

УДК 539.29

## К РАСЧЕТАМ УПРУГИХ МОДУЛЕЙ И ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

*Н. Е. Зейн*

Предложен алгоритм для вычисления упругих модулей и фоновых спектров кристаллов вне рамок теории возмущений по псевдопотенциалу с учетом эффектов обмена и корреляции в неоднородной электронной жидкости методом функционала плотности.

В настоящее время активно развивается метод вычисления энергии связи, а тем самым и равновесных свойств кристаллов методом функционала плотности (ФП). Этот метод применяется в тех случаях, когда потенциал (псевдопотенциал) взаимодействия электрона с ионом немал и его влияние нельзя учесть по теории возмущений. Большая величина взаимодействия приводит к существенной неоднородности в распределении валентных электронов в пространстве, и учет эффектов обмена и корреляции в этой неоднородной электронной жидкости производится методом ФП [1, 2]. При этом энергия основного состояния может быть в принципе вычислена точно и сравнительно просто, энергии же электронных возбуждений вычисляются неправильно, что и является своеобразной платой за простоту метода [3, 4]. Таким образом, были вычислены энергии образования и равновесные объемы большого числа полупроводников [5] и ряда переходных металлов [1, 6, 7] в отличном согласии с экспериментом. Для самого ФП в этих расчетах использовалось локальное приближение [4]. В рамках данного метода в этих веществах были вычислены также модули сжатия и частоты фоновых возбуждений для нескольких волновых векторов из зоны Бриллюэна [8] также в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Расчет и модуля сжатия, и частот фононов проводился в этих работах так называемым методом замороженных фононов [5, 8], т. е. ионы смещались от их равновесных положений в кристалле на вектор  $u_{\mathbf{R}}^{\alpha} = u_{\mathbf{q}_0}^{\alpha} \cos \mathbf{q}_0 \mathbf{R}$ . Далее для нескольких  $u_{\mathbf{q}_0}^{\alpha}$  вычислялась энергия искаженного кристалла и ее численным дифференцированием получалась динамическая матрица  $D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0)$  для данного  $\mathbf{q}_0$ . Недостатком этого подхода является то, что как следствие вычисления могут быть сделаны лишь для нескольких  $\mathbf{q}_0$ , когда искаженная решетка имеет малый период, так как в противном случае и объем вычислений становится слишком большим и без того высокие требования к точности вычислений еще более возрастают [8].

Другой основой для вычисления спектров фононов в кристаллах может служить выражение  $D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0)$  через обобщенную восприимчивость  $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}_0)$  кристалла [9]. Однако если взаимодействие электрона с ионом велико, то недиагональные элементы матрицы  $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}_0)$  немалы и ее вычисление становится практически невозможным, поэтому данным методом были произведены вычисления лишь в полуфеноменологических моделях [10].

В данной работе предложен вычислительный алгоритм для нахождения  $D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0)$  и упругих модулей кристалла в рамках метода ФП, позволяющий явно не вычислять всю  $\chi(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}_0)$  и тем самым резко сократить объем вычислений. Он не требует численного дифференцирования энергии искаженного кристалла и по-

зволяет вычислять как упругие модули, так и фононные частоты для произвольного  $q_0$ .

Как известно [11, 12], упругие модули кристалла могут быть получены или непосредственным дифференцированием энергии кристалла по однородным искажениям решетки  $u_{\alpha\beta}$  — так называемые статические модули, или выражены через скорости акустических фононов — так называемые динамические модули. Оба метода при последовательном вычислении, конечно, дают один и тот же результат, поэтому вначале будут получены выражения для статических модулей, далее — для динамической матрицы с произвольным  $q_0$ . Коротко обсуждается переход выражений для динамических модулей в их статические аналоги.

Обсуждается также возможность вычисления данным методом упругих модулей и фононов в переходных металлах.

## 1. Статические упругие модули кристалла

В методе ФП энергия кристалла имеет следующий вид [1]

$$E/N = E_m/N + bZ/\Omega + U_e(0, 0)Z + \Phi_{xc} - \Omega \sum_{g \neq 0} V_{xc}(g) \rho(g) - \frac{\Omega}{2} \sum_{g \neq 0} \frac{4\pi e^2}{g^2} \rho(g) \rho(-g) + \frac{1}{N} \sum_{\nu} \epsilon^{\nu} \Theta^{\nu}, \quad (1)$$

$\Theta^{\nu} = 1$ , если  $\epsilon^{\nu} < \epsilon_F$ , и  $\Theta^{\nu} = 0$ , если  $\epsilon^{\nu} > \epsilon_F$ ,  $\epsilon_F$  — энергия Ферми, определяемая из условия  $Z = \frac{1}{N} \sum_{\nu} \Theta^{\nu}$ ;  $\epsilon^{\nu}$  — собственное значение с волновым вектором  $q$  и спином  $\sigma$  в зоне  $\nu' (\nu = \{q, \sigma, \nu'\})$  уравнения Шредингера  $\hat{H}_q \varphi^{\nu} = \epsilon^{\nu} \varphi^{\nu}$  с собственным вектором  $\varphi^{\nu}(g)$ , нормированным так, что  $\sum_g |\varphi^{\nu}|^2 = 1$ , а матрица  $\hat{H}_q$  в  $k$ -представлении имеет вид  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

$$\left. \begin{aligned} H_{gg'} &= T_{gg'}(q) + V_{gg'}(q) - V_{00}(0) \delta_{gg'}^{-1}; & T_{gg'}(q) &= \delta_{gg'} \frac{(q+g)^2}{2}; \\ V_{gg'}(q) &= U_e(q+g, q+g') + V_e(g-g') + V_{xc}(g-g') + \frac{4\pi e^2 \rho(g-g')}{(g-g')^2}; \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$U_e(q+g, q+g')$  — нелокальная часть псевдопотенциала,  $V_e(g)$  — локальный псевдопотенциал в  $k$ -представлении. Обменно-корреляционная часть потенциала определяется как

$$\left. \begin{aligned} V_{xc}(g) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r V_{xc}(r) e^{-ig \cdot r}; & V_{xc}(r) &= \delta \Phi_{xc} / \delta \rho(r); \\ \rho(r) &= \frac{1}{N\Omega} \sum_{\nu} \Theta^{\nu} \varphi^{\nu*}(r) \varphi^{\nu}(r); & \varphi^{\nu}(r) &= \sum_g \varphi^{\nu}(g) e^{ig \cdot r}; & \rho(g) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \rho(r) e^{-ig \cdot r}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$\Phi_{xc}$  — обменно-корреляционный функционал, для которого берется некое приближение. В локальном приближении  $\Phi_{xc} = \int_{\Omega} d^3r (\epsilon_{xc}(\rho(r)) \rho(r))$ , где  $\epsilon_{xc}(\rho)$  — обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа, которая была численно вычислена для нескольких  $\rho$  в [13] и аппроксимирована на весь интервал  $\rho$  в [14]. В этом приближении  $V_{xc}(r) = \mu_{xc}(\rho(r)) = \frac{\partial (\epsilon(\rho) \rho)}{\partial \rho}$ .  $bZ/\Omega$  — некулоновская часть псевдопотенциала с  $g=0$  [12]:  $bZ/\Omega = \lim_{q \rightarrow 0} (V_e(q) + 4\pi Ze^2/q^2)$ .

Если самосогласование включает и остовные, и валентные электроны, т. е. используется не псевдопотенциал, а полный потенциал иона, то  $U_e \equiv 0$ ,  $b=0$ ,  $U_e(r) = -Ze^2/r$ . Строго говоря, схема ФП может быть применена лишь к локальным (псевдо)потенциалам, однако имеющийся опыт [1, 5, 6, 7, 8] указывает на то, что с практической точки зрения схема может быть применена и к потенциалам с нелокальными добавками, сосредоточенными в области остова. Подробнее этот вопрос обсуждается в Заключение. Наконец,  $E_m$  есть энергия взаимодей-

ствия точечных ионов с зарядом  $Z$  на однородном фоне компенсирующего заряда и при расчетах с псевдопотенциалом, который действует лишь на валентные электроны ( $Z$  как раз есть число этих валентных электронов).

Система соотношений (2), (3) обычно решается итерационным методом, в результате чего получаются самосогласованные значения  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\varepsilon_F$  и с их помощью вычисляется энергия  $E$  из (1). В дальнейшем для упрощения обозначений везде будет подразумеваться случай кубической решетки с одним атомом в ячейке и локальное приближение для  $\Phi_{xc}$ , хотя, конечно, все указанные ниже соотношения выполняются и для произвольного  $\Phi_{xc}$  с очевидными заменами  $\mu_{xc}(\mathbf{r}) \rightarrow V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta\Phi/\delta\rho(\mathbf{r})$  и  $\gamma(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \rightarrow I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta^2\Phi/\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')$ .

Для получения упругих модулей  $C_{\alpha\beta\gamma\delta} = \partial^2 E/\partial u_{\alpha\beta}\partial u_{\gamma\delta}$  возьмем решетку с  $R'_\alpha = R_\beta(\delta_{\alpha\beta} + u_{\alpha\beta})$  и тем самым обратными векторами  $\mathbf{g}'$ :  $(\mathbf{g}' \cdot \mathbf{R}') = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{R})$  и неявно продифференцируем ее энергию (1) по  $u_{\alpha\beta}$ . Вообще говоря, при этом возникают и первые, и вторые производные  $\partial\varepsilon^y/\partial u_{\alpha\beta}$ ,  $\partial^2\varepsilon^y/\partial u_{\alpha\beta}\partial u_{\gamma\delta}$ ,  $\partial\varphi^y/\partial u_{\alpha\beta}$ ,  $\partial^2\varphi^y/\partial u_{\alpha\beta}\partial u_{\gamma\delta}$ , но вторые производные в основном исчезают из-за самосогласованности потенциала в методе ФП, т. е. уравнения

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \delta\Phi_{xc}/\delta\rho(\mathbf{r}); \quad (4)$$

тем самым  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  выражаются лишь через первые производные  $\partial\varphi^y/\partial u_{\alpha\beta}$ , которые легко вычисляются самосогласованным образом параллельно с вычислением и согласованием  $\varphi^y$ . Для первой производной  $\partial E/\partial u_{\alpha\beta} = -p\Omega\delta^{\alpha\beta}$  эта компенсация членов позволяет вычислять  $p$ , зная лишь  $\varphi^y$  и  $\partial V_e/\partial u_{\alpha\beta}$ , что и составляет содержание теоремы Хеллмана—Фейнмана и как следствие ведет к теореме вириала [15, 16]. Итак, для  $\partial E/\partial u_{\alpha\beta}$  получаем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial u_{\alpha\beta}} &= \frac{\partial E_m}{\partial u_{\alpha\beta}} - \frac{bZ}{\Omega} \delta^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} 4\pi e^2 n^2(\mathbf{g}) \frac{\partial}{\partial u_{\alpha\beta}} \left( \frac{1}{\Omega \mathbf{g}^2} \right) + Z \frac{\partial U_e(0,0)}{\partial u_{\alpha\beta}} + \\ &+ \delta^{\alpha\beta} \int_{\Omega} d^3r (\varepsilon_{xc} - \mu) \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}, \mathbf{g}\mathbf{g}'} \varphi^y(\mathbf{g}) \frac{\partial H_{eg\mathbf{g}'}}{\partial u_{\alpha\beta}} \varphi^y(\mathbf{g}') \Theta^y; \quad n(\mathbf{g}) = \Omega \rho(\mathbf{g}) = n_{\mathbf{g}}, \\ H_{eg\mathbf{g}'} &= T_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} + V_e(\mathbf{g}-\mathbf{g}') + U_e(\mathbf{q}+\mathbf{g}, \mathbf{q}+\mathbf{g}') - (V_e(0) + U_e(0,0)) \delta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

При дифференцировании (1) возникают также члены  $\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}} \varepsilon^y \left( \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial u_{\alpha\beta}} - \frac{\partial \varepsilon^y}{\partial u_{\alpha\beta}} \right) \delta^y$ , которые обращаются в нуль в силу определения  $\partial \varepsilon_F / \partial u_{\alpha\beta}$ ,

$$0 = \frac{\partial Z}{\partial u_{\alpha\beta}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}} \left( \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial u_{\alpha\beta}} - \frac{\partial \varepsilon^y}{\partial u_{\alpha\beta}} \right) \cdot \delta^y; \quad \delta^y \equiv \delta(\varepsilon_F - \varepsilon^y). \quad (6)$$

Аналогично для второй производной получаем, используя тождества, возникающие при дифференцировании (4) по  $u_{\alpha\beta}$

$$\begin{aligned} C_{\alpha\beta\gamma\delta} &= \frac{\partial^2 E_m}{\partial u_{\alpha\beta}\partial u_{\gamma\delta}} + \frac{bZ}{\Omega} (\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}} \Theta^y \left( \varphi^y \frac{\partial^2 H_e}{\partial u_{\alpha\beta}\partial u_{\gamma\delta}} \varphi^y \right) + \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}} \Theta^y \left( \varphi^y \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial u_{\alpha\beta}} \frac{\partial \varphi^y}{\partial u_{\gamma\delta}} \right) + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}} \Theta^y \left( \varphi^y \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial u_{\gamma\delta}} \frac{\partial \varphi^y}{\partial u_{\alpha\beta}} \right) + \\ &+ \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{y}} \left( \varphi^y \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial u_{\alpha\beta}} \varphi^y \right) \left( \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial u_{\gamma\delta}} - \frac{\partial \varepsilon^y}{\partial u_{\gamma\delta}} \right) \delta^y + \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{y}} \left( \varphi^y \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial u_{\gamma\delta}} \varphi^y \right) \left( \frac{\partial \varepsilon_F}{\partial u_{\alpha\beta}} - \frac{\partial \varepsilon^y}{\partial u_{\alpha\beta}} \right) \delta^y + e_{\alpha\beta\gamma\delta}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $(\varphi^y \hat{A} \varphi^y)$  означает  $\sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \varphi^{y*}(\mathbf{g}) A_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} \varphi^y(\mathbf{g}')$ ,  $\frac{\partial \varepsilon_F}{\partial u_{\alpha\beta}}$  самосогласованно определяется из (6),  $\partial \varepsilon^y / \partial u_{\alpha\beta} \equiv \left( \varphi^y \frac{\partial H}{\partial u_{\alpha\beta}} \varphi^y \right) = \left( \varphi^y \left( \frac{\partial \hat{H}_e}{\partial u_{\alpha\beta}} + \frac{\partial \hat{V}_e}{\partial u_{\alpha\beta}} \right) \varphi^y \right)$  и, наконец,  $e_{\alpha\beta\gamma\delta}$  есть

$$e_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\partial^2 \Omega}{\partial u_{\alpha\beta} \partial u_{\gamma\delta}} \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r (\varepsilon - \mu) \rho - \frac{1}{2} \delta^{\alpha\beta} \int_{\Omega} \frac{\partial \mu(\mathbf{r})}{\partial u_{\gamma\delta}} \rho(\mathbf{r}) d^3r - \frac{1}{2} \delta^{\gamma\delta} \int_{\Omega} \frac{\partial \mu(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha\beta}} \rho(\mathbf{r}) d^3r + \\ + \frac{4\pi\varepsilon^2}{2} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \left( n_{\mathbf{g}}^2 \frac{\partial^2}{\partial u_{\alpha\beta} \partial u_{\gamma\delta}} \left( \frac{1}{\Omega g^2} \right) + n_{\mathbf{g}} \frac{\partial n_{\mathbf{g}}}{\partial u_{\alpha\beta}} \frac{\partial}{\partial u_{\gamma\delta}} \left( \frac{1}{\Omega g^2} \right) + n_{\mathbf{g}} \frac{\partial n_{\mathbf{g}}}{\partial u_{\gamma\delta}} \frac{\partial}{\partial u_{\alpha\beta}} \left( \frac{1}{\Omega g^2} \right) \right). \quad (8)$$

В свою очередь

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial V_i(\mathbf{g})}{\partial u_{\alpha\beta}} &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \gamma(\mathbf{r}) \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha\beta}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} + 4\pi e^2 \frac{\partial}{\partial u_{\alpha\beta}} \frac{\rho(\mathbf{g})}{g^2}; \quad \gamma(\mathbf{r}) = \gamma(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\partial \mu(\rho)}{\partial \rho}; \\ \frac{\partial (\rho(\mathbf{r}) \Omega)}{\partial u_{\alpha\beta}} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}} \left[ \Theta^{\mathbf{y}} \left( \varphi^{*\mathbf{y}}(\mathbf{r}) \frac{\partial \varphi^{\mathbf{y}}(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha\beta}} + \frac{\partial \varphi^{*\mathbf{y}}(\mathbf{r})}{\partial u_{\alpha\beta}} \varphi^{\mathbf{y}}(\mathbf{r}) + \right) \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\partial \varepsilon_{\mathbf{F}}}{\partial u_{\alpha\beta}} - \frac{\partial \varepsilon^{\mathbf{y}}}{\partial u_{\alpha\beta}} \right) \varphi^{*\mathbf{y}}(\mathbf{r}) \varphi^{\mathbf{y}}(\mathbf{r}) \delta^{\mathbf{y}} \right], \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

и

$$(\hat{H}_{\mathbf{q}} - \varepsilon^{\mathbf{y}}) \frac{\partial \varphi^{\mathbf{y}}}{\partial u_{\alpha\beta}} = - \left( \frac{\partial \hat{H}_{\mathbf{q}}}{\partial u_{\alpha\beta}} - \frac{\partial \varepsilon^{\mathbf{y}}}{\partial u_{\alpha\beta}} \right) \varphi^{\mathbf{y}}, \quad (10a)$$

$$\sum_{\mathbf{g}} \varphi^{\mathbf{y}}(\mathbf{g}) \frac{\partial \varphi^{\mathbf{y}}(\mathbf{g})}{\partial u_{\alpha\beta}} = 0. \quad (10б)$$

Тем самым аналогично (1)–(3) ответы для  $C_{\alpha\beta\gamma\delta}$  из (7), (8) получаются после самосогласованного решения системы уравнений (6), (9), (10). Определитель системы (10a) равен нулю, но дополнительное условие (10б) регуляризует решение, и на практике решение системы (10) вполне устойчиво и происходит одновременно с нахождением  $\varepsilon^{\mathbf{y}}$ , не занимая заметного времени. Вообще самосогласование систем (2), (3) и (6), (9), (10) удобно вести параллельно.

## 2. Вычисление динамической матрицы методом ФП

Вновь для простоты рассмотрим случай кубического кристалла с одним атомом в элементарной ячейке, что удобно тем, что все вычисляемые величины будут действительными. С принципиальной же точки зрения общий случай не отличается от данного. Пусть каждый атом смещается от своего положения равновесия на  $u_{\mathbf{R}}^{\alpha} = \frac{1}{2} u_0^{\alpha} (e^{i\mathbf{q}_0 \mathbf{R}} + e^{-i\mathbf{q}_0 \mathbf{R}})$ . Это приводит к возмущающему гамильтониану  $\Delta U_{\varepsilon}^{\alpha} = \sum_{\mathbf{R}} (U_{\varepsilon}(r^{\alpha} - R^{\alpha} - u_{\mathbf{R}}^{\alpha}) - U_{\varepsilon}(r^{\alpha} - R^{\alpha}))$ . Из-за этого возмущения меняются собственные значения  $\varepsilon^{\mathbf{y}}$  и собственные функции  $\varphi^{\mathbf{y}}$ , что в свою очередь приводит к изменению плотности  $\delta n^{\alpha}$ . В первом порядке по  $u_0^{\alpha}$

$$\left. \begin{aligned} \varphi^{y\alpha}(\mathbf{r}) &= \varphi^{\mathbf{y}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} i u_0^{\alpha} (\psi_{\mathbf{q}_0}^{y\alpha}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}} + \psi_{-\mathbf{q}_0}^{y\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}}), \\ \delta n^{\alpha} &= i u_0^{\alpha} [n_{\mathbf{q}_0}^{\alpha}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}} + n_{-\mathbf{q}_0}^{\alpha}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}}]; \quad n_{\mathbf{q}_0}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{y}} \Theta^{\mathbf{y}} (-\psi_{-\mathbf{q}_0}^{y\alpha} \varphi^{\mathbf{y}} + \varphi^{\mathbf{y}} \psi_{\mathbf{q}_0}^{y\alpha}), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

где  $\psi_{\mathbf{q}_0}^{y\alpha}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{q}_0}^{y\alpha}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}_0 \mathbf{R}}$  и тем самым может быть разложена в ряд Фурье по  $\mathbf{g}$ . Изменение плотности в свою очередь вызывает изменение самосогласованного потенциала  $\delta V_i^{\alpha} = \delta V_i / \delta \rho(\mathbf{r}) \delta n^{\alpha} / \Omega$ , так что  $\psi_{\mathbf{q}_0}^{y\alpha}(\mathbf{r})$  определяется полным изменением потенциала  $\delta U^{\alpha} = \delta U_{\varepsilon}^{\alpha} + \delta V_i^{\alpha}$ . Тем самым вновь возникает самосогласованная система уравнений, и вновь условие (4) позволяет удерживать при вычислениях  $D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0)$  лишь первые члены в разложении  $\varphi^{\mathbf{y}}$  и  $\psi_{\mathbf{q}_0}^{y\alpha}$  по  $u_0^{\alpha}$ , т. е. представить их в виде (11). Действительно, изменение полной энергии в первом порядке по  $u_0^{\alpha}$

$$\delta E_1 = \delta E_{1m} + \sum_{\mathbf{y}} \Theta^{\mathbf{y}} \left( \varphi^{\mathbf{y}} \frac{\partial U_{\varepsilon}}{\partial u_0^{\alpha}} \varphi^{\mathbf{y}} \right),$$

где члены с  $\delta V_i$  исчезли из-за условия (4) и  $\partial \varepsilon^\nu / \partial u_0^\alpha = \left( \varphi^\nu \frac{\partial U_e \varphi^\nu}{\partial u_0^\alpha} \right) + \left( \varphi^\nu \frac{\partial \hat{V}_i \varphi^\nu}{\partial u_0^\alpha} \right)$ . Так как  $\Omega$  и  $\mathbf{g}$  теперь не меняются, а меняется лишь плотность, то членов, аналогичных  $(\partial / \partial u_{\alpha\beta}) (1 / \Omega g^2)$ , в отличие от случая статических модулей вообще не возникает.  $\delta E_1 \sim \delta U_e$ , и поэтому при дальнейшем варьировании нужна лишь первая производная от  $n(\mathbf{r})$  по  $u_0^\alpha$ . Изменение  $\delta \varepsilon^\nu$ , как будет видно из дальнейшего, вообще происходит лишь во втором порядке по  $u_0^\alpha$ , и поэтому в данном случае члены с интегралом по поверхности Ферми также не появляются.

Вообще из вида  $\delta E_1$  следует, что

$$\partial^2 E / \partial u_0^\alpha \partial u_0^\beta = \frac{1}{N} \sum_{\nu} \Theta^\nu \varphi^\nu \partial^2 U_e / \partial u_0^\alpha \partial u_0^\beta \varphi^\nu + (\partial U_e(\mathbf{r}) / \partial u_0^\alpha) \delta n(\mathbf{r}) / \delta V_e(\mathbf{r}') (\partial U_e / \partial u_0^\beta)(\mathbf{r}'),$$

т. е. возникают обычные формулы для динамической матрицы кристалла<sup>[9]</sup>, так как по определению  $\delta n(\mathbf{r}) / \delta V_e(\mathbf{r}') = \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [17]$ . В принципе, сравнивая полученные ниже выражения для  $\delta n^\alpha$  с  $\chi \Delta U_e^\alpha$ , можно было бы вычислить  $\chi(\mathbf{g}, \mathbf{g}')$  как реакцию системы на  $\Delta V(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}} \Delta \hat{V}(\mathbf{g})$ , однако гораздо удобнее с вычислительной точки зрения выписать систему уравнений непосредственно для  $\delta \varphi^\alpha$ . Другим важным отличием приведенных ниже формул является то, что вместо нахождения всех собственных значений системы как выше, так и ниже  $\varepsilon_F$  система линейных уравнений для  $\psi_{\mathbf{q}_0}^{\nu, \alpha}$  решается итерациями только для тех  $\nu$ , где  $\varepsilon_\nu < \varepsilon_F$ .

Итак, варьируя  $\delta E_1$  и подставляя  $\delta n^\alpha$  из (11), получим выражения для динамической матрицы  $\bar{D}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0)$

$$\left. \begin{aligned} \bar{D}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0) - \bar{D}_m^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0) &= \frac{1}{4N} \sum_{\nu} \Theta^\nu \left[ (\varphi^\nu \hat{\Gamma}_\alpha^\alpha(\mathbf{q}_0) \psi_{-\mathbf{q}_0}^{\nu, \beta}) - (\psi_{\mathbf{q}_0}^{\nu, \beta} \hat{\Gamma}_\alpha^\alpha(\mathbf{q}_0) \varphi^\nu) + \right. \\ &+ (\varphi^\nu \hat{\Gamma}_\alpha^\alpha(-\mathbf{q}_0) \psi_{\mathbf{q}_0}^{\nu, \beta}) - (\psi_{-\mathbf{q}_0}^{\nu, \beta} \hat{\Gamma}_\alpha^\alpha(-\mathbf{q}_0) \varphi^\nu) \left. \right] + \alpha \leftrightarrow \beta + \frac{1}{N} \sum_{\nu} \Theta^\nu \left( \varphi^\nu \frac{\partial^2 U_e}{\partial u_0^\alpha \partial u_0^\beta} \varphi^\nu \right) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$[\Gamma_\alpha^\alpha(\mathbf{q}_0)]_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = (q_0 + g - g')^\alpha U_e(q_0 + \mathbf{q} + \mathbf{g}, \mathbf{q} + \mathbf{g}'),$$

где  $\bar{D}_m^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0)$  — вклад от взаимодействия точечных ионов с зарядом  $Z$  и в случае локального псевдопотенциала  $[\Gamma_\alpha^\alpha(\mathbf{q}_0)]_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = (q_0 + g - g')^\alpha V_e(|\mathbf{q}_0 + \mathbf{g} + \mathbf{g}'|)$ . Так как при  $\mathbf{q}_0 = 0$  из-за правила сумм  $D^{\alpha\beta}(0) = 0$ , то удобно перейти от матрицы  $\bar{D}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0)$  к  $D^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0) = \bar{D}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_0) - \bar{D}^{\alpha\beta}(0) \delta^{\alpha\beta}$ <sup>[12]</sup>. При этом для локального псевдопотенциала последнее слагаемое в (12) вообще исчезает.

Для завершения вычислительной схемы определим самосогласованное изменение  $\psi_{\mathbf{q}_0}^{\nu, \alpha}$ . Так как  $\delta \varphi^\alpha \sim e^{\pm i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}}$  и  $\delta n^\alpha \sim e^{\pm i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}}$ , то и изменение  $\delta V_i \sim e^{\pm i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}}$ . Тем самым изменение полного потенциала  $\delta U \sim e^{\pm i\mathbf{q}_0 \mathbf{r}}$  и связывает в первом (и, как выяснилось, единственно нужном) порядке по  $u_0^\alpha$  состояния с  $\varphi_{\mathbf{q}}^\nu$  и  $\varphi_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_0}^\nu$ , поэтому

$$\left. \begin{aligned} (\hat{H}_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_0} - \varepsilon^\nu) \psi_{\mathbf{q}_0}^{\nu, \alpha} &= \hat{\Gamma}^\alpha(\mathbf{q}_0) \varphi^\nu; \quad \hat{\Gamma}^\alpha(\mathbf{q}_0) = \hat{\Gamma}_\alpha^\alpha(\mathbf{q}_0) + \hat{\Gamma}_\beta^\beta(\mathbf{q}_0), \\ [\Gamma_\beta^\beta(\mathbf{q}_0)]_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} &= -\frac{n_{\mathbf{q}_0}^\alpha(\mathbf{g} - \mathbf{g}') 4\pi e^2}{\Omega(\mathbf{q}_0 + \mathbf{g} - \mathbf{g}')^2} - \frac{1}{\Omega} \int_{\mathcal{Q}} d^3r I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_{\mathbf{q}_0}^\alpha(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{g}-\mathbf{g}')\mathbf{r} - i\mathbf{q}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где  $I(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta V_{x\alpha}(\mathbf{r}) / \delta \rho(\mathbf{r}') = \delta^2 \Phi / \delta \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}')$  и в локальном приближении это есть просто  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \gamma(\rho(\mathbf{r}))$ , где  $\gamma(\rho)$  — сжимаемость однородного электронного газа. Равенство, аналогичное (13), существует и для  $-\mathbf{q}_0$ .

При  $\mathbf{q}_0 \rightarrow 0$  система (13) имеет конечное и вполне определенное с точностью до члена, пропорционального  $\varphi^\nu$ , решение  $\psi_0^{\nu, \alpha}(\mathbf{r})$ . Его вид легко найти из соображений трансляционной инвариантности при движении кристалла как целого

$$\psi_0^{\nu, \alpha}(\mathbf{g}) = -(\mathbf{g} + \mathbf{g}')^\alpha \varphi^\nu(\mathbf{g}); \quad \mathbf{f}_\beta(\mathbf{r}) = -\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial r^\alpha}; \quad \hat{\Gamma}_\beta^\beta(0) = [\hat{\Gamma}'^\alpha, \hat{V}_\beta] \quad (14a)$$

$$\hat{\Gamma}^\alpha(0) = [\hat{T}'^\alpha, \hat{H}], \quad (14б)$$

где  $T'_{gg'}^\alpha = \delta_{gg'}(q^\alpha + g^\alpha)$  — производная кинетической энергии по импульсу  $q$ :  $\hat{T}'^\alpha = \partial T / \partial q^\alpha$ . Непосредственной проверкой можно убедиться, что система (14а) самосогласована и по сути есть правило сумм, вытекающее из трансляционной инвариантности [18]. Так как наблюдаемой величиной является  $D^{\alpha\beta}(q_0)$ , а не  $\tilde{D}^{\alpha\beta}(q_0)$ , то удобно перейти к  $\tilde{\varphi}_{q_0}^{\nu,\alpha}(\mathbf{r}) = \varphi_{q_0}^{\nu,\alpha}(\mathbf{r}) - \varphi_0^{\nu,\alpha}(\mathbf{r})$  и  $\tilde{\Gamma}^\alpha(q_0) = \Gamma^\alpha(q_0) - \Gamma^\alpha(0)$ . Тем самым (13) переходит в

$$(\hat{H}_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_0} - \varepsilon^\nu) \tilde{\varphi}_{q_0}^{\nu,\alpha} = \tilde{\Gamma}^\alpha(q_0) \varphi^\nu + (\hat{H}_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_0} - \hat{H}_{\mathbf{q}}) \hat{T}'^{\nu\alpha} \varphi^\nu - \lambda_0^{\nu,\alpha} (H_{\mathbf{q}+\mathbf{q}_0} - \varepsilon^\nu) \varphi^\nu, \quad (15)$$

$\lambda_0^{\nu,\alpha}$  — произвольное число, и его выбор не меняет окончательных ответов, поэтому  $\lambda_0$  удобнее выбирать так, чтобы придать бóльшую устойчивость решению системы (13), (15), в частности его можно находить из предела  $q_0 \rightarrow 0$ , когда оно жестко определяется разрешимостью уравнений в первом порядке по  $q_0$ . Вновь, как и при вычислении статических модулей упругости после самосогласованного решения системы (11), (13), (15), мы получим  $D^{\alpha\beta}(q_0)$  из (12), но теперь это самосогласование надо делать для каждого  $q_0$ .

Наконец, можно убедиться, переходя к пределу  $q_0 \rightarrow 0$ , что динамические модули, полученные из (12), совпадают для локального псевдопотенциала со статическими, полученными из (8). При этом самосогласование решения (13), (11) приводит к ряду тождеств типа Уорда, которые существуют в однородной электронной жидкости [19]. Для нелокального псевдопотенциала эти тождества нарушаются, так как в принципе метод ФП правильно описывает реакцию системы лишь на локальный внешний потенциал, а для нелокального является вариационным приближением, так как теперь  $\delta E / \delta V_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \neq \rho(\mathbf{r})$  [20]. С практической точки зрения, например для переходных металлов, успехи в вычислении их свойств методом ФП с нелокальными псевдопотенциалами говорят о том, что нарушения будут малыми. Тем не менее сравнение двух пределов (8) и (13) может дать оценку этих эффектов нелокальности, которую трудно получить иным образом.

Остановимся на соответствии полученных результатов имеющимся в настоящее время и перспективах данного метода. С точки зрения физических приближений, данный метод адекватен применявшемуся в [5, 7] методу замороженных фононов и тем самым должен столь же хорошо описывать те несколько случаев, когда вычисления методом замороженных фононов удалось провести. С другой стороны, с вычислительной точки зрения данный подход удобнее, так как позволяет избежать численного дифференцирования энергии, которое трудно выполнить с надлежащей точностью. Вместо этого непосредственно вычисляется конечный ответ. Кроме того, в данном подходе яснее видна связь с общими формулами типа [9] и случаем теории возмущений. В частности, он позволяет непосредственно вычислять матрицу  $\chi(g, g', q_0)$  без вычисления всех собственных значений  $\varepsilon^\nu$  как выше, так и ниже  $\varepsilon_F$ . При  $V_\alpha(g)/\varepsilon_F \ll 1$  видно, что формулы (12), (13) переходят в обычные формулы теории возмущений с приближением для  $\Pi(q) = \Pi_0(q_0)/(1 - \gamma\Pi_0(q_0))$  [17, 20], если  $\Phi_{xc}$  вычисляется в локальном приближении, что противоречит поведению  $\Pi$  на больших  $q$ , где  $\Pi \sim \Pi_0(q)/(1 - a\Pi_0(q)/q^2)$ . Тем самым вопрос о точности локального приближения для ФП и важности этой области больших  $q$ , видимо, еще требует исследования.

В принципе же предложенный алгоритм позволяет вычислять и  $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$  и  $D^{\alpha\beta}(q_0)$  с любыми, в том числе и нелокальными, аппроксимациями для  $\Phi_{xc}$  и при любых  $q_0$ . Для реального осуществления данной схемы, конечно, необходимы меры по уменьшению размера области собственных  $g$ . Так, в переходных металлах для этого необходимо перейти к псевдопотенциалу, действующему лишь на валентные электроны. Такой псевдопотенциал может быть или первопринципным, как в [2], или модельным, однако в обоих случаях он немал и необходима его комбинация с представлением модельного гамильтониана [21].

Автор благодарен В. Г. Ваксу за обсуждения данной работы.

## Л и т е р а т у р а

- [1] *Zunger A., Cohen M. L.* Phys. Rev., 1979, vol. B19, № 2, p. 568—582.  
[2] *Zunger A., Cohen M. L.* Phys. Rev., 1979, vol. B20, № 10, p. 4082—4108.  
[3] *Hohenberg P., Kohn W.* Phys. Rev., 1964, vol. 136B, № 3, p. 864—871.  
[4] *Kohn W., Sham L. J.* Phys. Rev., 1965, vol. 140A, № 4, p. 1133—1145.  
[5] *Yin M. T., Cohen M. L.* Phys. Rev., 1982, vol. B26, № 6, p. 3259—3272; *Nielsen O. H., Martin R. M.* Phys. Rev. Let., 1983, vol. 50, № 9, p. 697—700.  
[6] *Fu C. L., Ho K. M.* Phys. Rev., 1983, vol. B28, № 10, p. 5480—5486.  
[7] *Greenside H. S., Schlüter M. A.* Phys. Rev., 1983, vol. B27, № 5, p. 3111—3114.  
[8] *Ho K. M., Fu C. L., Harmon B. N.* Phys. Rev., 1984, vol. B29, № 4, p. 1575—1587.  
[9] *Sham L. J.* Phys. Rev., 1969, vol. 188, № 3, p. 1431—1439; *Pick R. M., Cohen M. H., Martin R. M.* Phys. Rev., 1970, vol. B1, № 2, p. 910—920.  
[10] *Varma C. M., Weber W.* Phys. Rev., 1979, vol. B19, № 12, p. 6142—6154; *Hanke W. R.* Phys. Rev., 1973, vol. B8, № 10, p. 4585—4590, 4591—4596.  
[11] *Борн М., Хуанг К.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.  
[12] *Броуман Е. Г., Каган Ю. М.* УФН, 1974, т. 112, № 3, с. 369—426.  
[13] *Ceperlay D.* Phys. Rev., 1978, vol. B18, № 7, p. 3126—3138.  
[14] *Perdew J. P., Zunger A.* Phys. Rev., 1981, vol. B23, № 10, p. 5048—5079; *Vosko S. H., Wilk L., Nusair M.* Canad J. Phys., 1980, vol. 58, № 5, p. 1200—1211.  
[15] *Ihm J., Zunger A., Cohen M. L. J.* Phys., 1979, vol. C12, № 2, p. 4409—4417.  
[16] *Yin M. T.* Phys. Rev., 1983, vol. B27, № 12, p. 7769—7771.  
[17] *Горобченко В. Д., Максимов Е. Г.* ЖЭТФ, 1981, т. 81, № 5 (11), с. 1847—1859; *Wendel H., Martin R. M.* Phys. Rev., 1979, vol. B19, № 10, p. 5251—5264.  
[18] *Price D. L., Sinha S. K., Gupta R. P.* Phys. Rev., 1974, vol. B9, № 6, p. 2573—2589.  
[19] *Броуман Е. Г., Каган Ю. М.* ЖЭТФ, 1969, т. 57, № 4, с. 1327—1341.  
[20] *Zein N. E. J.* Phys., 1984, vol. C17, № 8, p. 1427—1439.  
[21] *Вакс В. Г., Зейн Н. Е.* ФТТ, 1981, т. 23, № 6, с. 1711—1719; № 11, с. 3221—3231.

Поступило в Редакцию  
14 мая 1984 г.