно.

Полученные результаты приведены в табл. 1–3 со следующей общей структурой. В первом столбце — матрицы l преобразования (43), определяющие как область в прямой решетке, так и соответствующий набор из L векторов $\{\mathbf{k}_j\}$. Далее в столбцах 2–10 приведены соответственно числа J (номер сферы векторов трансляций, определяющих РЭЯ; с ростом J возрастает число точек \mathbf{k}_j и следовательно точность вычисления приближенной МП $\tilde{\rho}$; радиусы R_J и R_X , с которыми связана область локализации функций Ванье для диагональных и недиагональных элементов МП соответственно (см. выражение (10)); энергетические

характеристики: полная энергия на ячейку E_{tot} , энергия вершины валентной зоны E_v и ширина запрещенной зоны ΔE_g ; заряды на атомах Q (для TiO_2 — заряд на атоме Ti) и порядки связей W_{AB} (индексы Вайберга) для ближайших соседей, вычисленные на основе левдинского анализа заселенностей (39). Для кристалла Si (где $Q_{\text{Si}} = 0$) приведена ковалентность C_A атома Si. Расчеты проводились тремя методами: стандартным методом HF без весовой функции [20], методом HF с включением весовой функции в обменной части матрицы Фока (HF_ω) и методом DFT.

На основе анализа табл. 1–3 можно сделать выводы, справедливые для всех трех рассмотренных кристаллов.

1) Несмотря на различия в геометрической структуре и различия в атомных базисах, сходимость результатов наступает при близких значениях параметра R_x (7.51, 11.58 и 8.99 Å) для всех трех кристаллов. Ранее в [27] для кристаллов BN_{hex} и Si было изучено изменение диагональных элементов МП для валентных АО с ростом расстояния. В этих расчетах использовались такие наборы точек $\{\mathbf{k}_j\}$, для которых уже была достигнута сходимость результатов вычислений методом HF. Оказалось, что для межатомных расстояний 7–10 Å эти матричные элементы близки к нулю, что согласуется со значениями R_j в настоящей работе. Последнее утверждение не противоречит тому факту, что приближенная МП ρ^0 без весовой функции является периодической (58) и не убывает на бесконечности, поскольку область периодичности (параметры суперрешетки) для данных наборов $\{\mathbf{k}_j\}$ существенно больше рассматриваемых межатомных расстояний. Отметим также, что при достижении сходимости результатов значения параметров R_x и R_s оказываются близки. Это и должно иметь место: сходимость наступает при соответствии области локализации функций Ванье (параметр R_x) и области суммирования по кристаллу (параметр R_s).

2) Для достаточно „бедных наборов“ $\{\mathbf{k}_j\}$ ($L = 3, 9$ для BN_{hex} , $L = 4, 8$ для Si и $L = 2, 4, 9$ для TiO_2) расчеты методом HF без весовой функции приводят к существенному занижению полной энергии кристалла по сравнению с полной энергией, полученной для „богатых“ наборов $\{\mathbf{k}_j\}$. Причина состоит в том, что МП $\rho^0(\mathbf{R}_n)$ имеет неправильную асимптотику при больших значениях $|\mathbf{R}_n|$ и, следовательно, не является идемпотентной. При этом, вследствие упоминавшихся в разд. 3 расхождений, отрицательная обменная энергия оказывается слишком большой по величине и полная энергия кристалла сильно понижается. Такое „не физическое“ понижение полной энергии кристалла особенно заметно при больших значениях параметров t_4 и t_5 , обрезающих суммирование по решетке в выражении для обменной энергии. В расчетах с весовой функцией, где „не физические“ расхождении устранены, полная энергия для бедных наборов практически всегда является оценкой „сверху“, как и должно быть для вариационных расчетов. Заметим, что в случае Si введение весовой

функции обеспечивает наличие ненулевой запрещенной зоны при любых бедных наборах $\{\mathbf{k}_j\}$. В расчетах методом HF (без весовой функции) для $L = 8$ получается металл. Результаты расчетов методом HF_ω даже для очень бедных наборов $\{\mathbf{k}_j\}$ дают распределение электронной плотности, близкое к „точному“ результату.

3) Отсутствие нелокальных обменных слагаемых в гамильтониане метода DFT приводит к правильной вариационной оценке „сверху“ для полной энергии кристалла для любых наборов точек \mathbf{k} . При этом, как известно на основе многочисленных литературных данных, ширина запрещенной зоны (ΔE_g) систематически меньше, чем в методе HF. Кроме того, учет эффектов корреляции в DFT приводит к более ковалентному распределению электронной плотности (по сравнению с методом HF): из табл. 1 и 3 видно, что для BN_{hex} и TiO_2 заметно уменьшаются заряды на атомах.

4) Сходимость результатов для локальных характеристик электронной плотности (зарядов на атоме и порядков связей) с расширением набора точек $\{\mathbf{k}_j\}$ во всех трех методах наступает быстрее, чем для энергетических характеристик.

Таким образом, представленное в настоящей работе исследование позволяет лучше понять особенности проведения самосогласованных расчетов бесконечного кристалла, методом HF с нелокальным обменным потенциалом, определяемым недиагональными матричными элементами одноэлектронной матрицы плотности. Из этого рассмотрения вытекает важный для кристаллических расчетов вывод о необходимости соблюдения баланса между числом точек \mathbf{k} в ЗБ и величиной радиуса взаимодействия в прямом пространстве. Иными словами, необходимо соблюдать баланс при суммировании по решетке Браве в прямом пространстве и по ЗБ в обратном пространстве. Показано, что теория специальных точек ЗБ должна быть модифицирована при включении в оператор Фока или Кона–Шема недиагональных элементов МП. На примере расчетов конкретных систем показано, что введение весовой функции $\omega(\mathbf{R}_n)$ при суммировании по прямой решетке в обменном слагаемом автоматически обеспечивает необходимый баланс и устраняет „не физические“ расхождении.

Важным для понимания связи между моделями бесконечного кристалла и циклического кластера является проведенное в разд. 4 сравнение оператора HF для обеих моделей. Полученные вариационным методом уравнения (фактически уравнения для циклического кластера) отличаются от уравнений, полученных путем введения весовой функции в уравнения HF для бесконечного кристалла. Этот важный вопрос будет рассмотрен в следующей публикации.

Авторы признательны проф. И.В. Абаренкову и научному сотруднику А.В. Леко за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] М.И. Петрашень, Н.Н. Кристофель, И.В. Абаренков. Вестн. ЛГУ Сер. физика, химия **10**, 5 (1963).
- [2] R. Evarestov, I. Tupitsyn. Russian J. Phys. Chem. **74**, Suppl. 2, S363–S375 (2000).
- [3] R.A. Evarestov, V.A. Lovchikov, I.I. Tupitsyn. Phys. Statl. Sol. (b) **117**, 417 (1983).
- [4] Р.А. Эварестов, В.А. Ловчиков, И.И. Тупицын. ФТТ **25**, 625 (1983).
- [5] D.J. Chadi, M.J. Cohen. Phys. Rev. **B8**, 5747 (1973).
- [6] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. Site Symmetry in Crystals: Theory and Applications. Springer Series in Solid State Sciences. Vol. **108**, 2nd ed. Springer, Heidelberg (1997).
- [7] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. J. Phys. C: Condensed matter **9**, 3023 (1997).
- [8] J. des Cloizeaux. Phys. Rev. **135**, A685 (1964); *ibid* **135**, A698 (1964).
- [9] Е.К. Кудинов. ФТТ **41**, 1582 (1999).
- [10] K.B. Wiberg. Tetrahedron **24**, 1083 (1968).
- [11] В.А. Верязов, А.В. Лeko, Р.А. Эварестов. ФТТ **41**, 7 (1999).
- [12] R.A. Evarestov, A.V. Leko, V.P. Smirnov. Phys. Stat. Sol. (b) **128**, 275 (1985).
- [13] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. Phys. Stat. Sol. (b) **119**, 9 (1983).
- [14] C. Pisani, E. Apra, M. Causa. Int. J. Quant. Chem. **38**, 395 (1990).
- [15] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti. Hartree–Fock ab initio Treatment of Crystalline Systems. Lecture Notes in Chemistry Vol. **48**. Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [16] T. Bredow, R.A. Evarestov, K. Jug. Phys. Stat. Sol. (b) **222**, 495 (2000).
- [17] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug. J. Comput. Chem. **22**, 89 (2001).
- [18] P. Deak. Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 9 (2000).
- [19] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Alan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [20] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, N.M. Harrison, R. Orlando, E. Apra. Crystal-95 Manual, Torino (1996).
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. **B13**, 5188 (1976).
- [22] J. Moreno, J.M. Soler. Phys. Rev. **B45**, 13 891 (1992).
- [23] R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti. Intern. J. Quant. Chem. **17**, 517 (1980).
- [24] M. Causa, R. Dovesi, C. Roetti. Phys. Rev. **B43**, 11 937 (1991).
- [25] B. Silvi, N. Fourati, R. Nada, C.R. Catlow. J. Phys. Chem. Solids **52**, 1005 (1991).
- [26] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **88**, 2547 (1988).
- [27] C. Pisani, E. Apra, M. Causa, R. Orlando. Int. Journ. Quant. Chem. **38**, 419 (1990).