

Специальные точки для интегралов по примитивным ячейкам периодических систем

© Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов*

Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия

* Институт точной механики и оптики,
197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: vsmir@mkk.ifmo.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2003 г.)

Предложен способ построения эффективных наборов специальных точек в зоне Бриллюэна методом расширенной элементарной ячейки с последующим сдвигом из центра суженной зоны Бриллюэна, который имеет ряд преимуществ по сравнению с широко применяемым методом Монкхорста–Пака. Рассмотрено различие построения наборов специальных точек в прямой и обратной решетке для кристаллов с несимметричной пространственной группой симметрии. Общие положения демонстрируются путем применения к плоской квадратной и гранецентрированной кубической решеткам.

1. Введение

Современные расчеты электронной структуры и свойств кристаллов проводятся, как правило, методом функционала плотности (DFT — Density Functional Theory) в базе плоских волн (PW — plane waves) с использованием псевдопотенциала для описания электронов остова [1]. При этом существенную часть времени расчета занимает Фурье-преобразование периодического в прямой решетке потенциала, необходимое для решения одноэлектронных уравнений Кона–Шема в базе плоских волн. Вычисление коэффициентов Фурье проводится путем интерполяции по конечному числу точек в минимальной ячейке прямой решетки, которое в свою очередь зависит от количества плоских волн, включенных в базис. Оптимальный выбор набора точек интерполяции в значительной мере определяет и эффективность всего расчета [2]. При самосогласованных расчетах электронной структуры кристаллов как в базе плоских волн [1], так и в базе локализованных функций атомного типа [3] на каждой итерации процесса самосогласования приходится вычислять приближенную матрицу электронной плотности кристалла путем интерполяции ее значений для конечного числа точек \mathbf{k} в зоне Бриллюэна (ЗБ). При этом используется теория специальных точек (СТ) ЗБ, развитая в [4–6]. В [7] показано, что для сохранения идемпотентности матрицы плотности кристалла при суммировании по СТ необходимо определить весовую функцию, введение которой эквивалентно заданию циклических граничных условий или циклического кластера [8]. Возникающие для металлов трудности применения теории СТ связаны со степенным (а не экспоненциальным) убыванием недиагональных элементов матрицы плотности и преодолеваются с помощью $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метода, позволяющего существенно уточнить результаты интерполяции по конечному числу СТ [9]. В настоящей работе развивается единый подход к построению СТ для вычисления интегралов по минимальным ячейкам периодических систем (ячейке Вигнера–Зейтца (ВЗ) в прямой решетке и ЗБ в

обратной решетке). В основе подхода лежит масштабное преобразование (переход к расширенной элементарной ячейке (РЭЯ)) в прямой или обратной решетке, учитывающее пространственную симметрию кристалла и обеспечивающее монотонное увеличение точности набора СТ с ростом РЭЯ. В развитие проведенного в [2] рассмотрения предложен способ построения эффективных наборов СТ в ЗБ методом РЭЯ с последующим сдвигом из центра суженной ЗБ (СЗБ), который имеет ряд преимуществ по сравнению с широко применяемым методом Монкхорста–Пака [5]. Рассмотрено различие построения наборов СТ в прямой и обратной решетке для кристаллов с несимметричной пространственной группой симметрии. Общие положения демонстрируются путем применения к плоской квадратной и гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткам. В разделе 2 рассмотрен метод РЭЯ–СЗБ для построения СТ ЗБ как с сохранением точечной симметрии кристалла (симметричное расширение), так и с понижением этой симметрии (несимметричное расширение). Получены выражения для коэффициентов Фурье разложения периодических в обратной решетке функций по симметризованным плоским волнам. Метод РЭЯ–СЗБ со сдвигом из центра СЗБ применен для построения наборов СТ для плоской квадратной и ГЦК-решетки.

В разделе 3 рассмотрено разложение периодической в прямой решетке функции по симметризованным плоским волнам. Используются РЭЯ в обратной решетке и суженная ячейка ВЗ в прямой решетке. Показано, что в отличие от симметризованных плоских волн в обратной решетке симметризованные комбинации плоских волн в прямой решетке различны для пространственных групп одного кристаллического класса и одной и той же сингонии. Указанное различие продемонстрировано для дупериодических групп кристаллического класса C_{4v} : симметричной $P4mm$ и несимметричной $P4bm$. В заключении обсуждается применение полученных результатов для проведения самосогласованных расчетов электронной структуры кристаллов.

2. Расширенная элементарная ячейка в прямой решетке и специальные точки зоны Бриллюэна

Пусть трехпериодической системе (объемному кристаллу) соответствуют векторы основных трансляций \mathbf{a}_i ($i = 1, 2, 3$) в прямой решетке и определяемые соотношением $(\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j) = 2\pi\delta_{ij}$ векторы основных трансляций \mathbf{b}_j ($j = 1, 2, 3$) в обратной решетке. Рассмотренные далее преобразования прямой решетки могут быть применены и для дву- и однопериодических систем. Определим векторы основных трансляций РЭЯ в прямой решетке с помощью целочисленной матрицы \hat{L}

$$\mathbf{a}_j^{(L)} = \sum_i \hat{L}_{ji} \mathbf{a}_i, \quad L \equiv \det \hat{L}. \quad (1)$$

Число ячеек минимального объема в РЭЯ прямой решетки равно определителю L матрицы преобразования (1). В качестве ячейки минимального объема выберем ячейку ВЗ. Векторы основных трансляций исходной прямой решетки выражаются через векторы трансляций РЭЯ с помощью соотношений

$$\mathbf{a}_i = \sum_j (\hat{L})_{ij}^{-1} \mathbf{a}_j^{(L)}. \quad (2)$$

Как известно, пространственная группа кристалла $F^{(s)}$ (s различает пространственные группы, относящиеся в одному кристаллическому классу F) содержит в качестве инвариантной подгруппы группы трансляций T на векторы $\mathbf{a}_n = \sum_i n_i \mathbf{a}_i$, а кристаллический класс F изоморфен фактор-группе $F^{(s)}/T$. Независимо от того, симморфна или несимморфна пространственная группа $F^{(s)}$ кристалла, пространственная группа соответствующей обратной решетки симморфна и относится к тому же кристаллическому классу F , причем для центрированных прямых решеток обратная решетка может относиться к другому типу (например, для прямой ГЦК-решетки обратной решеткой является объемно центрированная кубическая — ОЦК). Заметим, что точечная группа F либо совпадает с точечной группой решетки F_l , либо является ее подгруппой $F \subseteq F_l$. При преобразованиях $f \in F$ векторы трансляций \mathbf{a}_n прямой решетки переходят в целочисленные комбинации векторов основных трансляций. Для самих векторов основных трансляций это также выполнено:

$$f \mathbf{a}_i = \sum_{i'} \hat{f}_{ii'} \mathbf{a}_{i'}. \quad (3)$$

К одной звезде относят векторы трансляций, связанные операциями точечной симметрии. Перенумеруем индексом n координационные сферы узлов прямой решетки в порядке возрастания их радиуса R_n . На одной сфере может находиться несколько звезд векторов

прямой решетки, связанных операциями $f \in F$. Если их более одной, будем различать независимые звезды одной и той же координационной сферы индексом ν . Суммирование по векторам решетки \mathbf{a}_n можно организовать следующим образом: суммирование по векторам в пределах звезды ν , затем суммирование по звездам ν в пределах координационной сферы n и, наконец, суммирование по координационным сферам n

$$\sum_{\mathbf{a}_n} = \sum_n \sum_{\nu} \sum_{\mathbf{a}_n \in (n\nu)}. \quad (4)$$

Совокупность трансляций на векторы $\mathbf{a}_n^{(L)}$ прямой решетки образует бесконечную группу трансляций $T^{(L)}$

$$\mathbf{a}_n^{(L)} = \sum_j \tilde{n}_j \mathbf{a}_j^{(L)} \in T^{(L)}, \quad (5)$$

\tilde{n}_j — целые числа.

Конечная фактор-группа $\tilde{T}^{(L)} = T/T^{(L)}$ является конечной группой „внутренних“ трансляций РЭЯ прямой решетки, в которой трансляции \mathbf{a}_n определены с точностью до векторов $\mathbf{a}_n^{(L)} \in T^{(L)}$, т. е. является группой по модулю $T^{(L)}$.

Преобразование (1) векторов основных трансляций называют симметричным, если построенная из РЭЯ решетка сохраняет точечную симметрию исходной решетки (тип решетки при этом может измениться в пределах данной сингонии). Для симметричного преобразования с матрицей \hat{L} необходимо, чтобы матрица $\hat{L}\hat{f}(\hat{L})^{-1}$ была целочисленной. Действительно, при переходе к РЭЯ векторы основных трансляций $\mathbf{a}_j^{(L)}$ преобразуются при операциях точечной группы кристалла следующим образом:

$$\begin{aligned} f \mathbf{a}_j^{(L)} &= \sum_i \hat{L}_{ji} f \mathbf{a}_i = \sum_{ii'} \hat{L}_{ji} \hat{f}_{ii'} (\hat{L}^{-1})_{i'j'} \mathbf{a}_{j'}^{(L)} \\ &= \sum_{j'} (\hat{L}\hat{f}\hat{L}^{-1})_{jj'} \mathbf{a}_{j'}^{(L)}. \end{aligned} \quad (6)$$

В (6) учтены соотношения (1)–(3).

При несимметричном преобразовании (1) группа трансляций $T^{(L)}$ имеет более низкую точечную симметрию $F^{(L)} \subset F_l$. Трансляции $\mathbf{a}_n^{(L)}$ также могут быть разбиты на координационные сферы и звезды относительно точечной группы $F^{(L)}$.

В качестве примера рассмотрим квадратную решетку с векторами трансляции $\mathbf{a}_1 = (1, 0)$ и $\mathbf{a}_2 = (0, 1)$ (в единицах постоянной решетки a). Обратная решетка также квадратная с векторами трансляций $\mathbf{b}_1 = (1, 0)$ и $\mathbf{b}_2 = (0, 1)$ (в единицах $2\pi/a$). На рис. 1 показаны векторы трансляций для двух симметричных ($\mathbf{a}_1^{(2)}, \mathbf{a}_2^{(2)}$ с $L = 2$ и $\mathbf{a}_1^{(41)}, \mathbf{a}_2^{(41)}$ с $L = 4$) и двух несимметричных ($\mathbf{a}_1^{(42)}, \mathbf{a}_2^{(42)}$ с $L = 4$ и $\mathbf{a}_1^{(5)}, \mathbf{a}_2^{(5)}$ с $L = 5$) расширений ячейки в прямой решетке. Матрицы соответствующих преобразований векторов основных трансляций исход-

Таблица 1. Параметры наборов СТ для двупериодических кристаллов кристаллографического класса C_{4v} (квадратная решетка)

n	До сдвига					После сдвига $\tilde{\mathbf{k}}$				
	L	M	N	M/N	R_M	L_{eff}	M_{eff}	N_{eff}	$M_{\text{eff}}/N_{\text{eff}}$	$R_{M_{\text{eff}}}$
	$\hat{L} = n \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $L = n^2$, $\tilde{\mathbf{k}} = \frac{1}{4n} (1, 1)$									
1	1	1	1	1.0	1	4	3	1 (3)	3.0 (1.0)	2
2	4	3	3	1.0	2	16	9	3 (6)	3.0 (1.5)	4
3	9	6	3	2.0	3	36	19	6 (10)	3.2 (1.9)	6
4	16	9	6	1.5	4	64	31	10 (15)	3.1 (2.1)	8
5	25	14	6	2.3	5	100	48	15 (21)	3.2 (2.3)	10
6	36	19	10	1.9	6	144	65	21 (28)	3.1 (2.3)	12
	$\hat{L} = n \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$, $L = 2n^2$, $\tilde{\mathbf{k}} = \frac{1}{4n} (1, 1)$									
1	2	2	2	1.0	$\sqrt{2}$	4	3	1 (3)	3.0 (1.0)	2
2	8	5	4	1.2	$2\sqrt{2}$	16	9	3 (6)	3.0 (1.5)	4
3	18	11	6	1.8	$3\sqrt{2}$	36	19	6 (10)	3.2 (1.9)	6
4	32	17	9	1.9	$4\sqrt{2}$	64	31	10 (15)	3.1 (2.1)	8

Примечание. В скобках указаны N_{eff} и $M_{\text{eff}}/N_{\text{eff}}$, которые соответствуют набору СТ с $L = L_{\text{eff}}$, содержащему $\Gamma (\mathbf{k} = 0)$.

Таблица 2. Наборы СТ для двупериодических кристаллов кристаллографического класса C_{4v} (квадратная решетка)

№	\hat{L}	L	$\tilde{\mathbf{k}}$	M	N	M/N	R_M	w_i	СТ
1	$\hat{L}(1, 0)$	1	(0, 0)	1	1	1	1	1	(0, 0)
			(1/4, 1/4)	3	1	3.0	2	1	(1/4, 1/4)
2	$\hat{L}(1, 1)$	2	(0, 0)	2	2	1.0	$\sqrt{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	(0, 0), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
			(1/4, 1/4)	3	1	3.0	2	1	(1/4, 1/4)
3	$\hat{L}(2, 0)$	4	(0, 0)	3	3	1.0	2	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	(0, 0), ($\frac{1}{2}, 0$), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)
			(1/4, 1/4)	3	1	3.0	2	1	(1/4, 1/4)
			(1/4, 0)	5	2	2.5	$2\sqrt{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	(1/4, 0), ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$)
			(1/8, 1/8)	9	3	3.0	4	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	(1/8, 1/8), ($\frac{3}{8}, \frac{1}{8}$), ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}$)
4	$\hat{L}(2, 1)$	5	(0, 0)	4	2	2.0	$\sqrt{5}$	$\frac{1}{5}, \frac{4}{5}$	(0, 0), ($\frac{1}{5}, \frac{2}{5}$)
			(1/10, 1/5)	7	3	2.3	$\sqrt{10}$	$\frac{1}{5}, \frac{2}{5}, \frac{2}{5}$	(1/2, 0), ($\frac{1}{10}, \frac{1}{5}$), ($\frac{3}{10}, \frac{2}{5}$)
5	$\hat{L}(2, 2)$	8	(0, 0)	5	4	1.2	$2\sqrt{2}$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	(0, 0), ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), ($\frac{1}{2}, 0$), ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)
			(1/4, 0)	5	2	2.5	$2\sqrt{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	(1/4, 0), ($\frac{1}{4}, \frac{1}{2}$)
			(1/8, 1/8)	9	3	3.0	4	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	(1/8, 1/8), ($\frac{3}{8}, \frac{1}{8}$), ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}$)
6	$\hat{L}(3, 0)$	9	(0, 0)	6	3	2.0	3	$\frac{1}{9}, \frac{4}{9}, \frac{4}{9}$	(0, 0), ($\frac{1}{3}, 0$), ($\frac{1}{3}, \frac{1}{3}$)
7	$\hat{L}(4, 0)$	16	(0, 0)	9	6	1.5	4	$\frac{1}{16}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	(0, 0), ($\frac{1}{4}, 0$), ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}$),
			(1/8, 1/8)	9	3	3.0	4	$\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	(1/8, 1/8), ($\frac{3}{8}, \frac{1}{8}$), ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}$)

Примечание. $\hat{L}(n_1, n_2) = \begin{pmatrix} n_1 & n_2 \\ -n_2 & n_1 \end{pmatrix}$, $L(n_1, n_2) = n_1^2 + n_2^2$.

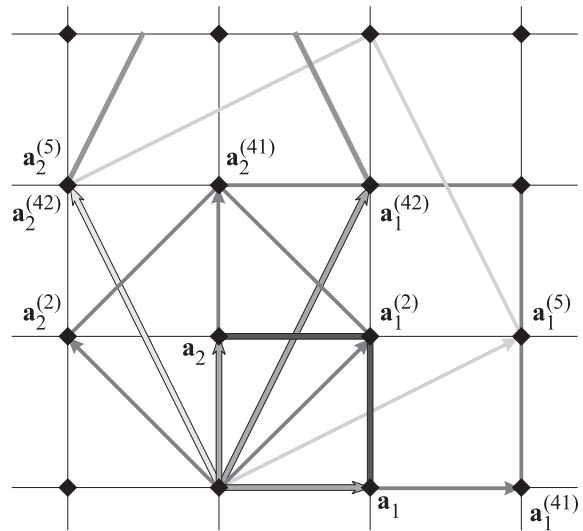


Рис. 1. Векторы основных трансляций и векторы трансляций для двух симметричных ($\mathbf{a}_1^{(2)}, \mathbf{a}_2^{(2)}$ с $L = 2$ и $\mathbf{a}_1^{(41)}, \mathbf{a}_2^{(41)}$ с $L = 4$) и двух несимметричных ($\mathbf{a}_1^{(42)}, \mathbf{a}_2^{(42)}$ с $L = 4$ и $\mathbf{a}_1^{(5)}, \mathbf{a}_2^{(5)}$ с $L = 5$) расширений ячейки в прямой решетке.

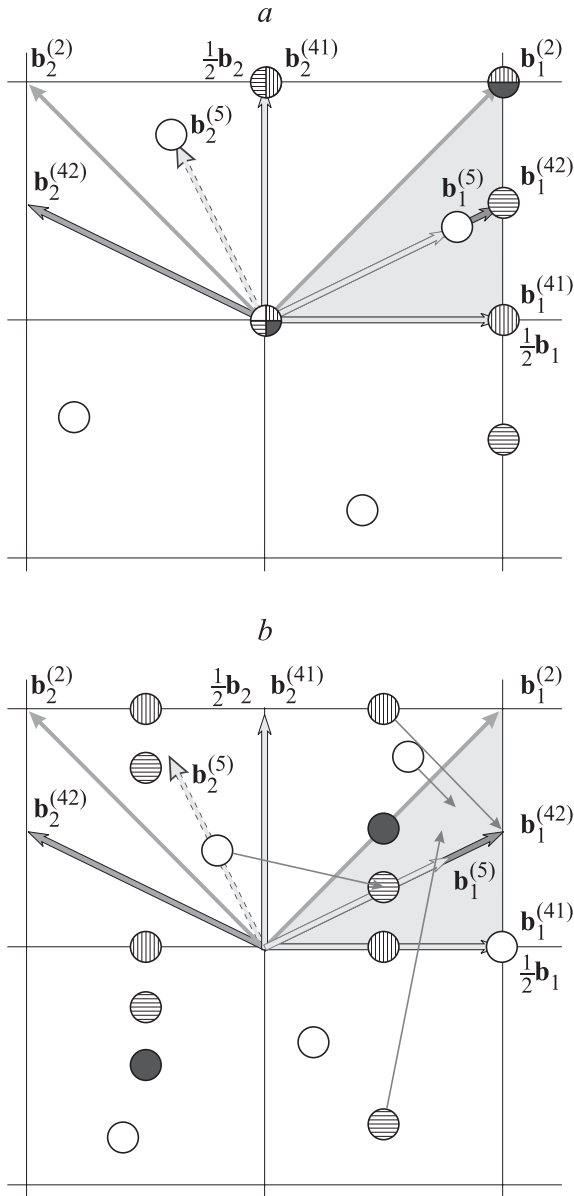


Рис. 2. Специальные точки, порожденные двумя симметричными $(\mathbf{a}_1^{(2)}, \mathbf{a}_2^{(2)})$ с $L = 2$ и $\mathbf{a}_1^{(41)}, \mathbf{a}_2^{(41)}$ с $L = 4$ и двумя несимметричными $(\mathbf{a}_1^{(42)}, \mathbf{a}_2^{(42)})$ с $L = 4$ и $\mathbf{a}_1^{(5)}, \mathbf{a}_2^{(5)}$ с $L = 5$) расширениями ячейки в прямой решетке. a — без сдвига $\tilde{\mathbf{k}} = 0$; b — при сдвиге $\tilde{\mathbf{k}} \neq 0$.

ной решетки приведены в табл. 1, 2. Преобразованию (1) в прямой решетке кристалла отвечает преобразование с обратной матрицей в связанной с ней обратной решетке

$$\mathbf{b}_j^{(S)} = \sum_i (\hat{L}^{-1})_{ij} \mathbf{b}_i, \quad (\mathbf{a}_j^{(L)}, \mathbf{b}_j^{(S)}) = 2\pi \delta_{jj'}. \quad (7)$$

Преобразование (7) определяет СЗБ (ячейку ВЗ в обратной решетке, соответствующей преобразованию РЭЯ в прямой решетке). Объем СЗБ в L раз меньше объема ЗБ. Каждая из точек $\tilde{\mathbf{k}}$ СЗБ эквивалентна L точкам

исходной ЗБ

$$\mathbf{k}_t^{(\tilde{\mathbf{k}})} = \tilde{\mathbf{k}} + \sum_j q_{tj}^{(b)} \mathbf{b}_j^{(S)}, \quad t = 1, 2, \dots, L, \quad (8)$$

так как связана с ними векторами трансляции $\mathbf{b}_j^{(S)}$ новой обратной решетки. Числа $q_{tj}^{(b)}$ выбираются таким образом, чтобы точки $\mathbf{k}_t^{(\tilde{\mathbf{k}})}$ не выходили за пределы ЗБ, а из эквивалентных точек на поверхности ЗБ (отличающихся друг от друга на векторы обратной решетки $\mathbf{b}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i$) учитывалась только одна. На рис. 2, a показаны точки исходной ЗБ, которые эквивалентны центру СЗБ для четырех преобразований РЭЯ–СЗБ, приведенных в табл. 1.

Рассмотренное выше преобразование перехода к РЭЯ в прямой решетке может быть использовано для построения наборов СТ, необходимых для определения Фурье-коэффициентов функции $\varphi(\mathbf{k})$ (в частности, для численного интегрирования такой функции по ЗБ). Функция $\varphi(\mathbf{k})$ предполагается периодической в пространстве обратной решетки с периодами \mathbf{b}_j ($j = 1, 2, 3$) и симметричной относительно операций кристаллического класса F пространственной группы $F^{(s)}$ симметрии кристалла. Функция $\varphi(\mathbf{k})$ обладает одинаковой симметрией для всех кристаллов (симморфных и несимморфных), входящих в кристаллический класс F ,

$$\varphi(\mathbf{k} + \mathbf{b}_m) = \varphi(\mathbf{k}) = \varphi(f\mathbf{k}),$$

$$f \in F, \quad \mathbf{b}_m = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i. \quad (9)$$

Для интерполяции функции $\varphi(\mathbf{k})$, значения которой считаются известными лишь в некотором конечном наборе точек, выберем плоские волны $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n)$, периодические в обратном пространстве с периодами \mathbf{b}_j ($j = 1, 2, 3$) обратной решетки. Поскольку функция $\varphi(\mathbf{k})$ полносимметрична, используем симметризованные комбинации плоских волн

$$\begin{aligned} P_{nv}(\mathbf{k}) &= \frac{\sqrt{N_{nv}}}{n_F} \sum_{f \in F} \exp(if^{-1}\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_n) \\ &= \frac{\sqrt{N_{nv}}}{n_F} \sum_{f \in F} \exp(i\mathbf{k} \cdot f\mathbf{a}_n), \end{aligned} \quad (10)$$

где индекс n нумерует координационные сферы векторов $f\mathbf{a}_n$ в (10) в порядке возрастания их радиуса R_n , а v различает неприводимые звезды векторов на сфере радиуса R_n , если их более одной. Таким образом, симметризованная плоская волна $P_{nv}(\mathbf{k})$ соответствует v -й звезде на n -й координационной сфере радиуса R_n в прямой решетке. N_{nv} — число лучей в звезде nv .

Функции $P_{nv}(\mathbf{k})$ образуют в пространстве периодических полносимметричных функций полную ортонормированную систему [4]

$$(P_{nv}(\mathbf{k}), P_{n'v'}(\mathbf{k})) \equiv \frac{1}{V_b} \int_{V_b} P_{nv}^*(\mathbf{k}) P_{n'v'}(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \delta_{nn'} \delta_{vv'}. \quad (11)$$

Разложим функцию $\varphi(\mathbf{k})$ в ряд Фурье по симметризованным плоским волнам $P_{nv}(\mathbf{k})$

$$\varphi(\mathbf{k}) = \sum_{nv} C_{nv} P_{nv}(\mathbf{k}). \quad (12)$$

Коэффициенты Фурье этого разложения в силу (11) вычисляются по формулам

$$C_{nv} = \frac{1}{V_b} \int_{V_b} P_{nv}^*(\mathbf{k}) \varphi(\mathbf{k}) d\mathbf{k}. \quad (13)$$

В частности, нулевой коэффициент Фурье

$$C_0 = \frac{1}{V_b} \int_{V_b} \varphi(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \overline{\varphi(\mathbf{k})} \quad (14)$$

связан со значением интеграла от функции $\varphi(\mathbf{k})$ по ЗБ.

Группа трансляций $\tilde{T}^{(L)}$ содержит конечное число L элементов \mathbf{a}_n . Неприводимые представления группы $\tilde{T}^{(L)}$ одномерны с характерами $\chi^{(\mathbf{k}_t)}(\mathbf{a}_n) = \exp(-i\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{a}_n)$ ($t = 1, 2, \dots, L$), где $\mathbf{k}_t \equiv \mathbf{k}_t^{(0)}$ (8). Для них так называемые вторые соотношения ортогональности выглядят следующим образом:

$$\sum_{t=1}^L \exp(i\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{a}_n) \cdot \exp(-i\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{a}_{n'}) = L \sum_{\tilde{n}} \delta_{\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'}, \mathbf{a}_{\tilde{n}}^{(L)}}, \quad (15)$$

где \mathbf{a}_n можно считать определенными с точностью до векторов РЭЯ $\mathbf{a}_n^{(L)}$ (5). Умножим соотношение (15) на $\exp(i\tilde{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'}))$ и перепишем его в виде

$$\begin{aligned} & \sum_{t=1}^L \exp(i\mathbf{k}_t^{(\tilde{\mathbf{k}})} \cdot \mathbf{a}_n) \cdot \exp(-i\mathbf{k}_t^{(\tilde{\mathbf{k}})} \cdot \mathbf{a}_{n'}) \\ & = L \sum_{\tilde{n}} \exp(i\tilde{\mathbf{k}} \cdot (\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'})) \delta_{\mathbf{a}_n - \mathbf{a}_{n'}, \mathbf{a}_{\tilde{n}}^{(L)}}, \end{aligned} \quad (16)$$

где суммирование выполняется по сдвинутому набору точек (8) в ЗБ. Записав соотношение (16) для всех векторов $f\mathbf{a}_n$ и $f'\mathbf{a}_{n'}$ ($f, f' \in F$), т. е. для звезд nv и $n'v'$,

сложив и умножив на $\frac{\sqrt{N_{nv}N_{n'v'}}}{n_F^2}$, получим

$$\begin{aligned} & \sum_{t=1}^L \frac{\sqrt{N_{nv}}}{n_F} \sum_{f \in F} \exp(i\mathbf{k}_t^{(\tilde{\mathbf{k}})}) \frac{\sqrt{N_{n'v'}}}{n_F} \\ & \times \sum_{f' \in F} \exp(-i\mathbf{k}_t^{(\tilde{\mathbf{k}})} \cdot f'\mathbf{a}_{n'}) = L \frac{\sqrt{N_{nv}N_{n'v'}}}{n_F^2} \\ & \times \sum_{\tilde{n}} \sum_{f \in F} \sum_{f' \in F} \exp(i\tilde{\mathbf{k}} \cdot (f\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'})) \delta_{f\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}, \mathbf{a}_{\tilde{n}}^{(L)}} \end{aligned} \quad (17)$$

или для симметричного и несимметричного преобразования (1) соответственно

$$\begin{aligned} & \sum_{t=1}^L P_{nv}(\mathbf{k}_t^{(\tilde{\mathbf{k}})}) P_{n'v'}^*(\mathbf{k}_t^{(\tilde{\mathbf{k}})}) \\ & = \begin{cases} L \sum_{\tilde{n}\tilde{v}'', R_{n''} = \min|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}|}^{\max|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}|} N_{n''v''}^{mv, n'v'} P_{n''v''}(\tilde{\mathbf{k}}) \delta_{n''\tilde{n}} \delta_{v''\tilde{v}'}, \\ L \sum_{\tilde{n}\tilde{v}'', R_{n''} = \min|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}|}^{\max|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}|} N_{n''v''}^{mv, n'v'} \bar{P}_{n''v''}(\tilde{\mathbf{k}}) \delta_{n''\tilde{n}} \delta_{v''\tilde{v}'}, \end{cases} \end{aligned} \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{P}_{n''v''}(\tilde{\mathbf{k}}) & = \frac{\sqrt{N_{n''v''}}}{n_F} \sum_{f \in F} \sum_{\mathbf{a}_{n''} \in (\tilde{n}\tilde{v}'')} \exp(i\tilde{\mathbf{k}} \cdot f\mathbf{a}_{n''}) \delta_{f\mathbf{a}_{n''}, \mathbf{a}_{\tilde{n}}^{(L)}}, \\ N_{n''v''}^{mv, n'v'} & \equiv \frac{\sqrt{N_{nv}N_{n'v'}}}{n_F \sqrt{N_{n''v''}}}, \end{aligned} \quad (19)$$

а \tilde{n} и \tilde{v}' нумеруют координационные сферы и звезды векторов $\mathbf{a}_{\tilde{n}}^{(L)} \in T^{(L)}$. Сумма по $\mathbf{a}_{n''}$ в (19) содержит не все слагаемые, соответствующие звезде $f\mathbf{a}_{n''}$, а только те, которые являются векторами $\mathbf{a}_{\tilde{n}}^{(L)}$ более редкой решетки.

Поскольку $P_{nv}(\mathbf{k})$ и их произведения — полносимметричные функции, суммирование в (18) по набору (8) в ЗБ можно заменить суммированием по представителям звезд j этого набора в неприводимой части ЗБ (НЗБ). Обозначим через $N_j^{(\tilde{\mathbf{k}})}$ число точек (8) в j -й звезде и введем весовые множители $w_j^{(\tilde{\mathbf{k}})} = N_j^{(\tilde{\mathbf{k}})}/L$. Тогда соотношение (18) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} & \sum_{j=1}^{N^{(\tilde{\mathbf{k}})}} w_j^{(\tilde{\mathbf{k}})} P_{nv}(\mathbf{k}_j^{(\tilde{\mathbf{k}})}) P_{n'v'}(\mathbf{k}_j^{(\tilde{\mathbf{k}})})^* \\ & = \begin{cases} \sum_{\tilde{n}\tilde{v}'', R_{n''} = \min|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}|}^{\max|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}|} N_{n''v''}^{mv, n'v'} P_{n''v''}(\tilde{\mathbf{k}}) \delta_{n''\tilde{n}} \delta_{v''\tilde{v}'}, \\ \sum_{\tilde{n}\tilde{v}'', R_{n''} = \min|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}|}^{\max|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}|} N_{n''v''}^{mv, n'v'} \bar{P}_{n''v''}(\tilde{\mathbf{k}}) \delta_{n''\tilde{n}} \delta_{v''\tilde{v}'}, \end{cases} \end{aligned} \quad (20)$$

где $N^{(\tilde{\mathbf{k}})}$ — число точек набора (8) в НЗБ.

Пусть функция $\varphi(\mathbf{k})$ представлена отрезком ряда Фурье (12)

$$\varphi(\mathbf{k}) = \sum_{n=0}^{M-1} \sum_{\nu} C_{n\nu} P_{n\nu}(\mathbf{k}). \quad (21)$$

Число членов в этой сумме (M) называют точностью аппроксимации функции $\varphi(\mathbf{k})$ и различных интегралов с ее участием.

Из (20) видно, что сумма, стоящая слева, отлична от нуля только на неприводимых звездах векторов $f\mathbf{a}_n$, содержащих векторы $\mathbf{a}_n^{(L)}$ более редкой решетки, т.е. она равна нулю, например, для звезд на координационных сферах с радиусами R_s в диапазоне $0 < R_s < \min|\mathbf{a}_j^{(L)}| \neq 0 \equiv R_M$. Если выбрать $\tilde{\mathbf{k}}$ так, чтобы $P_{n'\nu''}(\tilde{\mathbf{k}}) = 0$ (или $\bar{P}_{n'\nu''}(\tilde{\mathbf{k}}) = 0$ для несимметричного преобразования (1)) для первой (первых) координационной сферы более редкой решетки, то точность набора СТ можно увеличить до $M_{\text{eff}} > M$, которой соответствует радиус, координационной сферы $R_{M_{\text{eff}}}$. При этом количество точек набора в НЗБ может как уменьшиться, так и возрасти (см. далее). Таким образом, сумма слева в (20) отлична от нуля для звезд векторов $f\mathbf{a}_n$ на координационных сферах с радиусами в диапазоне

$$0 < R_s < R_{M_{\text{eff}}} \geq R_M. \quad (22)$$

Чтобы не выходить за пределы интервала (22), n и n' должны быть такими, что $R_s = R_n + R_{n'} < R_{M_{\text{eff}}}$, поскольку $\max|\mathbf{a}_n - f'\mathbf{a}_{n'}| \leq |\mathbf{a}_n| + |\mathbf{a}_{n'}| = R_n + R_{n'}$ ($f' \in F$).

Коэффициент $C_{n\nu}$ ($n < M$) разложения (21) может быть вычислен по значениям функций $\varphi(\mathbf{k})$ и $P_{n\nu}(\mathbf{k}_j^{(\tilde{\mathbf{k}})})$ в точках (8), если $R_M + R_n \leq R_{M_{\text{eff}}}$ ($f \in F$). Действительно,

$$\sum_j w_j^{(\tilde{\mathbf{k}})} \varphi(\mathbf{k}_j^{(\tilde{\mathbf{k}})}) \cdot P_{n\nu}(\mathbf{k}_j^{(\tilde{\mathbf{k}})})^* = \sum_{n'=0}^{M-1} \sum_{\nu'} C_{n'\nu'} \times \sum_j w_j^{(\tilde{\mathbf{k}})} P_{n'\nu'}(\mathbf{k}_j^{(\tilde{\mathbf{k}})}) \cdot P_{n\nu}(\mathbf{k}_j^{(\tilde{\mathbf{k}})})^* = C_{n\nu}. \quad (23)$$

Коэффициент $C_{n\nu}$ ($n < M$) вычисляется с помощью набора СТ (8) с точностью, определяемой соотношением $R_M \leq (R_{M_{\text{eff}}} - R_n)$ и зависящей от его номера n . В частности, наиболее точно ($M = M_{\text{eff}}$) определяется коэффициент C_0 ($n = 0, R_n = 0$), т.е. значение интеграла (14) от функции $\varphi(\mathbf{k})$ по ЗБ. Наименее точно определяются коэффициенты $C_{M-1,\nu}$, т.е. интегралы (13) для $n = M - 1$. Для них точность M находится из неравенства $R_{M-1} \leq R_{M_{\text{eff}}}/2$. Эффективностью набора СТ в ЗБ называют $E_{\text{eff}}^{(\tilde{\mathbf{k}})} = M_{\text{eff}}/N^{(\tilde{\mathbf{k}})}$.

При симметричном (сохраняющем точечную симметрию F) преобразовании получаемые наборы СТ (8) при $\tilde{\mathbf{k}} = 0$ состоят из целых звезд векторов. Как правило, сдвинутые наборы СТ (при $\tilde{\mathbf{k}} \neq 0$), а также наборы, получаемые при несимметричном преобразовании (8),

не обладают этим свойством. В любом случае соотношение (23) следует применять к полносимметричной функции $\varphi(\mathbf{k})$, т.е. после симметризации по точечной группе системы.

Среди несимметричных преобразований (1) наиболее полезны в кубических решетках такие, для которых в качестве $\mathbf{a}_j^{(L)}$ выбираются векторы из одной координационной сферы радиуса R_M векторов исходной решетки. Чтобы они образовывали первую координационную сферу новой решетки, сумма и разность любой пары таких векторов должны давать вектор, не меньший по длине выбранных векторов $\mathbf{a}_j^{(L)}$. Это приводит к требованию, чтобы углы $\alpha_{jj'}$ между этими векторами удовлетворяли условию $\pi/3 \leq \alpha_{jj'} \leq 2\pi/3$, что всегда может быть выполнено. Поэтому всегда можно построить такую последовательность наборов СТ, в которой точность наборов последовательно увеличивается на единицу. В этой последовательности присутствуют и наборы СТ, соответствующие симметричным преобразованиям (1).

В табл. 2 приведены матрицы \hat{L} преобразований (1) в прямой решетке и получаемые наборы СТ (8) с $\tilde{\mathbf{k}} = 0$. Для каждого из наборов указаны веса $w_j^{(0)}$ входящих в них векторов $\mathbf{k}_j^{(0)}$, точность набора M (для интеграла (14)) и число точек в нем. Точность набора можно также задать в виде радиуса R_M сферы соответствующих векторов трансляции (в единицах постоянной квадратной решетки a). При несимметричных расширениях ячейки в прямой решетке выбор различных векторов трансляции, принадлежащих одной сфере, может привести к наборам СТ различной точности. На рис. 2, *a* показаны векторы трансляции ЗБ, соответствующие приведенным на рис. 1 преобразованиям перехода к РЭЯ. Поясним теперь на примере квадратной решетки, что эффективность полученного методом РЭЯ–СЗБ набора СТ можно повысить, сдвигая одновременно все точки в ЗБ на вектор $\tilde{\mathbf{k}} \neq 0$ (рис. 2, *b*). Как следует из табл. 1, при преобразовании РЭЯ–СЗБ с матрицей $\hat{L} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ и выборе $\tilde{\mathbf{k}} = (1/4, 1/4)$ набор содержит одну точку в НЗБ (рис. 2, *b*) вместо двух, получаемых при $\tilde{\mathbf{k}} = 0$. Если, однако, учесть, что звезда вектора $\tilde{\mathbf{k}} = (1/4, 1/4)$ состоит из четырех векторов, то оказывается, что полученный сдвигом на вектор $\tilde{\mathbf{k}} = (1/4, 1/4)$ набор для $L = 2$ соответствует набору, полученному для $L = 4$ с матрицей $\hat{L} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ с последующим сдвигом на тот же вектор $\tilde{\mathbf{k}} = (1/4, 1/4)$. Следовательно, выбирая определенным образом вектор $\tilde{\mathbf{k}}$ в ЗБ, можно строить достаточно эффективные наборы СТ уже при малых расширениях ячейки в прямой решетке. В табл. 2 приведены полученные нами для квадратной решетки при $F = C_{4v}$ наборы СТ, соответствующие как $\tilde{\mathbf{k}} = 0$, так и различным сдвигам $\tilde{\mathbf{k}} \neq 0$. Из табл. 2 видно, что с точки зрения эффективности получаемого набора СТ преобразование РЭЯ–СЗБ с последующим сдвигом можно

Таблица 3. Параметры наборов СТ для кристаллов кристаллографического класса O_h (ГЦК-решетка)

n	До сдвига					После сдвига $\tilde{\mathbf{k}}$				
	L	M	N	M/N	R_M	$L_{\text{эф}}$	$M_{\text{эф}}$	$N_{\text{эф}}$	$M_{\text{эф}}/N_{\text{эф}}$	$R_{M_{\text{эф}}}$
	$\hat{L} = n \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad L = n^3, \quad \tilde{\mathbf{k}} = \frac{1}{2n} (1, 1, 1)$									
2	8	4	3	1.3	$\sqrt{2}$	32	8	2(6)	4.0(1.3)	2
3	27	9	4	2.2	$3\sqrt{2}/2$	108	17	6(10)	2.8(1.7)	4.5
4	64	15	8	1.9	$2\sqrt{2}$	256	30	10(19)	3.0(1.6)	4
5	125	24	10	2.4	$5\sqrt{2}/2$	500	47	19	2.5	12.5
6	216	34	16	2.1	$3\sqrt{2}$	864	67	28	2.4	18
7	343	46	20	2.3	$7\sqrt{2}/2$	1372	91	44	2.1	24.5
8	512	59	29	2.0	$4\sqrt{2}$	2048	118	60	2.0	32
9	729	75	35	2.1	$9\sqrt{2}/2$	2916	148	85	1.7	40.5
	$\hat{L} = n \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad L = 4n^3, \quad \tilde{\mathbf{k}} = \frac{1}{4n} (1, 1, 1)$									
1	4	2	2	1.0	1	32	8	2	4.0	2
2	32	8	6	1.3	2	256	30	10	3.0	4
3	108	17	10	1.7	3	864	67	28	2.4	18
4	256	30	19	1.6	4	2048	118	60	2.0	32
	$\hat{L} = n \begin{pmatrix} 3 & -1 & -1 \\ -1 & 3 & -1 \\ -1 & -1 & 3 \end{pmatrix}, \quad L = 16n^3, \quad \tilde{\mathbf{k}} = \frac{1}{4n} (1, 1, 1)$									
1	16	6	3	2.0	$\sqrt{3}$	32	8	2	4.0	2
2	128	23	11	2.1	$2\sqrt{3}$	256	30	10	3.0	4
3	432	51	22	2.3	$3\sqrt{3}$	864	67	28	2.4	18
4	1024	89	45	2.0	$4\sqrt{3}$	2048	118	60	2.0	32

Примечание. В скобках указаны $N_{\text{эф}}$ и $M_{\text{эф}}/N_{\text{эф}}$, которые соответствуют набору СТ с $L = L_{\text{эф}}$, содержащему $\Gamma(\mathbf{k} = 0)$.

рассматривать как соответствующее преобразованию с большим $L_{\text{эф}}$, что обеспечивает эффективно большую точность набора $M_{\text{эф}}$ и большее значение $E_{\text{эф}} = M_{\text{эф}}/N_{\text{эф}}$.

В табл. 3 приведены параметры различных наборов СТ для ГЦК-решетки (кристаллический класс O_h), полученные при симметричных расширениях в прямой решетке как с диагональной матрицей преобразования (сохранение ГЦК-решетки Браве), так и с недиагональными матрицами, соответствующими переходу к кубическим простой и объемно центрированной решеткам. Данные этой таблицы дополняют результаты, полученные в [2], указанием на конкретный вид преобразования РЭЯ–СЗБ, приводящего к получаемым наборам СТ.

Частным случаем рассматриваемого здесь метода РЭЯ–СЗБ построения СТ в ЗБ является метод Монкхорста–Пака [5], соответствующий преобразованию (1) с диагональной матрицей ($\hat{L}_{ji} = n_i \delta_{ji}$, $i, j = 1, 2, 3$) и сдвигом $\tilde{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}(n_1, n_2, n_3)$ для четных n_1, n_2, n_3 и без сдвига $\mathbf{k} = 0$ для нечетных. Как видно из

табл. 3, метод Монкхорста–Пака не позволяет получить для ГЦК-решетки Браве ($n_1 = n_2 = n_3 = n$) монотонный рост точности набора M с увеличением n . Действительно, для $n = 3, 4, 5, 6, 7$ наборы Монкхорста–Пака соответствуют точности $M(M_{\text{эф}}) = 9, 30, 24, 67, 46$. Метод РЭЯ–СЗБ приводит к наборам, точность $M_{\text{эф}}$ которых монотонно возрастает с ростом n .

Кратко остановимся на связи получаемых наборов СТ с моделью циклического кластера, широко применяемой для расчета дефектов в кристаллах [10–12]. В модели циклического кластера бесконечный кристалл заменяется областью конечного размера (совпадающей с РЭЯ в прямой решетке), для которой вводятся циклические граничные условия, т.е. все трансляции РЭЯ как целого предполагаются совпадающими с нулевой трансляцией. В [7] показано, что использование для построения приближенной одноэлектронной матрицы плотности бесконечного кристалла набора СТ, полученного методом РЭЯ–СЗБ, приводит к модели циклического кластера, соответствующего выбранной РЭЯ. При этом, очевидно, в полученном наборе СТ присутствует $\tilde{\mathbf{k}} = 0$, так как группа симметрии циклического кластера (рассматриваются лишь симметричные расширения) имеет тождественное представление, соответствующее центру ЗБ.

Рассмотренный выше сдвиг на вектор $\tilde{\mathbf{k}}$ при построении наборов СТ фактически соответствует рассмотрению циклического кластера большего размера, т.е. большей точности интерполяции по ЗБ при построении матрицы плотности. Заметим, что в модели циклического кластера целесообразно использовать лишь симметричные расширения при построении РЭЯ (только в этом случае сохраняется симметрия одноэлектронной матрицы плотности кристалла). При построении наборов СТ исходной является модель бесконечного кристалла, а несимметричное расширение лишь обеспечивает правильные веса в наборе СТ и точность набора. Как уже отмечалось, при использовании полученного несимметричным расширением набора СТ для построения матрицы плотности необходимо суммировать по звездам векторов из НЗБ, которые вошли в полученный набор СТ. В следующем разделе рассмотрим задачу интегрирования по примитивной ячейке прямой решетки полносимметричной функции, заданной в прямой решетке.

3. Расширенная элементарная ячейка в обратной решетке и специальные точки ячейки Вигнера–Зейтца

Метод РЭЯ для построения наборов СТ в ячейке ВЗ аналогичен методу РЭЯ для построения СТ в ЗБ (см. раздел 2). В настоящем разделе остановимся лишь на тех моментах, в которых они различаются.

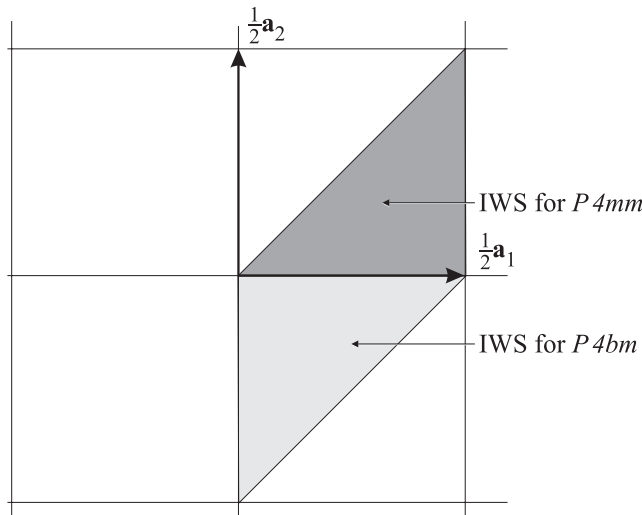


Рис. 3. Неприводимые части ячейки Вигнера–Зейтца для слоевых групп $P4mm$ и $P4bm$.

Пусть функция $U(\mathbf{r})$ является полносимметричной относительно пространственной группы кристалла $F^{(s)}$

$$U(\mathbf{r} + \mathbf{a}_n) = U(\mathbf{r}) = U(f_{\mathbf{t}_f^{(s)}}^{-1} \mathbf{r}), \quad (24)$$

где $f_{\mathbf{t}_f^{(s)}} \equiv (f | \mathbf{t}_f^{(s)} + \mathbf{a}_n) \in F^{(s)}$ — операции группы симметрии кристалла. В (24) $\mathbf{t}_f^{(s)}$ — несобственные трансляции, сопровождающие ортогональные операции f точечной группы кристалла F (для симморфных пространственных групп все несобственные трансляции можно считать нулевыми за счет определенного выбора начала координат). В отличие от полносимметричных функций $\varphi(\mathbf{k})$ в обратной решетке функции $U(\mathbf{r})$, удовлетворяющие (24), обладают разной симметрией для пространственных групп одного кристаллического класса и одной сингонии из-за различия наборов несобственных трансляций $\mathbf{t}_f^{(s)}$, сопровождающих операции $f \in F$.

По аналогии с неприводимой частью ЗБ в обратной решетке можно ввести неприводимую часть ячейки ВЗ в прямой решетке (НВЗ — IWS), включая в нее по одному представителю от каждой звезды $f_{i0}^{(s)} \mathbf{r}$ ($f \in F$). При этом оказывается, что НВЗ для разных групп одного кристаллического класса и одной сингонии различаются (НЗБ для таких групп совпадают). В качестве примера рассмотрим две слоевые группы с квадратной решеткой $P4mm$ и $P4bm$, относящиеся к одному кристаллическому классу C_{4v} . Группа $P4mm$ — симморфная, а в группе $P4bm$ все отражения в плоскостях сопровождаются несобственной трансляцией $(1/2, 1/2)$ на вектор несобственной трансляции $\mathbf{t}_\sigma = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$. На рис. 3 показана НВЗ для этих групп.

Указанное различие следует учитывать при вычислении интегралов по ячейке ВЗ прямой решетки (коэффициентов Фурье) в методах расчета электронной структуры кристаллов на базе плоских волн. В этом случае

используются плоские волны $\exp(i\mathbf{b}_m \cdot \mathbf{r})$, симметризованные по пространственной группе $F^{(s)}$ (подобно (10))

$$\begin{aligned} Q_{m\mu}^{(s)}(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{N_{m\mu}}}{n_F} \sum_{f \in F} \exp(i\mathbf{b}_m \cdot (f | \mathbf{t}_f^{(s)})^{-1} \mathbf{r}) \\ &= \sum_{f \in F} \exp(if\mathbf{b}_m \cdot \mathbf{r}) \cdot \exp(-if\mathbf{b}_m \cdot \mathbf{t}_f^{(s)}). \end{aligned} \quad (25)$$

Симметризованная волна $Q_{m\mu}^{(s)}(\mathbf{r})$ соответствует μ -й звезде на m -й координационной сфере радиуса K_m в обратной решетке. $N_{m\mu}$ — число лучей в звезде $m\mu$.

Сравнивая симметризованные комбинации плоских волн (10) и (25) в пространствах обратной и прямой решеток, отметим, что (в отличие от первых) последние получаются различными для разных пространственных групп одного кристаллического класса, что обусловлено наличием в (25) множителя $\exp(-if\mathbf{b}_m \cdot \mathbf{t}_f^{(s)})$. В табл. 4 приведены симметризованные комбинации плоских волн $Q_{m\mu}^{(s)}(\mathbf{r})$ для двух слоевых групп $P4mm$ и $P4bm$, относящихся к одному кристаллическому классу.

При приближенном вычислении интегралов по ячейке ВЗ используется разложение в ряд по $Q_{m\mu}^{(s)}(\mathbf{r})$ (подобно (12))

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{m\mu} C_{m\mu}^{(s)} Q_{m\mu}^{(s)}(\mathbf{r}) \quad (26)$$

с последующей заменой его отрезком ряда из конечного числа слагаемых (ср. с (21)).

Аналогично (8) набор СТ в ячейке ВЗ состоит из точек

$$\mathbf{r}_t^{(\tilde{r})} = \tilde{\mathbf{r}} + \sum_j q_{tj} \mathbf{a}_j^{(s)}, \quad t = 1, 2, \dots, L, \quad (27)$$

где $\mathbf{a}_j^{(s)}$ — векторы, определяющие суженную ячейку ВЗ (ср. с (8)). Числа q_{tj} выбираются таким образом, чтобы точки $\mathbf{r}_t^{(\tilde{r})}$ не выходили за пределы ячейки ВЗ, а из эквивалентных точек на поверхности ячейки ВЗ (отличающихся друг от друга на векторы прямой решетки \mathbf{a}_m) учитывалась только одна.

По аналогии с наборами СТ в ЗБ точность $M^{(L_{\text{эф}})}$ наборов СТ с $\tilde{\mathbf{r}} = 0$ в ячейке ВЗ в прямой решетке определяется радиусом $K_{M_{\text{эф}}} \geq \min |\mathbf{b}_j^{(L)}| > 0$, приведенным в табл. 4 для первых 14 сфер квадратной решетки. Как и в теории СТ в ЗБ, при интегрировании по ячейке ВЗ можно ограничиться точками в ее неприводимой части и характеризовать эффективность набора СТ числом $E_{\text{эф}}^{(\tilde{r})} = M_{\text{эф}}/N^{(\tilde{r})}$ — отношением номера сферы радиуса $K_{M_{\text{эф}}}$ в обратной решетке к числу $N^{(\tilde{r})}$ точек в НВЗ.

Мы не приводим конкретного вида наборов СТ в ячейке ВЗ, поскольку его легко получить из вида СТ в ЗБ. При этом координаты СТ выражаются в векторах основных трансляций прямой решетки. При выборе набора СТ следует учитывать, что для центрированных

Таблица 4. Симметризованные плоские волны $Q_{m\mu}^{(s)}(\mathbf{r})$ в квадратной решетке для слоевых групп $P4mm$ и $P4bm$. Представители звезд волновых векторов \mathbf{K}_s и их длины d_s даны в единицах $2\pi/a$, а координаты x и y — в единицах a (a — постоянная решетки)

m	\mathbf{K}_s	d_s	$P4mm (C_{4v}^1)$	$P4bm (C_{4v}^2)$
0	(0, 0)	0	1	1
1	(1, 0)	1	$\cos(2\pi x) + \cos(2\pi y)$	0
2	(1, 1)	$\sqrt{2}$	$2 \cos(2\pi x) \cos(2\pi y)$	$2 \cos(2\pi x) \cos(2\pi y)$
3	(2, 0)	2	$\cos(4\pi x) + \cos(4\pi y)$	$(\cos(4\pi x) + \cos(4\pi y))$
4	(2, 1)	$\sqrt{5}$	$\sqrt{2} [\cos(2\pi x) \cos(4\pi y) + \cos(4\pi x) \cos(2\pi y)]$	$\sqrt{2} [\sin(2\pi x) \sin(4\pi y) - \sin(4\pi x) \sin(2\pi y)]$
5	(2, 2)	$2\sqrt{2}$	$2 \cos(4\pi x) \cos(4\pi y)$	$2 \cos(4\pi x) \cos(4\pi y)$
6	(3, 0)	3	$\cos(6\pi x) + \cos(6\pi y)$	0
7	(3, 1)	$\sqrt{10}$	$\sqrt{2} [\cos(6\pi x) \cos(2\pi y) + \cos(2\pi x) \cos(6\pi y)]$	$\sqrt{2} [\cos(6\pi x) \cos(2\pi y) + \cos(2\pi x) \cos(6\pi y)]$
8	(3, 2)	$\sqrt{13}$	$\sqrt{2} [\cos(4\pi x) \cos(6\pi y) + \cos(6\pi x) \cos(4\pi y)]$	$\sqrt{2} [\sin(4\pi x) \sin(6\pi y) - \sin(6\pi x) \sin(4\pi y)]$
9	(4, 0)	4	$\cos(8\pi x) + \cos(8\pi y)$	$[\cos(8\pi x) + \cos(8\pi y)]$
10	(4, 1)	$\sqrt{17}$	$\sqrt{2} [\cos(2\pi x) \cos(8\pi y) + \cos(8\pi x) \cos(2\pi y)]$	$\sqrt{2} [\sin(2\pi x) \sin(8\pi y) - \sin(8\pi x) \sin(2\pi y)]$
11	(3, 3)	$3\sqrt{2}$	$2 \cos(6\pi x) \cos(6\pi y)$	$2 \cos(6\pi x) \cos(6\pi y)$
12	(4, 2)	$\sqrt{20}$	$\sqrt{2} [\cos(8\pi x) \cos(4\pi y) + \cos(4\pi x) \cos(8\pi y)]$	$\sqrt{2} [\cos(8\pi x) \cos(4\pi y) + \cos(4\pi x) \cos(8\pi y)]$
13	(5, 0)	5	$\cos(10\pi x) + \cos(10\pi y)$	0
14	(4, 3)	5	$\sqrt{2} [(\cos(6\pi x) \cos(8\pi y) + \cos(8\pi x) \cos(6\pi y))]$	$\sqrt{2} [\sin(6\pi x) \sin(8\pi y) - \sin(8\pi x) \sin(6\pi y)]$

решеток тип обратной решетки отличается от типа прямой. Например, результаты построения СТ, приведенные в табл. 3 и соответствующие прямой ГЦК-решетке, можно использовать при интегрировании по ячейке ВЗ в ОЦК-решетке.

4. Заключение

С нашей точки зрения, полученные в настоящей работе данные для оптимальных наборов СТ при вычислении коэффициентов Фурье для периодических функций в прямой и обратной решетках важны для оценки точности в расчетах электронной структуры кристаллов. При использовании базиса плоских волн точность результатов зависит от количества плоских волн, включенных в базис, и связанного с этим качества набора СТ в ячейке ВЗ при численном определении коэффициентов Фурье в разложении плотности по симметризованным плоским волнам $Q_{m\mu}^{(s)}(\mathbf{r})$. Качество использованного базиса характеризуют так называемой энергией обрезания — кинетической энергией $K_{\max}^2/2$, соответствующей плоской волне с максимальным вектором обратной решетки K_{\max} , включенным в базис плоских волн. Качество набора СТ характеризуется точностью $M_{\text{эф}}$ и определяется радиусом $K_{M_{\text{эф}}}$. Эти характеристики базиса и набора СТ часто рассматривают независимо и в каждом конкретном случае добиваются сходимости результатов как с ростом энергии обрезания (последняя зависит также от псевдопотенциалов конкретных атомов кристалла), так и с ростом точности набора СТ в ячейке ВЗ. Однако, как видно из раздела 2, при выбранном базисе (при фиксированном K_{\max}) набор СТ следует выбирать таким образом, чтобы его качество $M_{\text{эф}}$ соответствовало качеству базиса.

При использовании базиса локализованных функций атомного типа все необходимые интегралы от базисных функций вычисляются аналитически (т.е. не проводится численного интегрирования по ячейке ВЗ), но результаты расчета зависят от качества этого базиса. При этом точность суммирования по ЗБ должна быть согласована с размерами циклической системы, для которой реально вычисляются суммы по прямой решетке интегралов, содержащих базисные функции [7].

Авторы благодарят И.И. Тупицына за предоставление компьютерной программы построения СТ методом РЭЯ—СЗБ.

Список литературы

- [1] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [2] Juana Moreno, Jose M. Soler. Phys. Rev. B **45**, 13 891 (1992).
- [3] C. Pisani, E. Apra, M. Causa, R. Orlando. Int. J. Quant. Chem. **38**, 395 (1990).
- [4] D.J. Chadi, M.L. Cohen. Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [5] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [6] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. Phys. Stat. Sol. (b) **119**, 9 (1983).
- [7] Р.А. Эварестов, И.И. Тупицын. ФТТ **44**, 1582 (2002).
- [8] R.A. Evarestov, A.V. Leko, V.P. Smirnov. Phys. Stat. Sol. (b) **128**, 275 (1985).
- [9] I.J. Robertson, M.C. Payne. J. Phys.: Cond. Matter **2**, 9837 (1990).
- [10] P. Deak. Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 9 (2000).
- [11] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug. J. Comput. Chem. **22**, 861 (2001).
- [12] R.A. Evarestov, S. Piskunov, E.A. Kotomin, G. Borstel. Phys. Rev. B **67**, 064 101 (2003).