

Расчеты динамики решетки кристаллов из первых принципов

С.Ю. Саврасов, Е.Г. Максимов

Представлен обзор применения теории функционала плотности для расчетов динамики решетки кристаллов. Подход основан на вычислении в первом порядке по смещению ядер изменения потенциала и зарядовой плотности с использованием теории линейного отклика и метода линейных МТ-орбиталей. Это позволяет трактовать единым образом как простые системы с почти свободными электронами, так и переходные металлы. Применимость метода демонстрируется на расчете кривых дисперсии фононов в Nb и Mo, результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

PACS numbers: 71.10.+x

Содержание

1. Введение (773).
 2. Многочастичная теория динамики решетки (774).
 3. Метод функционала плотности и динамика решетки (775).
 4. Метод линейных МТ-орбиталей для расчета зонной структуры (780).
 5. Расчеты сил и полной энергии в рамках метода линейных МТ-орбиталей (784).
 6. Вариационная теория линейного отклика (788).
- Список литературы (796).

1. Введение

Проблема расчета динамики решетки кристаллов является одной из важнейших задач физики твердого тела. Основным интерес здесь представляют переходные металлы, их сплавы и соединения, что вызвано огромным разнообразием структуры их фононных кривых, а также явлениями решеточной неустойчивости и относительно высокотемпературной (8–23 К) сверхпроводимостью, в которой фононы играют центральную роль. Большинство информации относительно фононных спектров в этих материалах предоставляется экспериментами по неупругой дифракции нейтронов, а также в некоторых случаях находится из измерений упругих постоянных, теплоемкости и туннельных характеристик сверхпроводников.

С.Ю. Саврасов, Е.Г. Максимов. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 117924 Москва, Ленинский просп. 53, Россия
Тел. (095) 135-75-11
Факс (095) 135-85-33
E-mail: savrasov@lpi.ac.ru, maksimov@lpi.ac.ru

Статья поступила 15 сентября 1994 г.,
после доработки 21 ноября 1994 г.

Первоначально, несмотря на значительный прогресс в микроскопической теории фононных спектров металлов с почти свободными электронами, обязанный развитию и применению метода псевдопотенциала (см., например, [1]), прогресс в понимании фононных спектров переходных металлов был относительно медленным и трудным. Это вызвано в первую очередь трудностью применения концепции псевдопотенциала при рассмотрении эффектов электронного экранирования в системах, имеющих сильный *d*-характер зоны проводимости. В результате, в прошлом в основном делалось построение феноменологических силовых постоянных для воспроизведения дисперсионных кривых (без какого-либо значительного понимания природы наблюдающихся у них аномалий), либо переходные металлы рассматривались как металлы с почти свободными электронами и делались попытки объяснить дисперсии фононов привлечением модельных псевдопотенциалов, а также моделей экранирования свободными электронами. Естественно, такие методы не оправданны с теоретической точки зрения.

Позднее также было много попыток развить полную микроскопическую теорию фононных спектров переходных металлов как с формальной точки зрения, так и с помощью сложных расчетов с применением электронно-вычислительных машин. Это в конечном итоге привело к гораздо большему пониманию природы аномалий дисперсионных кривых. Однако до настоящего момента в литературе не опубликовано (кроме самых последних работ [2–5]) полностью первопринципных расчетов фононных спектров, согласующихся с данными эксперимента во всех направлениях симметрии.

В данном обзоре мы обсудим главные причины, приведшие к такой теоретической ситуации, а также изложим современное состояние микроскопической теории динамики решетки, уделяя основное внимание исследованию переходных металлов.

2. Многочастичная теория динамики решетки

Микроскопический подход к вычислению электронного вклада в динамику решетки основан на очень давней идее Борна и Оппенгеймера [6] об адиабатическом разделении медленного движения ядер и быстрого движения электронов при расчете энергии молекул. Позднее аналогичный подход был обобщен на кристаллы. Суть этого приближения сводится к следующему. Учитывая существенную разницу скоростей электронов и ядер $(m/M)^{1/2}$, где m — масса электрона, M — масса ядра, можно получить две несвязанные (с точностью до малых неадиабатических поправок порядка $(m/M)^{1/2}$) системы электронов и ядер. Первая из них описывается уравнением Шрёдингера для электронов в поле произвольно расположенных ядер с гамильтонианом

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne}, \quad (2.1)$$

где T_e — кинетическая энергия электронов, V_{ee} — кулоновское межэлектронное взаимодействие и V_{ne} — электрон-ядерное взаимодействие. Ядерная же система, описываемая, в частности, в гармоническом приближении спектр фононных возбуждений, обладает гамильтонианом

$$H_n = T_n + V_{nn} + E\{\mathbf{R}\}. \quad (2.2)$$

Здесь T_n — кинетическая энергия ядер, V_{nn} — их кулоновское взаимодействие и $E\{\mathbf{R}\}$ — энергия электронов, описываемых гамильтонианом (2.1). Эту величину можно представить как усредненное при каждом заданном наборе $\{\mathbf{R}\}$ значение гамильтониана H_e :

$$E\{\mathbf{R}\} = \langle 0_R | H_e | 0_R \rangle, \quad (2.3)$$

где $|0_R\rangle$ — основное состояние электронной системы при заданном расположении ядер $\{\mathbf{R}\}$.

Изложенный выше подход позволяет достаточно просто, по крайней мере с формальной точки зрения, получить выражение для электронного вклада в силу, действующую на ядро при его малом смещении из положения равновесия в идеальном кристалле, а также в динамическую матрицу колебаний. В частности, электронный вклад в силу может быть представлен как

$$\mathbf{F}_R = -\frac{dE}{d\mathbf{R}} = -\frac{d}{d\mathbf{R}} \langle 0 | H_e | 0 \rangle, \quad (2.4)$$

где усреднение ведется по основному состоянию кристалла. В силу теоремы Гелл-Мана–Фейнмана выражение (2.4) может быть переписано в виде

$$\mathbf{F}_R = -\left\langle 0 \left| \frac{\partial V_{ne}}{\partial \mathbf{R}} \right| 0 \right\rangle = -\int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ne}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}. \quad (2.5)$$

Таким образом, сила, действующая на ядро при его смещении в кристалле, имеет чисто электростатическое происхождение и, на первый взгляд, может быть легко найдена, если известно распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Фактически же вычисление функции $\rho(\mathbf{r})$ в кристалле оказывается совсем не простой задачей, и мы еще вернемся к проблеме реального расчета этой величины.

Достаточно просто может быть получен и электронный вклад в динамическую матрицу колебаний, выражающийся через вторую производную полной энергии:

$$A_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \frac{d}{dR_\mu} \frac{d}{dR'_{\mu'}} \langle 0 | H_e | 0 \rangle, \quad (2.6)$$

где $\mu = \{x, y, z\}$. Используя снова теорему Гелл-Мана–Фейнмана, мы можем переписать матрицу $A_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ в виде

$$A_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int \frac{d\rho(\mathbf{r})}{dR_\mu} \frac{\partial V_{ne}(\mathbf{r})}{\partial R'_{\mu'}} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{ne}(\mathbf{r})}{\partial R_\mu \partial R'_{\mu'}} d\mathbf{r}. \quad (2.7)$$

Формула (2.7) показывает, что для расчета динамической матрицы в отличие от силы нам уже не достаточно знания только распределения электронной плотности идеального кристалла, но необходимо также знать изменение электронной плотности, возникающее из-за изменения потенциала ядер при их смещении. Это изменение электронной плотности должно определяться в линейном приближении по изменению потенциала и в рамках теории линейного отклика может быть записано как

$$\frac{d\rho(\mathbf{r})}{dR_\mu} = \int \frac{\partial V_{ne}(\mathbf{r}')}{\partial R_\mu} \chi(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r}'. \quad (2.8)$$

Здесь $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ есть не что иное, как восприимчивость системы взаимодействующих электронов, находящихся в периодическом поле ядер.

Наиболее просто этот многочастичный первопринципный подход может быть использован для описания динамики решетки простых металлов. Полученные выше соотношения являются общими и относятся к системе "голые ядра плюс все электроны кристалла, включая локализованные электроны внутренних оболочек". Вообще говоря, электроны ионных остовов могут быть исключены из рассмотрения введением электрон-ионного псевдопотенциала вместо простого кулоновского электрон-ядерного взаимодействия. В простых металлах этот электрон-ионный псевдопотенциал оказывается достаточно малой величиной, так что возможно использовать теорию возмущений не только по малости сдвига иона от положения равновесия (лишь это было использовано в предыдущих рассуждениях), но и по величине псевдопотенциала. Поскольку выражения для динамической матрицы (2.7) и (2.8) уже квадратичны по величине псевдопотенциала, для восприимчивости электронной системы можно использовать ее выражение для однородного электронного газа. В этом случае фурье-представление динамической матрицы можно записать в виде

$$\begin{aligned} A_{\mu\mu'}(\mathbf{q}) &= A_{\mu\mu'}^i(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{G}} (q + \mathbf{G})_{\mu} V_{ic}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \chi(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \times \\ &\times V_{ic}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) (q + \mathbf{G})_{\mu'} - \\ &- \sum_{\mathbf{G}} G_{\mu} V_{ic}(\mathbf{G}) \chi(\mathbf{G}) V_{ic}(\mathbf{G}) G_{\mu'}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Здесь $A_{\mu\mu'}^i(\mathbf{q})$ — ионный вклад в динамическую матрицу, волновой вектор \mathbf{q} лежит в первой зоне Бриллюэна, \mathbf{G} — вектор обратной решетки, $\chi(\mathbf{q} + \mathbf{G})$ — восприимчивость

взаимодействующего однородного электронного газа. Третье слагаемое в формуле (2.9) возникло из второго слагаемого в (2.7) и обусловлено наличием трансляционной инвариантности. Выражение (2.9) написано для кристаллов с одним атомом в элементарной ячейке, но легко обобщается и на случай кристаллов с базисом. Восприимчивость электронов простым образом выражается через статическую диэлектрическую проницаемость однородного электронного газа $\epsilon(\mathbf{q}, 0)$:

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{1}{V(\mathbf{q})} \left[\frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, 0)} - 1 \right], \quad (2.10)$$

где $V(\mathbf{q})$ — компонента Фурье кулоновского взаимодействия,

$$V(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (2.11)$$

Расчеты фононных спектров целого ряда простых металлов с использованием различных приближенных выражений для статической диэлектрической проницаемости показывают весьма неплохое согласие с экспериментальными данными (см., например, [1]).

При нарушении малости псевдопотенциала или при рассмотрении совокупности всех электронов кристалла для расчета электронного вклада в динамическую матрицу колебаний $A_{\mu\mu'}(\mathbf{q})$ необходимо знать восприимчивость электронной подсистемы, учитывающую зонное строение электронного спектра. В этом случае фурье-представление восприимчивости уже перестает быть функцией одного импульса \mathbf{q} , а является матрицей в пространстве векторов обратной решетки \mathbf{G} и \mathbf{G}' . Точное выражение для $A_{\mu\mu'}(\mathbf{q})$ можно в соответствии с формулами (2.7) и (2.8) записать в виде

$$\begin{aligned} A_{\mu\mu'}(\mathbf{q}) = & \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} (q + G)_{\mu} V_{\text{nc}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \chi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}') \times \\ & \times V_{\text{nc}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}') (q + G')_{\mu'} - \\ & - \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} G_{\mu} V_{\text{nc}}(\mathbf{G}) \chi(\mathbf{G}, \mathbf{G}') V_{\text{nc}}(\mathbf{G}') G'_{\mu'}, \quad (2.12) \end{aligned}$$

где $\chi(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{G}')$ — матрица электронной восприимчивости. Данное выражение было получено целым рядом авторов уже более двадцати лет назад (см., например, [1, 7]), однако сколько-нибудь последовательных первопринципных расчетов в рамках этого подхода для иных кристаллов помимо простых металлов сделано фактически не было.

Как известно (см., например, [8]), уже расчеты диэлектрических функций отклика для однородного электронного газа при плотностях, отвечающих реальным металлам, представляют собой весьма трудную и до конца не решенную задачу. Трудности же расчетов этих функций для электронной подсистемы кристалла в рамках стандартной многочастичной теории возрастают неизмеримо. Следует, однако, отметить, что общее и абсолютно строгое выражение (2.12) для электронного вклада в динамическую матрицу принесло значительную пользу для теории твердого тела. Оно позволило доказать целый ряд строгих и точных соотношений в динамике решетки, а также разработать

множество приближенных и полуфеноменологических подходов к расчетам фононных спектров (см., например, [7, 9]).

3. Метод функционала плотности и динамика решетки

Изложенный в предыдущем разделе многочастичный подход к теории динамики кристаллической решетки приводит к простым и физически ясным выражениям для электронного вклада в силы, действующие на ядра, и в динамическую матрицу. Однако этот подход, как уже отмечалось, весьма неконструктивен для проведения реальных первопринципных расчетов. Как видно из формул (2.5) и (2.7) для сил и динамической матрицы, обе эти величины определяются лишь распределением электронного заряда в идеальном кристалле и изменениями этой величины, возникающими под действием сдвига ядер или ионных остовов. Наиболее общим и строгим подходом к расчету именно этих величин является в настоящее время метод функционала плотности, предложенный в работах Кона, Хохэнберга и Шэма [10, 11] (см. также [12]). Несомненным достоинством этого метода является разработанная в его рамках практическая методика для проведения конкретных вычислений.

Кратко суть этого метода определяется теоремой, доказанной в [10]: энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем поле $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, является однозначным функционалом распределения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$. Этот функционал экстремален при варьировании $\rho(\mathbf{r})$ и достигает своего минимума на правильном распределении электронной плотности, т.е.

$$\frac{\delta E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0. \quad (3.1)$$

Функционал энергии $E\{\rho(\mathbf{r})\}$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} E\{\rho(\mathbf{r})\} = & T\{\rho(\mathbf{r})\} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\ & + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \tilde{E}_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (3.2) \end{aligned}$$

Здесь $T\{\rho(\mathbf{r})\}$ — функционал кинетической энергии, второе слагаемое — энергия взаимодействия с внешним полем, которая в кристаллах имеет вид

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{t}} \frac{Z_{\mathbf{R}} e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}|}, \quad (3.3)$$

где \mathbf{R} — положения узлов базиса в элементарной ячейке, а \mathbf{t} — примитивные трансляции. Третье слагаемое в (3.2) — вклад электростатического кулоновского межэлектронного взаимодействия (энергия Хартри), последнее четвертое слагаемое представляет собой обменно-корреляционный функционал, описывающий вклад межэлектронного обменно-корреляционного взаимодействия в потенциальную энергию электронной системы. К сожалению, точный вид выражений для функционалов кинетической и обменно-корреляционной энергий, необходимых для конкретных расчетов, в настоящее время неизвестен. Тем не менее для них

существует целый ряд приближенных выражений, позволяющих проводить вычисления, результаты которых находятся в очень хорошем согласии с экспериментальными данными. К обсуждению проблемы явного представления функционала энергии мы будем еще неоднократно возвращаться в этом обзоре, в данный же момент обсудим вывод выражений для сил и динамической матрицы в рамках метода функционала плотности.

Как обычно, сила, действующая на ядро в узле \mathbf{R} со стороны электронов при его сдвиге, выражается следующим образом:

$$\mathbf{F}_R = - \frac{dE\{\rho(\mathbf{r})\}}{d\mathbf{R}}, \quad (3.4)$$

а полная производная может быть представлена как

$$\frac{dE\{\rho(\mathbf{r})\}}{d\mathbf{R}} = \frac{\partial E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\delta E\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}}. \quad (3.5)$$

В силу условия экстремальности функционала полной энергии (3.1) второе слагаемое в (3.5) обращается в нуль. Поскольку в выражении для полной энергии (3.1) явным образом от \mathbf{R} зависит лишь второе слагаемое, описывающее взаимодействие с внешним полем, мы имеем

$$\mathbf{F}_R = - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}. \quad (3.6)$$

Аналогично, электронный вклад в динамическую матрицу, равный

$$A_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = - \frac{dF_{R_{\mu'}}}{dR'_{\mu'}}, \quad (3.7)$$

может быть записан в виде

$$A_{\mu\mu'}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \int \frac{d\rho(\mathbf{r})}{dR'_{\mu'}} \frac{\partial V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial R_{\mu}} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\text{ext}}(\mathbf{r})}{\partial R_{\mu} \partial R'_{\mu'}} d\mathbf{r}. \quad (3.8)$$

Таким образом, формальные выражения для электронного вклада в силу и динамическую матрицу, полученные в рамках многочастичного подхода (формулы (2.5) и (2.7)) и методом функционала плотности (3.6) и (3.8), полностью идентичны. Это и неудивительно, поскольку в обоих методах мы исходили из рассмотрения энергии электронов в заданном поле ядер и ее изменения под действием их смещения. Различие этих подходов заключается в методах расчета энергии, распределения плотности и изменения этих величин.

Прежде чем переходить к обсуждению современных и наиболее последовательных методов расчета в рамках теории функционала плотности, мы кратко рассмотрим несколько простейших, но весьма эффективных подходов к теории динамики решетки, основанных на простых приближениях для функционала (3.2). Рассмотрим слабонеоднородную электронную систему. В этом случае для функционала плотности (3.2) можно использовать так называемое локальное приближение:

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = \int \rho(\mathbf{r}) t[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.9)$$

Здесь $t[\rho(\mathbf{r})]$ — кинетическая энергия электронов на частицу для однородного электронного газа с плотностью всюду равной ρ , а $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ — соответствующая обменно-корреляционная энергия. Величины $t(\rho)$ и $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ для однородного электронного газа достаточно хорошо известны в широком интервале плотностей, в частности, из расчетов по методу Монте-Карло [13]. При учете только обменной энергии для $t(\rho)$ и $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ можно написать точные аналитические выражения

$$t(\rho) = c_0 \rho^{2/3}, \quad \varepsilon_{\text{xc}}(\rho) = c_1 \rho^{1/3}, \quad (3.10)$$

где c_0 и c_1 — константы, не зависящие от плотности. Подставляя эти выражения в функционал (3.9), мы приходим к хорошо известной еще с тридцатых годов теории Томаса–Ферми. Добавляя к $\varepsilon_{\text{xc}}(\rho)$ (3.10) величину корреляционной энергии, получаем выражение для функционала Томаса–Ферми–Дирака. Мы не будем останавливаться на подробном изложении этой теории и ее приложений в физике твердого тела (см., например, первую главу в книге [12]), а обсудим кратко лишь одно из этих приложений, часто и эффективно используемое для расчета свойств ионных и молекулярных кристаллов. Эти кристаллы можно рассматривать как состоящие из насыщенных "элементарных" единиц: ионов, атомов или молекул с заполненными электронными оболочками. После выделения кулоновской энергии Маделунга в ионных соединениях, оставшаяся часть определяется короткодействующими силами и связана в основном с парными перекрытиями ближайших соседей. Это позволяет с хорошей точностью рассматривать полную электронную плотность кристалла как суперпозицию плотностей отдельных элементарных единиц, для нахождения которых, в свою очередь, может быть использована любая программа атомных расчетов. Энергия парных взаимодействий при этом определяется выражением

$$\Delta E(\mathbf{R}) = E\{\rho_{\text{at}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{at}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})\} - E\{\rho_{\text{at}}(\mathbf{r})\} - E\{\rho_{\text{at}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})\}, \quad (3.11)$$

где в качестве $E\{\rho(\mathbf{r})\}$ используется локальное приближение Томаса–Ферми–Дирака. Парное короткодействующее взаимодействие ионов определяется разностью выражения (3.11) и взаимодействия точечных ионов и может быть получено численными методами. В результате полную энергию кристалла можно записать в следующем виде:

$$E = E_M + \sum_{R, R'} U_{RR'}, \quad (3.12)$$

где E_M — кулоновская энергия Маделунга для точечных ионов, а $U_{RR'}$ — обсуждавшийся выше короткодействующий парный межйонный потенциал.

Первые расчеты такого рода были проведены еще в тридцатых годах в работах Йенсена, Ленца и Гомбаша [14]. Современный этап такого рода расчетов начался в семидесятых годах с работы [15] о вычислении межатомных взаимодействий в рамках функционала Томаса–Ферми и получил свое развитие в так называемой модели электронного газа Гордона–Кима [16]. В рамках этой модели были проведены расчеты энергии связи, равновесных межатомных расстояний, упругих постоян-

ных, давления полиморфных превращений и т.д. для большого числа ионных и молекулярных кристаллов получено хорошее согласие с экспериментальными данными. Фононные спектры в этих кристаллах не вычислялись. Это было сделано в [17] в связи с обсуждением различных типов неустойчивостей решетки в ионных кристаллах: плавления, перехода в суперьонное состояние и структурной неустойчивости.

Рассматриваемый метод обладает рядом недостатков и наиболее существенным из них является то обстоятельство, что он отвечает так называемому приближению жестких ионов. Это означает, что в данном подходе полностью игнорируются любые возможные деформации ионов, в том числе и связанные, например, с их дипольной поляризуемостью. Недавно эти недостатки модели Гордона–Кима были устранены. Прежде всего было предложено учесть влияние на ионы кристаллического кулоновского потенциала Маделунга, обусловленного наличием окружающих ионов, и с этой целью вычислять распределение электронной плотности одиночного иона не в свободном состоянии, а помещенного в заряженную сферу Ватсона. Заряд этой сферы полагается равным заряду иона, но противоположным ему по знаку, радиус же сферы выбирается из условия равенства потенциала внутри сферы потенциалу Маделунга на этом ионе. Такая процедура приводит прежде всего к некоторому сжатию в кристалле отрицательных ионов и расширению положительных, что гораздо лучше (чем суперпозиция плотностей свободных ионов) описывает экспериментально наблюдаемые плотности в ионных кристаллах. При изменении межионных расстояний меняется и потенциал Маделунга, а соответственно, и радиус сферы Ватсона, и, как следствие этого, эффективный радиус иона. Ионы, таким образом, как бы "дышат" в кристалле, в соответствии с чем эта модель получила название PIB (potential-induced breathing) [18]. Полная энергия кристалла в этом приближении имеет вид

$$E = E_M + \sum_R S(U_R) + \sum_{R,R'} V(U_R, U_{R'}), \quad (3.13)$$

где S_R — энергия одиночного иона, зависящая от потенциала Маделунга U_R , а $V_{RR'}(U_R, U_{R'})$ — короткодействующее парное взаимодействие, также зависящее от потенциалов Маделунга U_R и $U_{R'}$ на ионах \mathbf{R} и \mathbf{R}' . Проведенные в рамках этого приближения расчеты статических и динамических свойств целого ряда ионных кристаллов позволили существенно улучшить согласие с имеющимися экспериментальными данными по сравнению с оригинальной моделью Гордона–Кима.

Фактически, PIB-приближение — это способ учета монопольной поляризуемости ионов. Не менее важную роль в ионных кристаллах играет также дипольная поляризуемость, описываемая в соответствующем приближении вклад в полную энергию поляризуемости электронной подсистемы. Недавно было разработано обобщение модели Гордона–Кима, позволяющее достаточно просто учесть и дипольную поляризацию ионов при расчете динамики решетки [19]. С этой целью прежде всего проводится расчет поведения единичного иона во внешнем электрическом поле \mathbf{E} . Как хорошо известно, на атоме или ионе, помещенных во внешнее поле, возникает дипольный момент

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}, \quad (3.14)$$

где α — дипольная поляризуемость соответствующего атома или иона. Величина дипольного момента \mathbf{P} выражается простым образом через изменение электронной плотности $\delta\rho(\mathbf{r})$, обусловленное действием поля:

$$\mathbf{P} = \int \mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.15)$$

Для вычисления функции $\delta\rho(\mathbf{r})$ может быть использована любая программа для расчета свободных атомов. Детали таких расчетов можно найти в работе Махана [20]. Далее в полном соответствии с идеей подхода Гордона–Кима вычисляется парное взаимодействие двух ионов с заданными дипольными моментами \mathbf{P}_R и $\mathbf{P}_{R'}$. С этой целью используется формула (3.11) для парной энергии с функционалом Томаса–Ферми–Дирака. На больших расстояниях это взаимодействие сводится к стандартному взаимодействию точечных диполей. На малых же расстояниях, когда ионы перекрываются, это взаимодействие существенно отличается от соответствующего точечным диполям, но оно может быть определено из формулы (3.11) численными методами. Проводятся также расчеты парного взаимодействия иона с заданным дипольным моментом \mathbf{P}_R с электрическим полем сферически-симметричного иона. На больших расстояниях это взаимодействие также совпадает со взаимодействием точечных объектов. На малых же расстояниях оно получается численными методами при использовании формулы (3.11). Окончательно энергия кристалла как функционал плотности и дипольного момента в этом приближении может быть записана в виде

$$\begin{aligned} E = E_M + \sum_R S(U_R) + \sum_{R,R'} V(U_R, U_{R'}) + \sum_R \frac{P_R^2}{2\alpha_R} + \\ + \sum_{R,R'} \mathbf{P}_R \Phi_{RR'} \mathbf{P}_{R'} + \sum_{R,R'} \mathbf{P}_R \gamma_{RR'} \mathbf{P}_{R'} + \\ + \sum_{R,R'} \mathbf{P}_R M_{RR'} - \sum_R \mathbf{P}_R \mathbf{E}_R. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Первые три слагаемых в этом выражении соответствуют модели PIB. Остальные пять слагаемых, зависящих от дипольных моментов \mathbf{P}_R , определяют поляризационный вклад в энергию кристалла. Четвертое слагаемое описывает энергию, необходимую для рождения дипольного момента \mathbf{P}_R на ионе с поляризуемостью α_R . Пятое слагаемое — энергия взаимодействия точечных диполей матрицей $\Phi_{RR'}$, определяемой как

$$\Phi_{RR'} = R^{-3}(1 - \hat{R}\hat{R}'), \quad (3.17)$$

где $\hat{R} = \mathbf{R}/R$. Шестое слагаемое описывает короткодействующее взаимодействие протяженных диполей. Матрица $\gamma_{RR'}$ определяется разницей реального взаимодействия диполей (3.11) и взаимодействия точечных диполей. Два последних слагаемых определяют энергию взаимодействия диполей с электрическим полем точечных ионов (восьмое слагаемое), а также короткодействующее взаимодействие между протяженным диполем и сферически-симметричным ионом (седьмое слагаемое). Матрица $M_{RR'}$, называемая обычно матрицей деформируемости по аналогии с терминологией феноме-

нологической теории деформируемого иона Харди [21], обращается в нуль в идеальной кубической решетке. Она отлична от нуля в деформированном кристалле и в этом случае пропорциональна амплитуде сдвига иона U_R от положения равновесия. Расчеты [19] электронной поляризуемости и фононных частот для большого числа бинарных ионных кристаллов с кубической симметрией, проведенные с использованием выражения (3.18) для полной энергии, показывают удивительно хорошее согласие с экспериментальными данными.

Как уже отмечалось, только что изложенные методы расчета динамики решетки, основанные на использовании простейших функционалов плотности типа Томаса–Ферми–Дирака, применимы для достаточно ограниченного класса систем. Это в основном системы, составленные из "насыщенных" элементов, к тому же мало изменяющихся при переходе из свободного состояния в кристаллическое. Однако для расчетов таких крайне важных и в теоретическом, и практическом плане систем, как металлы и ковалентные полупроводники, необходимо использовать более современные и, к сожалению, более трудоемкие методы. Максимальную ошибку при расчетах кристаллов с помощью функционала Томаса–Ферми–Дирака вносит локальное приближение для кинетической энергии. Чтобы избавиться от этой трудности, в работе Кона и Шэма [11] было предложено добавить и вычестить из функционала (3.12) кинетическую энергию T_0 невзаимодействующего электронного газа, находящегося в некотором неоднородном внешнем поле, зависящем от плотности электронов:

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = T_0\{\rho(\mathbf{r})\} + \int \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (3.18)$$

Здесь $E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}$ — полная обменно-корреляционная энергия, включающая вклады как от потенциальной, так и от кинетической энергий:

$$E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\} = \tilde{E}_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\} + T\{\rho(\mathbf{r})\} - T_0\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (3.19)$$

Далее, представляя электронную плотность $\rho(\mathbf{r})$ в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} f_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}), \quad (3.20)$$

где $f_{\mathbf{k}\lambda}$ — числа заполнения одночастичных состояний (здесь \mathbf{k} — волновой вектор, лежащий в неприводимой части зоны Бриллюэна, а λ нумерует энергетические зоны), равные единице для состояний с энергиями $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$, меньшими или равными химическому потенциалу (энергии Ферми) ε_F , и нулю для всех других состояний с энергиями, большими, чем ε_F . Из условия минимума (3.1) можно получить следующее уравнение для волновой функции $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}) = |\mathbf{k}\lambda\rangle$:

$$\left[-\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \right] |\mathbf{k}\lambda\rangle = 0. \quad (3.21)$$

Здесь $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ — обменно-корреляционный потенциал:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.22)$$

Перепишем уравнение (3.21) в виде

$$[-\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}] |\mathbf{k}\lambda\rangle = 0, \quad (3.23)$$

получаем обычное одночастичное уравнение Шрёдингера с самосогласованным эффективным потенциалом

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}). \quad (3.24)$$

Полная энергия системы взаимодействующих электронов следующим образом выражается через решения уравнения (3.23):

$$E\{\rho(\mathbf{r})\} = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} f_{\mathbf{k}\lambda} \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}. \quad (3.25)$$

Первое и второе слагаемые в этом равенстве представляют собой кинетическую энергию невзаимодействующих электронов. Мы не будем останавливаться на подробном обсуждении метода Кона–Шэма, а также на основной для этого метода проблеме построения обменно-корреляционного потенциала $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$. Наиболее широко используемым приближением для этой величины в настоящее время является локальное приближение, т.е. фактически то же самое, что и в методе Томаса–Ферми–Дирака. Подробное обсуждение возможности использования локального приближения и методов выхода за его рамки содержится в книге [12] и в недавнем обзоре Джонса и Гунарссона [22].

Метод Кона–Шэма вместе с выражением (3.25) для полной энергии при подходящем выборе выражения для обменно-корреляционного функционала $E_{\text{xc}}\{\rho(\mathbf{r})\}$ позволяет, в принципе, провести самосогласованный расчет свойств основного состояния кристалла, в том числе энергии и электронной плотности. Подробно самосогласованные схемы будут рассмотрены в следующих разделах этого обзора. Уже на этапе расчета полных энергий возникает возможность получения величин фононных частот для некоторых мод колебаний кристалла методом "вмороженных фононов" [23]. Этот метод состоит в прямом вычислении полных энергий кристалла для идеальной решетки и при наличии искажения, соответствующего одной из нормальных мод колебаний. Далее фононная частота может быть достаточно просто определена из разницы соответствующих энергий:

$$M\omega_{\mathbf{q}}^2 = \frac{\Delta E(U_{\mathbf{q}})}{|U_{\mathbf{q}}|^2},$$

где $U_{\mathbf{q}}$ — амплитуда нормальной моды, M — приведенная масса. Метод вмороженных фононов, в принципе, применим для расчета фононных мод с волновым вектором \mathbf{q} , соизмеримым с каким-либо вектором обратной решетки, так как только в этом случае искаженная решетка остается периодической и одночастичные уравнения Кона–Шэма могут быть решены. При этом новая ячейка искаженной структуры должна быть не слишком большой, чтобы решение уравнений не превратилось в крайне трудную техническую проблему. Некоторые примеры таких расчетов будут приведены в следующих разделах обзора.

Для вычисления фононных спектров в произвольной точке зоны Бриллюэна необходимо, как мы выяснили ранее при многочастичном подходе, воспользоваться теорией линейного отклика. Соответствующий расчет достаточно прост, по крайней мере, формально.

Предположим, что смещения атомов из равновесной конфигурации, заданной положениями $\{\mathbf{R} + \mathbf{t}\}$, определяются следующим выражением:

$$\delta \mathbf{t}_R = \delta \mathbf{A} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{t}) + \delta \mathbf{A}^* \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{t}),$$

где $\delta \mathbf{A}$ — комплексный вектор поляризации, а \mathbf{q} — волновой вектор фонона, лежащий в первой зоне Бриллюэна. Присутствие такого поля смещений в кристалле изменяет внешний кулоновский потенциал ядер, действующий на электроны:

$$\tilde{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{t}} \frac{-Z_R e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t} - \delta \mathbf{t}_R|}, \quad (3.26)$$

где Z_R — заряды ядер. Разложим внешнее поле по смещениям, ограничиваясь членами первого порядка малости. Тогда изменение внешнего потенциала будет представлено суперпозицией двух полей:

$$\begin{aligned} \delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} \delta \mathbf{A}_R \sum_{\mathbf{t}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{t}) \nabla \frac{Z_R e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}|} + \\ &+ \sum_{\mathbf{R}} \delta \mathbf{A}_R^* \sum_{\mathbf{t}} \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{t}) \nabla \frac{Z_R e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}|}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

имеющих волновые векторы $+\mathbf{q}$ и $-\mathbf{q}$, т.е.

$$\delta V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta \mathbf{A}_R \delta_R^+ V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}} \delta \mathbf{A}_R^* \delta_R^- V_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (3.28)$$

Сразу отметим весьма важное свойство, которому удовлетворяет внешнее возмущение. Если радиус-вектор \mathbf{r} получает приращение, равное вектору примитивной трансляции, то обе компоненты (3.27) преобразуются как волны блоховского типа:

$$\delta^\pm V_{\text{ext}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{t}) \delta^\pm V_{\text{ext}}(\mathbf{r}).$$

(Для простоты индекс R у вариации δ далее опускается.) Это означает, что если известно возмущение в одной элементарной ячейке, то оно может быть просто найдено во всем кристалле, что в дальнейшем окажется весьма существенным обстоятельством. Отметим также, что обе компоненты обладают свойством эрмитовости, т.е.

$$[\delta^\pm V_{\text{ext}}(\mathbf{r})]^* = \delta^\mp V_{\text{ext}}(\mathbf{r}).$$

Итак, присутствие фонона с волновым вектором \mathbf{q} ассоциируется с заданным внешним возмущением вида (3.28), и наша ближайшая задача — найти, что происходит с распределением зарядовой плотности. Согласно теории Кона и Шема, распределение плотности ρ представлено суммой по заполненным состояниям абсолютных квадратов одноэлектронных волновых функций (3.20). В теории линейного отклика [24] изменение в распределении электронной плотности $\delta\rho$ в первом порядке может быть записано в точно таком же виде,

как и δV_{ext} , т.е.

$$\delta\rho = \sum_{\mathbf{R}} \delta \mathbf{A}_R \delta^+ \rho + \sum_{\mathbf{R}} \delta \mathbf{A}_R^* \delta^- \rho,$$

и выражено через $\psi_{\mathbf{k}\lambda}$ и поправки первого порядка к ним $\delta^+ \psi_{\mathbf{k}\lambda}$ и $\delta^- \psi_{\mathbf{k}\lambda}$ следующим образом:

$$\delta^\pm \rho = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} f_{\mathbf{k}\lambda} (\delta^\pm \psi_{\mathbf{k}\lambda}^* \psi_{\mathbf{k}\lambda} + \psi_{\mathbf{k}\lambda}^* \delta^\pm \psi_{\mathbf{k}\lambda}), \quad (3.29)$$

где $\delta^\pm \psi_{\mathbf{k}\lambda}^* = (\delta^\mp \psi_{\mathbf{k}\lambda})^*$. Поправка первого порядка $|\delta^\pm \mathbf{k}\lambda\rangle = \delta^\pm \psi_{\mathbf{k}\lambda}$ является функцией Блоха с волновым вектором $\mathbf{k} \pm \mathbf{q}$, что легко видеть, если записать выражение из стандартной теории возмущений:

$$|\delta^\pm \mathbf{k}\lambda\rangle = \sum_{\lambda'} |\mathbf{k} \pm \mathbf{q}\lambda'\rangle \frac{\langle \mathbf{k} \pm \mathbf{q}\lambda' | \delta^\pm V_{\text{eff}} | \mathbf{k}\lambda \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \epsilon_{\mathbf{k} \pm \mathbf{q}\lambda'}}. \quad (3.30)$$

Так как плотность электронов, индуцированная смещениями ядер, экранирует внешнее воздействие (3.27), в матричный элемент этого выражения должно входить экранированное возмущение $\delta^\pm V_{\text{eff}}$, выражаемое через $\delta^\pm \rho$ следующим образом:

$$\begin{aligned} \delta^\pm V_{\text{eff}} &= \delta^\pm V_{\text{ext}} + \delta^\pm V_C + \delta^\pm V_{\text{xc}} = \\ &= \sum_{\mathbf{t}} \exp(\pm i\mathbf{q}\mathbf{t}) \nabla \frac{Z_R e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{t}|} + \\ &+ \int \frac{\delta^\pm \rho \, d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{dV_{\text{xc}}}{d\rho} \delta^\pm \rho, \end{aligned} \quad (3.31)$$

где эффекты обмена и корреляции рассматриваются в приближении локальной плотности. Подставим сейчас выражение для поправок первого порядка (3.30) в формулу (3.29). Тогда изменение плотности выражается через так называемую функцию статической поляризуемости независимых электронов

$$\begin{aligned} \pi_{\pm\mathbf{q}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \sum_{\mathbf{k}, \lambda, \lambda'} \frac{f_{\mathbf{k}\lambda} - f_{\mathbf{k} \pm \mathbf{q}\lambda'}}{\epsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \epsilon_{\mathbf{k} \pm \mathbf{q}\lambda'}} \times \\ &\times \psi_{\mathbf{k} \pm \mathbf{q}\lambda'}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k} \pm \mathbf{q}\lambda'}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.32)$$

как интеграл от этой функции и экранированного возмущения:

$$\delta^\pm \rho(\mathbf{r}) = \int \pi_{\pm\mathbf{q}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta^\pm V_{\text{eff}}(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r}', \quad (3.33)$$

или, в символических операторных обозначениях, как $\delta\rho = \hat{\pi} \delta V_{\text{eff}}$. Заметим, что расчета экранированного возмущения самосогласованным образом, т.е. вычисляя отклик электронов по формулам (3.29), (3.30) на внешнее поле $\delta^\pm V_{\text{ext}}$, затем экранируя его согласно (3.31) и повторяя весь цикл сначала, можно избежать, если рассчитать обратную статическую диэлектрическую проницаемость кристалла. Запишем для этого формулу (3.31) в символическом виде: $\delta V_{\text{eff}} = \delta V_{\text{ext}} + (\hat{v}_C + \hat{v}_{\text{xc}}) \delta\rho$, где

$$v_C = \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad v_{\text{xc}} = \frac{dV_{\text{xc}}}{d\rho} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

— интегральные операторы. Тогда $\delta V_{\text{eff}} = \hat{\epsilon}^{-1} \delta V_{\text{ext}}$, а $\delta\rho = \hat{\chi} \delta V_{\text{ext}}$, где $\hat{\epsilon}^{-1}$ — обратная диэлектрическая прони-

цаемость, определенная как $\varepsilon^{-1} = (1 - v_C \pi - v_{xc} \pi)^{-1}$, а χ — обобщенная функция восприимчивости, которая может быть выражена через ε^{-1} следующим образом: $\chi = \varepsilon^{-1} \pi$. Такой подход требует инверсии матрицы диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 1 - v_C \pi - v_{xc} \pi$ в каком-либо представлении (например, в представлении плоских волн или углового момента), и единственное ограничение здесь может накладываться соображениями размерности этой матрицы. Исторически благодаря успеху теории псевдопотенциала в простых металлах обычно использовалось представление плоских волн. Так, в пределе свободных электронов все функции линейного отклика зависят лишь от разности $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, и, применяя преобразование Фурье, мы сразу приходим к формулам для простых металлов, обсуждавшимся в предыдущем разделе. Однако уже в случае ковалентных полупроводников с достаточно слабым псевдопотенциалом размерности матриц, которые необходимо вычислять в представлении плоских волн, столь велики, что существует всего лишь несколько попыток довести эти расчеты до конца. В случае переходных металлов эта задача еще более усложняется.

Итак, видно, что расчет функции статической восприимчивости кристалла или непосредственно индуцированной плотности электронов является центральным местом в проблеме динамики решетки. Несмотря на полную математическую строгость вывода формулы (3.8), последняя оказывается совершенно непригодной для проведения каких-либо практических вычислений динамической матрицы переходного металла. Основная причина этого, затормозившая более чем на 20 лет данную область физики твердого тела, — необходимость использования большого базисного набора для представления одноэлектронных волновых функций валентных электронов при расчете поляризуемости (3.32). Хорошо известно, что для воспроизведения энергетической зонной структуры в валентной области базис пробных функций может быть небольшим. Так, в методе линейных МТ-орбиталей, рассмотренном в следующем разделе, для получения одноэлектронного спектра с точностью порядка 10^{-3} Ry требуется лишь 9 орбиталей на атом. С другой стороны, в выражение для поляризуемости (3.32) входит сумма по всем заполненным и пустым состояниям, которая требует знания высоковольтных блоховских функций и, как минимум, необходимости их предварительного расчета. Последние могут быть формально найдены путем диагонализации матриц гамильтониана лишь очень больших размерностей, что ограничивает практическую применимость метода. Физически такая медленная сходимость поляризуемости в случае переходного металла связана с весьма простым обстоятельством: как сами одноэлектронные волновые функции $|\mathbf{k}\lambda\rangle$, так и поправки первого порядка к ним $|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle$ осциллируют в области ионного остова. В веществах с почти свободными электронами эти осцилляции могут быть исключены заменой реального кристаллического потенциала на слабый псевдопотенциал. К сожалению, с уменьшающейся шириной зоны разложение по плоским волнам псевдоволновых функций сходится все медленнее и медленнее, и концепция псевдопотенциала теряет свои преимущества. Расчет динамической матрицы по формуле (3.8) с использованием выражения (3.32) для поляризуемости оказывается весьма чувствительным к ошибкам в волновых функциях в

связи с неполнотой базиса. Проиллюстрируем это на простом примере: акустическом правиле сумм. Предположим, что мы сдвинули все ядра атомов решетки на бесконечно малое расстояние \mathbf{d} . Тогда следует ожидать, что все электроны последуют за движением своих ядер и это просто приведет к жесткому сдвигу зарядов плотности: $\delta\rho = \mathbf{d} \times \nabla\rho$. Посмотрим, что произойдет с волновыми функциями при возмущении, вносимом потенциалом вида $\mathbf{d} \times \nabla V$. Имеем

$$\begin{aligned} |\delta\mathbf{k}\lambda\rangle &= \mathbf{d} \sum_{\lambda'} |\mathbf{k}\lambda'\rangle \frac{\langle \mathbf{k}\lambda' | \nabla V | \mathbf{k}\lambda \rangle}{\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda'}} = \\ &= \mathbf{d} \sum_{\lambda'} |\mathbf{k}\lambda'\rangle \langle \mathbf{k}\lambda' | \nabla V | \mathbf{k}\lambda \rangle = \mathbf{d} \times \nabla |\mathbf{k}\lambda\rangle. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Видно, что последнее равенство может быть получено только при использовании математического свойства полноты волновых функций, которая набирается на всей энергетической шкале. В противном случае существует большая ошибка в определении длинноволнового предела динамической матрицы, а следовательно, влияющая и на любые \mathbf{q} .

Несмотря на неудовлетворительное количественное описание фононных спектров с помощью метода функций отклика, основанного на стандартной теории возмущений, структуры аномалий, присутствующие на дисперсионных кривых переходных металлов, качественно удалось объяснить с помощью многочисленных феноменологических моделей. Самая простая из них базируется на пренебрежении матричным элементом электрон-фононного взаимодействия. Величины, наиболее легко доступные в стандартных зонных расчетах — одноэлектронные энергии $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$, и поэтому весьма интересно проследить за поведением чисто зонного фактора $(f_{\mathbf{k}\lambda} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'}) / (\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}\lambda'})$ в выражении (3.32) как функции волнового вектора \mathbf{q} и проверить, какой эффект он может привнести в структуру фононного спектра. Как было указано Китонем и Луксом [25], а также Лью и другими [26], если поверхность Ферми имеет ярко выраженные особенности типа "нестинга" (т.е. складывания одной части поверхности с другой путем трансляции на некоторый волновой вектор \mathbf{q}_0), то можно ожидать пика в абсолютной величине функции поляризуемости и восприимчивости. Имеются, однако, существенные трудности, связанные с игнорированием \mathbf{q} -зависимости матричных элементов электрон-фононного взаимодействия и с тем, что пики такого рода малы по величине на достаточно гладком фоне, особенно, когда включены все межзонные переходы. Эти обстоятельства заведомо должны быть приняты во внимание при любых попытках анализа аномалий фононных спектров переходных металлов. Обзор других модельных теорий может быть найден в работе [7].

4. Метод линейных МТ-орбиталей для расчета зонной структуры

Как видно из предыдущего рассмотрения, центральным местом в теории расчета сил и динамики решетки является самосогласованное вычисление распределения электронной плотности для произвольной конфигурации атомов в элементарной ячейке кристалла. В связи с этим представляет интерес обсуждение современного состоя-

ния проблемы самосогласованного решения одночастичных уравнений методом функционала плотности и применение метода замороженных фононов к расчету фононных частот. Несмотря на очевидные недостатки метода замороженных фононов, связанные с ограниченностью его применимости лишь к высокосимметричным волновым векторам, он весьма универсален и может применяться как к системам с широкими зонами (простые металлы и полупроводники), так и к переходным металлам. Данное достоинство метода в основном обязано развитию и применению так называемых полнэлектронных (all-electron) методов зонной теории твердого тела.

При расчете полной энергии кристалла как функции смещения ядер важным моментом является правильный учет эффектов несферичности распределения электронной плотности и потенциала в междоузлиях элементарной ячейки кристалла, так как направленные друг к другу колебания атомов существенно искажают электронную плотность в этой области. Стандартной техникой решения уравнения Шрёдингера с потенциалом произвольной формы является использование вариационного принципа. Строится функционал, минимизация которого при варьировании одноэлектронных волновых функций приводит к уравнению Шрёдингера. При этом одноэлектронная волновая функция представляется в виде разложения по некоторому базису $|\chi_\alpha^k\rangle$:

$$|\mathbf{k}\lambda\rangle = \sum_\alpha |\chi_\alpha^k\rangle A_\alpha^{k\lambda}, \quad (4.1)$$

где $A_\alpha^{k\lambda}$ — коэффициенты разложения, которые для зафиксированного базиса $|\chi_\alpha^k\rangle$ предоставляют вариационную свободу функционала и находятся из решения матричной задачи собственных значений:

$$\sum_\alpha \langle \chi_\beta^k | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} | \chi_\alpha^k \rangle A_\alpha^{k\lambda} = 0. \quad (4.2)$$

Основная проблема здесь связана с конструированием подходящих пробных функций, осуществляющих представление блоховского состояния валентного электрона. В методе псевдопотенциала базисные функции — плоские волны, что, в частности, сильно упрощает разработку алгоритма вычисления зонной структуры. Однако, как уже говорилось, с уменьшением ширины валентной зоны разложение псевдодолговолновых функций по плоским волнам сходится все медленнее и медленнее, и метод псевдопотенциала теряет свои преимущества. В полнэлектронных методах кристаллическое пространство разделяется на неперекрывающиеся сферы, центрированные на каждом атоме (так называемые МТ-сферы), и остающуюся междоузельную область. В пределах МТ-сфер базисные функции представляют собой линейные комбинации численных решений радиального уравнения Шрёдингера, взятого со сферической частью потенциала, умноженные на сферические гармоники. Такое представление обеспечивает быструю сходимость базиса как для делокализованных, так и для локализованных состояний. В междоузельной области, где потенциал достаточно гладкий, базисные функции выбираются из решений уравнения Гельмгольца: $(-\nabla^2 - \kappa^2)f(\mathbf{r}) = 0$ (здесь κ^2 — средняя кинетическая энергия электрона в междоузельной области). В хорошо известном линейном методе присоединенных плоских волн [27, 28] (ЛППВ) они являются плоскими волнами, гладко сшитыми с

решениями радиального уравнения Шрёдингера на границах МТ-сфер. Несмотря на то, что этот полный базисный набор может, в принципе, воспроизводить правильное поведение блоховских состояний в междоузельной области, слабая сходимость плоских волн в случае не плотноупакованных, рыхлых, структур или суперъячеек приводит к серьезным ограничениям в скорости данного метода.

С другой стороны, представление локализованных орбиталей и, в особенности, представление линейных МТ-орбиталей [29] (ЛМТО) хорошо известно в связи с быстрой сходимостью базиса. Линейные МТ-орбитали в междоузельной области суть линейные комбинации функций Бесселя и Ханкеля, взятые при некоторой фиксированной энергии $\varepsilon = \kappa^2$. В частности, в стандартном методе ЛМТО [27], использующем приближение атомных сфер (ПАС) и условие $\kappa^2 = 0$, требуется всего девять орбиталей на атом для воспроизведения энергетических зон с ошибкой, не превышающей 10^{-3} Ry. За последние годы было развито несколько подходов, позволяющих учитывать несферичность потенциала (так называемые не МТ-поправки) в рамках этого метода. Вайрихом было предложено использование преобразования Фурье для ЛМТО в междоузельной области [30]. Такая формулировка не приводит к увеличению размерности матриц гамильтониана и перекрестия. Однако расчет вклада в гамильтониан от междоузельной области и вычисление распределения зарядовой плотности делает данное обобщение метода значительно временемемким. Блэхелем [31] была предпринята попытка использовать представление сильной связи для МТ-орбиталей и прямое нахождение плотности в заданных точках пространства. К сожалению, данная схема была проверена лишь на малом количестве материалов [31], и дальнейшее применение метода остается под вопросом. Недавно было предложено [32] для представления полной электронной плотности во всем пространстве использовать значения и первые производные МТ-орбиталей на границе МТ-сфер, где произведение двух МТ-орбиталей подгоняется под линейную комбинацию двух функций Ханкеля. Таким образом, распределение плотности может быть приближенно найдено путем интерполяции.

В [33] был предложен новый подход к решению этой проблемы, в котором используется представление сферических гармоник как в области МТ-сфер, так и в междоузлиях. Кристаллическое пространство разделяется на полиэдрические ячейки Вигнера–Зейтца, и МТ-орбитали представляются в виде одноцентровых разложений по сферическим гармоникам внутри сфер, окружающих полиэдры. Такие одноцентровые разложения будут правильно описывать плотность лишь в областях, принадлежащих атомным ячейкам. Следовательно, проблемы решения уравнения Пуассона и вычисления матричных элементов потенциала от межсферной области сводятся к нахождению эффективного метода интегрирования функций по области между сферой и границей полиэдра. Последнее может быть выполнено либо с применением техники разложения по сферическим гармоникам θ -функции [29], либо, как показано в [33], путем сведения объемных интегралов к поверхностным с помощью теоремы Гаусса. Преимущество предложенного подхода заключается в едином представлении всех величин через сферические гармоники для обеих обла-

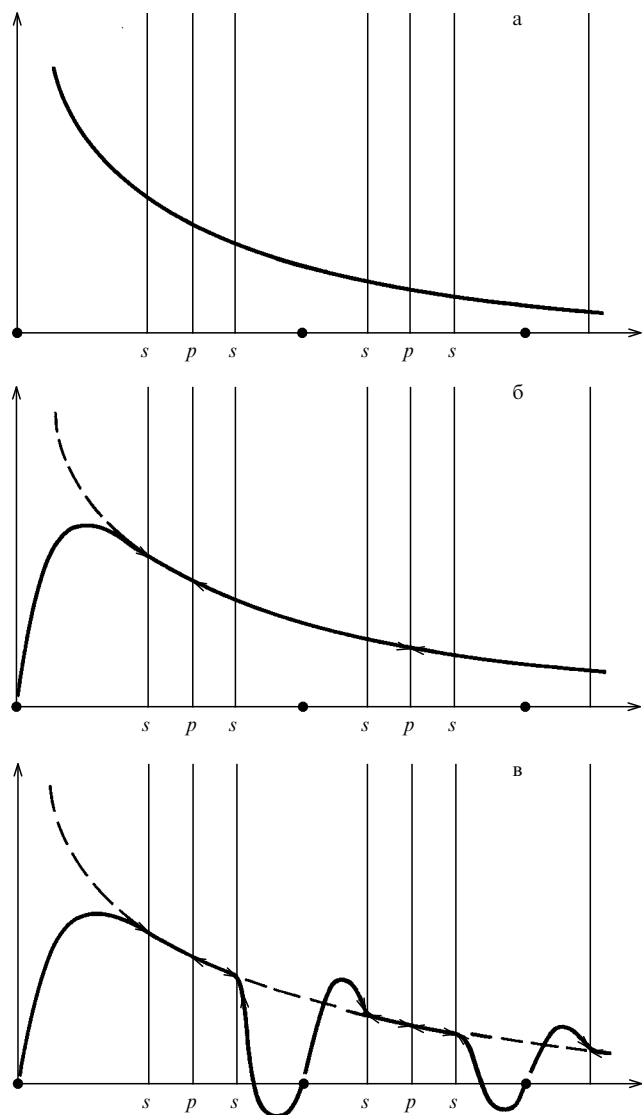


Рис. 1. Построение МТ-орбитали: (а) исходная оболочечная функция, (б) замена расходящейся части линейной комбинацией численных радиальных функций и регулярными функциями Бесселя в МТ-сфере в начале координат, а также замена во всех других полиэдрах (за исключением начала координат) хвостов одноцентровыми разложениями по функциям Бесселя (иллюстрируется стрелками), (в) замена функций Бесселя во всех МТ-сферах численными радиальными функциями. Вертикальные линии показывают границы МТ-сфер и полиэдров

тей пространства, что приводит к методу, вычислительная скорость которого всего лишь в несколько раз меньше скорости стандартного метода ЛМТО–ПАС. Данный подход сохраняет также простоту и физическую прозрачность метода ЛМТО–ПАС и может быть быстро внедрен в существующие компьютерные программы.

Рассмотрим более подробно построение линейных МТ-орбиталей. Пространство разделяется некоторым образом на полиэдрические ячейки Вигнера–Зейтца, описывающие каждый атом. Для этих атомных ячеек вводятся вписанные МТ-сферы, а также сферы, описывающие полиэдр. Обе сферы центрированы на узлах решетки. Рассмотрим так называемую оболочечную функцию, которой в методе ЛМТО является сингулярная функция Ханкеля $K_L(\mathbf{r}_R - \mathbf{t})$, центрированная на узле $\mathbf{R} + \mathbf{t}$, как показано на рис. 1а, и имеющая энергию $\varepsilon = \kappa^2$.

(Здесь и далее предполагается, что все радиальные функции с векторными обозначениями в скобках умножены на сферические гармоники, где L обозначает комбинированный индекс для lm ; нижний индекс R у \mathbf{r} обозначает разность $\mathbf{r} - \mathbf{R}$, где $\{\mathbf{R}\}$ — положения атомов в элементарной ячейке, а $\{\mathbf{t}\}$ — примитивные трансляции.) Внутри собственной сферы, центрированной на $\mathbf{R} + \mathbf{t}$, расходящаяся часть оболочечной функции заменяется на линейную комбинацию численных радиальных функций с условием гладкой сшивки на границе сферы. Радиальными функциями здесь являются решения уравнения Шрёдингера $\phi_{RL}(\mathbf{r}_R - \mathbf{t}, \varepsilon_{vRI})$, взятого со сферической частью потенциала и при некоторых энергиях ε_{vRI} в интересующей нас области, а также их энергетические производные $\dot{\phi}_{RL}(\mathbf{r}_R - \mathbf{t}, \varepsilon_{vRI})$. Внутри каждой другой атомной ячейки, центрированной на $\mathbf{R}' + \mathbf{t}'$, хвост оболочечной функции заменяется своим одноцентровым разложением по функциям Бесселя:

$$K_L(\mathbf{r}_R - \mathbf{t}) = \sum_{L'} J_{L'}(\mathbf{r}_{R'} - \mathbf{t}') S_{R'L'RL}(\mathbf{t}' - \mathbf{t}), \quad (4.3)$$

где $J_L(\mathbf{r}_R - \mathbf{t})$ — функции Бесселя, а $S_{R'L'RL}(\mathbf{t})$ — структурные константы в прямом пространстве. (Это проиллюстрировано на рис. 1б.) При том, что функции Ханкеля и Бесселя определяются выражениями

$$K_l(r) = -\frac{i(\kappa w)^{l+1}}{(2l-1)!!} h_l(\kappa r), \quad (4.4)$$

$$J_l(r) = \frac{1}{2} \frac{(2l-1)!!}{(\kappa w)^l} j_l(\kappa r), \quad (4.5)$$

где $h_l = j_l - in_l$ — обычные сферические функции Ханкеля, а j_l, n_l — сферические функции Бесселя и Неймана, выражение для структурных констант имеет вид

$$S_{R'L'RL}(\mathbf{t}) = \sum_{L''} \frac{8\pi(2l''-1)!!}{(2l'-1)!!(2l-1)!!} C_{LL''}^{L'} (\kappa w)^{l+l'-l''} \times \\ \times K_l(|\mathbf{t} - \mathbf{R}' + \mathbf{R}|) (-i)^{l''} Y_{L''}^*(\mathbf{t} - \mathbf{R}' + \mathbf{R}), \quad (4.6)$$

где w — средний радиус Вигнера–Зейтца и $C_{LL''}^{L'}$ — коэффициенты Гаунта. Линейные МТ-орбитали в итоге получаются заменой функций Бесселя во всех МТ-сферах на линейные комбинации ϕ_{RL} и $\dot{\phi}_{RL}$ (рис. 1в), выбранные так, чтобы ЛМТО была везде непрерывна и дифференцируема.

Последним шагом является выполнение суммирования по решетке МТ-орбиталей, центрированных на различных узлах, с фазовым сдвигом $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{t})$ для того, чтобы наши базисные функции удовлетворяли теореме Блоха. Это можно сделать достаточно просто, проводя лишь суммирование для структурных констант (4.6), поскольку сконструированные орбитали уже везде представлены как одноцентровые разложения. В итоге базисные функции получаются следующими:

$$\chi_{RL}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{R'}) = \Phi_{RL}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_R) \delta_{RR'} + \sum_{L'} \Phi_{R'L'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{R'}) S_{R'L'RL}^{\mathbf{k}}, \quad r_{R'} < s_{R'}, \\ \chi_{RL}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{R'}) = K_{RL}(\mathbf{r}_R) \delta_{RR'} + \sum_{L'} J_{R'L'}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_{R'}) S_{R'L'RL}^{\mathbf{k}}, \quad r_{R'} \in \Omega_{R'}^{\text{int}}, \quad (4.7)$$

где s_R — радиус МТ-сферы, $\Omega_{R'}^{\text{int}}$ — междоузельная область данного атома, а $S_{R'L'RL}^{\mathbf{k}}$ — фурье-представле-

ние для структурных констант (4.6):

$$S_{R'L'RL}^k = \sum_{\mathbf{t}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{t}) S_{R'L'RL}(\mathbf{t}). \quad (4.8)$$

Радиальными функциями $\Phi_{RL}^K(\mathbf{r}_R)$, $\Phi_{RL}^J(\mathbf{r}_R)$ здесь являются такие линейные комбинации решений ϕ_{RL} и $\dot{\phi}_{RL}$, которые гладко сшиваются с функциями Ханкеля и Бесселя на границе сфер.

Сделаем некоторые комментарии относительно разложений (4.7). Внутри неперекрывающихся МТ-сфер они сходятся достаточно быстро и легко вычисляются. С другой стороны, в междоузельной области данного атома Ω_R^{int} эти разложения сходятся медленно и вообще являются сходящимися лишь для радиусов \mathbf{r}_R , меньших расстояния между ближайшими узлами. Это, в частности, означает, что разделение пространства должно производиться на полиэдры, близкие по форме к компактным ячейкам Вигнера–Зейтца плотноупакованных структур, для которых расстояния между $\mathbf{r}_R \in \Omega^{\text{int}}$ и ближайшими соседями примерно равно 1/2. В случае открытых структур должна использоваться техника пустых сфер [34], во-первых, для того чтобы удалить области расходимостей одноцентровых разложений и, во-вторых, чтобы уменьшить число членов в суммах по L в выражении (4.7). При расчетах вмороженных фононов было найдено, что суммирование до $l_{\text{max}} = 8$ дает сходимость фононных частот порядка нескольких процентов. В частности, для Al и Si с двумя пустыми сферами эта точность может быть достигнута при $l_{\text{max}} = 6$, а в Nb, имеющем существенный d -характер валентных состояний, должно быть l_{max} не ниже 8.

Обсудим теперь выбор фиксированных энергий хвостов $\varepsilon = \kappa^2$. В оригинальной статье [27], где был развит метод ЛМТО, использовалось приближение $\kappa^2 = 0$, при котором, в частности, все формулы становятся простыми. Это приближение оправданно потому, что для плотноупакованных структур средняя кинетическая энергия валентных электронов приблизительно равна нулю в пределах энергетического окна порядка 1 Ry. Системы, интересующие нас, — это искаженные решетки, в которых междоузельная область должна рассматриваться более аккуратно. Известно много подходов для улучшения базисного набора метода ЛМТО [35, 36]. Следует отметить один из них [36], ставший популярным [37], в котором размер базиса увеличивается за счет использования более одной величины κ^2 . В то время как первая энергия κ^2 обычно помещается вблизи среднего потенциала в междоузельной области (так называемого МТ-нуля), вторая и, возможно, третья берутся большими и отрицательными (от -1 до -2 Ry). Преимущество данного подхода состоит в улучшении вариационной свободы базиса путем включения орбиталей типа используемых в методе ЛКАО (линейной комбинации атомных орбиталей). В то же время недостатком данного метода является то, что трехкратное увеличение размера базиса увеличивает время компьютерных расчетов в 27 раз.

В [33] предлагается использовать одну или, возможно, две энергии κ^2 , помещаемые в заполненную часть зоны. Такой выбор может быть непосредственно оправдан с помощью энергезависимой многократной теории рассеяния. Он может применяться для материалов с шириной валентной зоны $\lesssim 0,8$ Ry, где ожидается, что вклады типа $\partial K/\partial \kappa$ и $\partial^2 K/\partial \kappa^2$ в разложении будут

малыми. В случае материалов с широкими валентными зонами или в случае очень малых МТ-сфер должен использоваться базисный набор, состоящий из двух или более величин κ . Соответствующие энергии хвостов могут быть расположены вблизи дна и верха валентной зоны на расстоянии $\geq 1,0$ Ry. (Меньшие расстояния могут приводить к почти линейным МТ-орбиталам и сингулярной матрице перекрытия.)

В любом случае мы приходим к выбору положительных значений κ вместо отрицательных, и это может создать некоторые численные сложности. Проблема заключается в том, что использование положительных энергий хвостов делает структурные константы сингулярными, когда величина κ^2 равна энергии свободного электрона. Эта особенность также имеет место для $\mathbf{k} = 0$ в стандартном методе ЛМТО, и ее обходят отступлением от Γ -точки на некоторый малый вектор. Здесь мы можем формально рассматривать κ^2 как комплексную величину, и добавление малой мнимой части (обычно несколько сотых Ry) позволяет избавиться от этой технической трудности.

Перейдем к рассмотрению выражений для матриц гамильтониана и перекрытия. С базисным набором ЛМТО, определенным в (4.7), волновые функции валентных электронов $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ представляются в виде линейных комбинаций функций $|\chi_{RL}^k\rangle$ с коэффициентами $A_{RL}^{k\lambda}$, находящимися из вариационного принципа. Для одноэлектронного гамильтониана теории функционала плотности они получаются из следующей обобщенной задачи собственных значений:

$$\begin{aligned} \sum_{L,R} [\langle \chi_{R'L'}^k | -\nabla^2 + V^{\text{MT}}(\mathbf{r}) + V^{\text{NMT}}(\mathbf{r}) | \chi_{RL}^k \rangle - \\ - \varepsilon_{k\lambda} \langle \chi_{R'L'}^k | \chi_{RL}^k \rangle] A_{RL}^{k\lambda} = \\ = \sum_{L,R} (H_{R'L'RL}^k - \varepsilon_{k\lambda} O_{R'L'RL}^k) A_{RL}^{k\lambda} = 0, \end{aligned} \quad (4.9)$$

где $V^{\text{MT}}(\mathbf{r})$ обозначает сферическую, а $V^{\text{NMT}}(\mathbf{r})$ — несферическую части потенциала. Как легко видеть, вклады от различных областей пространства разделяются. Матрица гамильтониана и матрица перекрытия имеют вид

$$H_{R'L'RL}^k = H_{R'L'RL}^{\text{k,MT}} + H_{R'L'RL}^{\text{k,NMT}} + \kappa^2 O_{R'L'RL}^{\text{k,int}} + V_{R'L'RL}^{\text{k,int}}, \quad (4.10)$$

$$O_{R'L'RL}^k = O_{R'L'RL}^{\text{k,MT}} + O_{R'L'RL}^{\text{k,int}}. \quad (4.11)$$

Первое и второе слагаемые в (4.10), а также первое слагаемое в (4.11) обозначают интегралы по МТ-сферам, а другие — по междоузельной области. Именно, $H_{R'L'RL}^{\text{k,MT}}$ является матричным элементом оператора $-\nabla^2 + V^{\text{MT}}(\mathbf{r})$ и $H_{R'L'RL}^{\text{k,NMT}}$ — матричный элемент несферической части потенциала. Третье слагаемое в (4.10) является матричным элементом кинетической энергии в междоузельной области. Так как здесь базисные функции — решения уравнения Гельмгольца, оно тривиально выражается через междоузельный интеграл перекрытия (второе слагаемое в (4.11)). Последний член в (4.10) — матричный элемент междоузельного потенциала.

Все эти вклады представляются в качестве одно-, двух- и трехцентровых интегралов и являются про-

стыми обобщениями формул, используемых в стандартном методе ЛМТО. Радиальные матричные элементы рассчитываются с использованием свойств радиального уравнения Шрёдингера и его энергетической производной.

Междоузельный элемент матрицы перекрытия является интегралом двухцентрового типа, который выражается через произведение двух функций Ханкеля, центрированных на узлах \mathbf{R} и \mathbf{R}' . Будучи собственными функциями оператора $-\nabla^2$, они могут быть переразложены по функциям Бесселя и представлены в виде одноцентровых разложений (4.7), которые формально являются бесконечными рядами. В то время как такие одноцентровые разложения могут использоваться при оценке интеграла с помощью техники, предложенной в [33], это усложняет нахождение матрицы перекрытия. Лучший способ — использовать многоцентровые разложения и рассчитать междоузельную матрицу перекрытия с помощью тождества Грина [38].

Описанный полнопотенциальный метод ЛМТО имеет те же преимущества, что и известный метод функций Грина (или ККР). Не МТ-поправки из обеих областей пространства имеют одну и ту же форму и могут рассматриваться вместе. Они разделяются на зависящие от \mathbf{k} структурные константы и часть, зависящую от потенциала. Последняя может быть рассчитана только один раз перед циклом по точкам в \mathbf{k} -пространстве. Следовательно, основная часть затрат машинного времени будет идти на расчет сверток радиальных матричных элементов с матрицей S . Одноцентровые разложения (4.7) сходятся внутри МТ-сфер с $l_{\max} \leq 4$ и в междоузельной области с $l_{\max} \leq 8$. Это значит, что суммы в двух- и трехцентровых интегралах обязаны включать в себя высшие угловые моменты. Время счета в этом случае приблизительно равно времени решения задачи собственных значений и, таким образом, для базисных наборов с одной величиной k полное время вычисления матриц H и O с последующей их диагонализацией только в 2–2,5 раза больше, чем время, затрачиваемое в стандартном расчете методом ЛМТО–ПАС.

Потенциал $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V^{\text{MT}}(\mathbf{r}) + V^{\text{NMT}}(\mathbf{r})$ подразумевается разложенным по сферическим гармоникам как в МТ-сфере, так и в междоузельной области. Его обменно-корреляционная часть обычно находится путем прямого расчета в заданном наборе точек пространства и последующего разложения по сферическим гармоникам. Кулоновский вклад рассчитывается с помощью решения уравнения Пуассона внутри сферы, описывающей атомную ячейку. Вклад от внешнего пространства учитывается с помощью мультипольных зарядов каждой ячейки.

5. Расчеты сил и полной энергии в рамках метода линейных МТ-орбиталей

Как было сказано выше, в рамках теории функционала плотности изменение полной энергии кристалла, вызванное смещениями ядер атомов, может быть прямо рассчитано при помощи только что рассмотренного зонного метода ЛМТО, учитывающего эффекты несферичности плотности и потенциала. Однако, в то время как метод расчета полной энергии обычно дает процентную точность в предсказании частот атомных колебаний, он обладает недостатком, связанным с необходимостью

проведения нескольких самосогласованных расчетов для определения зависимости полной энергии от смещения атомов. Другой недостаток метода замороженных фононов связан с вычитанием энергий, имеющих порядки 10^4 Ry, для получения энергий фононов $\sim 10^{-3}$ Ry. Лучшим способом здесь является выполнение аналитического дифференцирования выражения для полной энергии по смещениям и расчету атомных сил, которые должны быть много более точными. В дальнейшем, при разработке метода расчета динамической матрицы в произвольной точке зоны Бриллюэна, это окажется весьма существенным обстоятельством, так как аналитическое вычисление первой производной силы по смещению является более простой задачей, чем вычисление второй производной полной энергии.

Согласно теореме Гелл-Мана–Фейнмана, сила, действующая на атом, есть электростатическая сила, действующая на его ядро, и, следовательно, может быть точно определена исходя из знания распределения полной зарядовой плотности в кристалле. К сожалению, последняя величина конструируется из одноэлектронных волновых функций, которые являются лишь приближенными решениями уравнения Шрёдингера, найденными с помощью вариационного принципа. Вследствие этого факта, рассчитанные по формуле Гелл-Мана–Фейнмана силы могут быть в высшей степени не точны. Так как, с другой стороны, атомные силы, найденные путем численного дифференцирования полной энергии по смещениям, дают хорошие результаты, к силе Гелл-Мана–Фейнмана должна быть прибавлена поправка, связанная с использованием неполного базисного набора для представления волновых функций. Это — так называемая поправка Пулея [39], исчезающая в точной теории многократного рассеяния [40], а также в расчетах, выполняемых методом псевдопотенциала для материалов с s - и p -электронами. Имеется ряд работ по исследованию этой проблемы в рамках полноэлектронных методов ЛМТО и ЛППВ [41, 31]. К сожалению, применимость предложенных формул остается весьма проблематичной ввиду отсутствия конкретных вычислений. С другой стороны, представленный в [33] вывод проверен на ряде конкретных расчетов фононных частот. Результаты расчетов сравниваются с соответствующими вычислениями, выполненными с помощью метода полной энергии, и демонстрируют хорошую точность для практического использования предлагаемой формулы. (Независимо аналогичный вывод формулы для расчета сил в рамках метода ЛППВ был недавно предложен в [42].)

В литературе известны два подхода к расчету сил, действующих на атомы в кристалле. Эти подходы основаны на фундаментальном свойстве функционала полной энергии $E\{\rho, V_{\text{ext}}\}$, зависящего от полного распределения плотности электронов ρ и внешнего кулоновского потенциала ядер V_{ext} : при заданном V_{ext} этот функционал экстремален при варьировании ρ и достигает своего минимума на правильном распределении электронной плотности. Отсюда вытекает важное свойство: при изменении внешнего потенциала полная производная E по смещению атома равна ее частной производной, т.е. $dE/d\mathbf{R} = \partial E/\partial\mathbf{R}$, тогда как

$$\frac{\delta E}{\delta \rho} \frac{d\rho}{d\mathbf{R}} = 0$$

вследствие условия стационарности. Это так называемая теорема Гелл-Мана–Фейнмана, и первый из известных подходов к расчету сил основан на ее использовании. Согласно ей, как это было уже продемонстрировано в предыдущих разделах этого обзора, сила выражается лишь через изменение внешнего поля как интеграл:

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}} = \int \rho \frac{\partial V_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}, \quad (5.1)$$

и, на первый взгляд, может быть тривиально найдена, если известно распределение плотности электронов. Последнее утверждение является верным лишь при расчетах, выполняемых в рамках метода псевдопотенциала, где в качестве базиса используются не зависящие от положений атомов плоские волны. Однако большое количество расчетов, выполненное с другими базисными функциями в рамках методов ЛМТО и ЛППВ, показывает, что эта формула может давать результаты, на 2–3 порядка отличающиеся от действительности. Второй подход основан на теореме сил Андерсена (см., например, [43]), которая рассматривает полную энергию не как функционал плотности, а как функционал потенциала. Согласно этой теореме, сила, действующая на ядро, и все электроны, находящиеся внутри произвольной поверхности Σ , окружающей данное ядро, равна

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}} = \frac{\delta}{\delta \mathbf{R}} \left(\sum_{\mathbf{k}, \lambda} f_{\mathbf{k}\lambda} \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \right) + \mathbf{F}_{\text{ES}} + \mathbf{F}_{\text{xc}}, \quad (5.2)$$

где первый член отвечает изменению одноэлектронных энергий, связанному с виртуальным перемещением замороженного потенциала, \mathbf{F}_{ES} — электростатическая сила между электронным и ядерным зарядами вне и внутри поверхности, а \mathbf{F}_{xc} — обменно-корреляционный вклад. Если движение электронов самосогласованно, действующая на них сила равна нулю, и, следовательно, рассчитанная по (5.2) величина отвечает искомой силе, действующей на ядро. Данная формулировка является более общей, чем предыдущая, так как позволяет рассматривать электронный вклад в производную полной энергии, который может быть отличен от нуля, если одноэлектронные волновые функции найдены приближенно. Одна из проблем здесь заключается в рецепте выбора поверхности Σ .

На самом деле в практических расчетах полная энергия *не является* функционалом ни зарядовой плотности, ни потенциала. Для минимизации функционала электронная плотность представляется в виде

$$\sum_{\mathbf{k}, \lambda} f_{\mathbf{k}\lambda} |\psi_{\mathbf{k}\lambda}|^2,$$

где волновые функции разлагаются по некоторому базисному набору

$$|\mathbf{k}\lambda\rangle = \sum_{\alpha} |\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}.$$

Следовательно, при зафиксированном базисе вариационная свобода функционала предоставлена только коэффициентами $A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$, и полная энергия обладает свойством стационарности при варьировании только этих коэффициентов. Такой вариационный принцип приводит к матричной задаче собственных значений вида (4.2), которая получается не только как вариационное решение одноэлектронного уравнения Шрёдингера, но

также и как результат глобальной минимизации функционала полной энергии. Это достаточно очевидное и отсутствующее в литературе утверждение весьма важно для понимания вывода любой формулы для расчета сил. Из него следует, что полная производная $dE/d\mathbf{R}$ равна частной производной $\partial E/\partial \mathbf{R}$, в то время как

$$\frac{dE}{d\{A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}\}} \frac{d\{A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}\}}{d\mathbf{R}} = 0.$$

Обсудим весьма простой и *практически реализуемый* способ нахождения сил, основанный на последней теореме. Предположим, мы выполнили самосогласованный расчет для атомной конфигурации $\{\mathbf{R}\}$ и нашли коэффициенты $A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}\{\mathbf{R}\}$ так же, как и $E\{\mathbf{R}\}$. Предположим далее, что мы выполняем расчет для конфигурации $\{\mathbf{R} + \delta\mathbf{R}\}$, но не решаем задачу собственных значений, а подставляем вариационные коэффициенты из предыдущего расчета, т.е. снова $A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}\{\mathbf{R}\}$. Так как наш базис подстраивается под потенциал, на самом деле необходимо провести неполное самосогласование, но на каждом его цикле пользоваться старыми $A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}\{\mathbf{R}\}$. Таким путем мы найдем полную энергию для искаженной конфигурации $\tilde{E}\{\mathbf{R} + \delta\mathbf{R}\}$. (Знак "тильда" означает, что найденная энергия не является точной полной энергией для рассматриваемой конфигурации.) Как следует из только что сформулированной теоремы, для нахождения силового поля в конфигурации $\{\mathbf{R}\}$ мы можем численно дифференцировать функцию $\tilde{E}\{\mathbf{R} + \delta\mathbf{R}\}$ вместо точной зависимости $E\{\mathbf{R} + \delta\mathbf{R}\}$. Такая схема требует проведения полного самосогласования лишь один раз, не требует сколько-нибудь значительной модификации компьютерных программ и, следовательно, должна быть весьма эффективной. Мы, однако, сейчас попытаемся прямо вывести формулу для расчета сил, что, естественно, еще более эффективно и также будет необходимо при разработке теории линейного отклика, рассматриваемой в следующем разделе.

Выполним непосредственное дифференцирование полной энергии кристалла (3.25) по положению атома в узле \mathbf{R} . Предполагая, что плотность электронов самосогласованна, получим

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}} = \int \rho \frac{\partial V_{\text{ext}}}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r} + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} f_{\mathbf{k}\lambda} \left\langle \frac{d\psi_{\mathbf{k}\lambda}}{d\mathbf{R}} \left| -\nabla^2 + V_{\text{eff}} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} \right| \mathbf{k}\lambda \right\rangle,$$

где первое слагаемое отвечает результату Гелл-Мана–Фейнмана, а второе — поправка Пулея, связанная с неполнотой базисного набора. Представим одноэлектронную волновую функцию разложенной по линейным МТ-орбиталям. Тогда для нахождения этой поправки необходимо вычислить следующий матричный элемент:

$$\langle \delta\chi_{RL}^{\mathbf{k}} | -\nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} | \mathbf{k}\lambda \rangle, \quad (5.3)$$

который, очевидно, не равен нулю, если $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ найдены вариационным образом. (Вклад, соответствующий изменению вариационных коэффициентов A , исчезает, так как $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ удовлетворяют матричной задаче собственных значений вида (4.2).) Изменение

$$|\delta\chi_{RL}^{\mathbf{k}}\rangle = \left| \frac{d\chi_{RL}^{\mathbf{k}}}{d\mathbf{R}} \right\rangle$$

МТ-орбитали является разностью между МТ-орбиталями $|\chi_{R+\delta RL}^k\rangle$ и $|\chi_{RL}^k\rangle$, определенными для конечной и начальной атомной конфигурации соответственно. Рассмотрим приближение, состоящее в замене точной орбитали $|\chi_{R+\delta RL}^k\rangle$ орбиталью $|\tilde{\chi}_{R+\delta RL}^k\rangle$, сконструированной из решений ϕ_{RL} и $\dot{\phi}_{RL}$ для невозмущенного кристалла. Это приведет к "жесткой" части в изменении $|\delta\chi_{RL}^k\rangle$, которая содержит $-\delta\mathbf{R}'\nabla\chi_{RL}^k(\mathbf{r}_{R'})$ в каждой атомной ячейке R' плюс вклад, связанный с изменением структурных констант. Эта жесткая часть отклика может быть использована достаточно просто для оценки (5.3). Не учтенным вкладом является мягкая часть $|\delta^s\chi_{RL}^k\rangle$, связанная с изменениями $\delta^s\phi$, $\delta^s\dot{\phi}$, и ближайшей задачей будет доказательство того, что данным вкладом в силу можно пренебречь. Так как наши пробные функции в междоузельной области не зависят от потенциальных параметров, мягкий вклад отличен от нуля только внутри МТ-сфер. Следовательно, ошибка в определении силы будет пропорциональна следующему матричному элементу:

$$\langle\delta^s\chi_{RL}^k|-\nabla^2+V-\varepsilon_{k\lambda}|\mathbf{k}\lambda\rangle_{\Omega_{MT}}, \quad (5.4)$$

где объем интегрирования распространяется на область МТ-сфер и где индуцированная орбиталь $|\delta^s\chi_{RL}^k\rangle$ равна нулю и имеет нулевую радиальную производную на границе сферы. Напишем уравнение изменения радиальных функций:

$$(-\nabla^2+V^{MT}-\varepsilon_v)\delta^s\phi+\delta^sV^{MT}\phi=0, \quad (5.5)$$

где δ^sV^{MT} — мягкое изменение сферической части потенциала. (Уравнение для энергетических производных получается прямым дифференцированием (5.5).) Так как потенциал зависит от плотности, мы можем записать

$$\delta^sV^{MT}=(\delta^sV_{ext})^{MT}+\frac{dV^{MT}}{d\rho}\frac{d\rho}{d\phi}\delta^s\phi,$$

где вклад, содержащий изменение коэффициентов $\delta A_x^{k\lambda}$, т.е.

$$\frac{d\rho}{d\{A_x^{k\lambda}\}}\delta A_x^{k\lambda},$$

исчезает в силу вариационного принципа, сформулированного в начале данного раздела. Это для нас важно, так как мы, в принципе, можем провести самосогласование уравнения (5.5) на радиальном уровне и найти точную силу. Однако очевидно, что основная часть изменения сферической части потенциала связана с некоторым постоянным сдвигом V^{MT} на энергетической шкале внутри каждой МТ-сферы: $\delta^sV^{MT}(r)=\text{const}$. Тогда изменение радиальных функций, согласно (5.5), есть $\delta^s\phi=-\text{const}\times\dot{\phi}$, его энергетическая производная равна $\delta^s\dot{\phi}=-\text{const}\times\ddot{\phi}$, а первая часть ошибки в определении силы оценивается интегралом

$$\int_{\Omega_{MT}}V^{NMT}\dot{\rho}d\mathbf{r},$$

который является пренебрежимо малым, так как плотность электронов практически не зависит от центров линейаризации ε_v . Вторая часть ошибки, возникающая от

матричного элемента оператора $-\nabla^2+V^{MT}$ в (5.4), непосредственно связана с линейаризованным характером МТ-орбиталей и также может быть существенно малой, если параметры ε_v выбраны в центрах тяжести заполненной части зоны. Данное рассмотрение оправдывает сделанное приближение с теоретической точки зрения.

При учете лишь жесткого смещения МТ-орбиталей, центрированных на атомах, пренебрегая изменением формы этих МТ-орбиталей, можно получить более наглядную формулировку теоремы сил. Разделим для этого, как было сделано в предыдущем разделе, пространство на ячейки Вигнера–Зейтца. Тогда полная сила может быть записана в виде [33]

$$\mathbf{F}_R=\sum_{\mathbf{k},\lambda}f_{k\lambda}\frac{\delta\varepsilon_{k\lambda}}{\delta\mathbf{R}}+\mathbf{F}_R^M+\int_{\Omega_R}\nabla[\rho(\mathbf{r})V_C(\mathbf{r})]d\mathbf{r}+ \int_{\Omega_R}\nabla[\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})]d\mathbf{r}-V_0\int_{\Omega_R}\nabla\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (5.6)$$

где последние три вклада, очевидно, также являются интегралами по поверхностям полиэдра. Представленный результат дает не что иное как известную теорему сил Андерсена [43] и выражает силу через изменение в сумме одноэлектронных энергий под действием виртуальных смещений замороженных потенциалов плюс электростатический вклад Маделунга \mathbf{F}_R^M , а также поверхностные члены. (Здесь V_0 обозначает начало отсчета на энергетической шкале: так называемый МТ-нуль.) Это и не удивительно, поскольку, согласно данной теореме, для расчета силы необходимо самосогласованный кристаллический потенциал при смещениях атомов полагать фиксированным. Так как базисный набор подстраивается под него, это приводит лишь к жесткому сдвигу центрированных на атомах базисных функций, повторяющих движение своих замороженных потенциалов.

Кратко скажем о практической стороне расчета. Так как все поверхностные интегралы и \mathbf{F}_R^M находятся достаточно просто, основная трудность заключается в расчете изменения собственных значений $\delta\varepsilon_{k\lambda}/\delta\mathbf{R}$ для каждой точки \mathbf{k} и зоны λ . Было оценено, что в этом случае время расчета увеличивается примерно на 50 % от времени, затрачиваемого на решение задачи собственных значений, и, следовательно, расчеты сил должны быть весьма эффективны.

Далее представлены результаты расчетов, выполненные методом полной энергии и с помощью формулы сил, для ряда фоновых мод в Si, Nb и Al. Результаты сравниваются с существующими данными расчетов по методам ЛППВ, псевдопотенциала и по другой версии метода ЛМТО, а также с экспериментальными данными. Сделаем несколько комментариев относительно вычислений. Во-первых, для всех материалов использовался базисный набор с одной k , что делает матрицы гамильтониана и перекрытия низкоразмерными. Во-вторых, так как метод использует одноцентровые разложения по сферическим гармоникам для волновых функций, зарядовой плотности и потенциала в междоузельной области, в суммировании по L должны быть учтены высшие угловые моменты. Использовались $l_{\max}=6-8$ (специфицируется ниже) для разложения хвостов s -, p - и d -

орбиталей. (Матрица перекрытия сходится намного быстрее в результате многоцентровых разложений для МТ-орбиталей в междоузельной области.) Хотя для достижения сходимости полной энергии порядка 10^{-3} Ry на атом необходимо использовать $l_{\max} = 10-12$, сходимость разности энергий между искаженной и неискаженной решетками или атомных сил, рассчитанных для заданной атомной геометрии, достигается при $l_{\max} = 6-8$, что является вполне достаточным для наших целей. Волновые функции разлагаются до $l_{\max} = 4$ во всех расчетах, в то время как зарядовая плотность и потенциал разлагаются до $l_{\max} = 8$. Последний комментарий связан с рассмотрением полуостовных состояний. Так как МТ-сферы должны сохраняться одинаковыми для всех искаженных конфигураций данной решетки и не перекрываться, они становятся достаточно малыми. Вследствие этого амплитуда высоколежащих (от -10 Ry и выше) остовных состояний имеет конечное значение на границе сферы. Такие состояния рассматриваются как зонные, и рассчитываются в отдельных энергетических окнах в предположении отсутствия гибридизации с валентной зоной. С другой стороны, высоколежащие остовные уровни находятся из атомного расчета как решения уравнения Дирака, взятого со сферической частью потенциала, и пересчитываются на каждой итерации самосогласования.

Обсудим результаты расчетов для оптического Γ -фонона в Si. Эта мода вычисляется путем сдвига двух атомов кремния вдоль направления (111). Геометрия положений атомов задается как $\pm(1/8 + x)a(1, 1, 1)$, где $a = 10,26$ ат. ед. — экспериментальный параметр решетки. В расчет также включены две пустые сферы, следующие за атомами кремния, что является стандартной практикой при использовании метода ЛМТО. Их положения также изменялись для сохранения полного числа операций симметрии при искажении. Базисный набор, представляющий волновые функции, имеет разложение по сферическим гармоникам до $l_{\max} = 6$. Фиксированная энергия хвоста выбрана равной $0,1$ Ry. Остовные состояния $2s$ и $2p$ считаются валентными с энергиями хвостов равными $-9,4$ и $-6,4$ Ry соответственно. Радиусы всех МТ-сфер выбраны равными $2,10$ ат. ед. Использовался обменно-корреляционный потенциал из [44] и применялся метод тетраэдров [45] для интегрирования по зоне Бриллюэна.

Результаты этого расчета представлены в табл. 1. Здесь мы приводим величину частоты рассматриваемой моды, а также силовой постоянной третьего порядка, вычисленных с помощью формул для полной энергии и силы. Результаты также сравниваются с расчетами Йю, Синха и Кракауэра [42] по методу ЛППВ, псевдопотенциальными вычислениями Йена и Козна [46], с результатом другого расчета методом ЛМТО Метфесселя, Родригиза и Андерсена [37], а также с экспериментальными данными. Снова видно, что согласие между расчетами по полной энергии и атомным силам превосходное. Ошибка равна $0,5\%$ и сравнима с ошибкой, полученной методами ЛППВ и псевдопотенциала. Все результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом; точность выполненных расчетов близка к точности другого ЛМТО-расчета, а также к результатам Йю, Синха, Кракауэра и Йена, Козна.

Полные энергии и силы были рассчитаны для H -фонона в Nb. Продольные и поперечные моды ОЦК-

Таблица 1. Частота оптического Γ -фонона в Si и силовая постоянная третьего порядка k_{xyz} в Si (результаты расчетов различными методами и экспериментальные данные)

Метод	ω , ТГц	k_{xyz} , Ry/ a_B^3
Данная работа: полная энергия	15,43	0,4304
атомные силы	15,51	0,4338
ЛППВ [42]: полная энергия	15,37	0,4026
атомные силы	15,40	0,4030
Псевдопотенциал [46]: полная энергия	15,16	0,357
атомные силы	15,14	0,355
ЛМТО [37]: полная энергия	15,47	0,4212
Эксперимент	15,53 [47]	0,3820 [48]

решетки в точке $H = (0, 0, 1) \cdot 2\pi/a$ являются вырожденными ($a = 6,22$ ат. ед. — экспериментальный параметр решетки). Детали вычислений следующие. Использовался базис s, p, d с одной k , имеющий одноцентровое разложение, обрезанное на $l_{\max} = 8$. Фиксированная энергия хвоста МТ-орбитали выбрана равной $0,5$ Ry приблизительно в центре тяжести заполненной части зоны с малой мнимой добавкой, равной $0,03$ Ry. Уровни $4s$ и $4p$ также считались валентными с энергиями хвостов, равными -3 и -5 Ry соответственно. Радиус МТ-сферы в Nb был выбран равным $2,568$ ат. ед., и для интегрирования по зоне Бриллюэна при помощи метода тетраэдров использовалось 60 k-точек. В табл. 2 представлены рассчитанные значения полной энергии для четырех искаженных конфигураций, отсчитанной от равновесной конфигурации. Смещения δ даны в пересчете на отдельный атом в единицах параметра решетки. Для численного расчета сил использовалась полиномиальная интерполяция шестого порядка четной серией (из-за симметрии). С ее помощью были получены значения силы для каждой величины δ . В табл. 2 для сравнения приведены также результаты расчетов по формуле (5.6). Видно, что различие между ними меньше $1,8\%$, что близко к ошибке $0,8\%$, найденной ранее для Si. Используя эти данные, из расчета по полной энергии мы оценили частоту H -фонона и нашли ее равной $6,56$ ТГц. Результат расчета по выражению для сил дает $6,60$ ТГц, что лишь на $0,7\%$ больше предыдущей величины и на $1,7\%$ больше экспериментально полученной частоты, равной $6,47$ ТГц [49]. Мы, таким образом, делаем вывод, что согласие с экспериментом хорошее.

Таблица 2. Полная энергия, отсчитанная от равновесной конфигурации, и атомные силы как функции смещения δ (в единицах параметра решетки) для H -фонона в Nb

δ	0,005	0,010	0,015	0,020
$\Delta E_{\text{tot}}, 10^{-3}$ Ry	0,1668	0,6781	1,5696	2,8403
$F_{\text{num}}, \text{Ry}/a_B$	0,01073	0,02241	0,03494	0,04623
$F_{\text{calc}}, \text{Ry}/a_B$	0,01070	0,02233	0,03453	0,04706

В качестве последнего примера рассмотрим расчет X -фонона в ГЦК-Al. Для представления валентных состояний с $\kappa^2 = 0,3$ Ry использовались МТ-орбитали $3s, 3p$ и $3d$ ($\text{Im } \kappa^2 = 0,03$ Ry точно так же, как и в предыдущих расчетах). МТ-орбитали $2s$ и $2p$ использовались для

описания низколежащих уровней с $\kappa^2 = -6,5$ Ry и $\kappa^2 = -4$ Ry соответственно. Базис имел одноцентровое разложение до $l_{\max} = 6$. Параметр решетки равен 7,64 ат.ед. и радиус МТ-сферы Al выбран равным 2,623 ат.ед. Так как для ГЦК-решетки в точке $X = (0, 0, 1) \cdot 2\pi/a$ продольные и поперечные моды не вырождены, были проведены два отдельных расчета. При интегрировании по зоне Бриллюэна для расчета продольной моды использовалось 75 \mathbf{k} -точек и 75 \mathbf{k} -точек — для низкосимметричной поперечной моды. Результаты расчетов представлены в табл. 3, где они сравниваются с измеренными частотами [49]. Согласие между расчетом по формулам для полной энергии и для сил хорошее, однако различие больше, чем найдено у Si и Nb, и составляет 7 %. Все теоретические значения близки к экспериментальным с ошибкой, не превышающей 4,5 %.

Таблица 3. Рассчитанные по полной энергии и атомным силам, а также измеренные частоты для X-фонона в Al (в ТГц)

Мода	Полная энергия	Атомные силы	Эксперимент [49]
Продольная	9,38	10,05	9,69
Поперечная	5,62	6,07	5,79

6. Вариационная теория линейного отклика

Перейдем к разработке теории линейного отклика, основанной на использовании МТ-базисных наборов, преимущества которых были подробно изложены в двух предыдущих разделах данного обзора. Заметим, что проблема сходимости поляризуемости (3.32), связанная с суммированием по высоковозбужденным состояниям, и, как следствие, нарушение акустического правила сумм, кажется надуманной. Действительно, рассмотрим вычисление какого-либо фонона в рамках метода полной энергии, описанного в предыдущем разделе. Для простоты положим \mathbf{q} равным нулю. Тогда смещение всех атомов базиса в элементарной ячейке на некоторое расстояние \mathbf{d} ничего не меняет в процессе вычислений, т.е. просто сдвигается начало координат в прямом пространстве. Самосогласованная плотность, очевидно, инвариантна при таком смещении базиса и зависит лишь от взаимных расстояний между атомами. При этом акустическое правило сумм выполняется тождественно, и если бы мы захотели найти изменение плотности в системе координат неискаженной решетки, то получили бы $\mathbf{d} \times \nabla \rho$. Отсюда можно заключить, что основная проблема возникает при попытке переразложения смещенной плотности и волновых функций относительно начала координат исходной решетки. Так как последние осциллируют в области ионного остова, их жесткое смещение приводит к поправкам первого порядка в исходной системе координат вида $\mathbf{d} \times \nabla |\mathbf{k}\lambda\rangle$, также имеющим сильные коротковолновые осцилляции, для воспроизведения которых требуется математически полная система функций. Следовательно, любая теория описания атомных колебаний должна автоматически учитывать такие жесткие сдвиги.

Весьма элегантный метод, позволяющий избавиться от суммы по заполненным состояниям в выражении для поляризуемости (3.32) был предложен Штернхаймером [50] в связи с расчетами атомной поляризуемости. Он основан на решении дифференциального уравнения,

которому удовлетворяют поправки первого порядка. Рассмотрим одноэлектронное уравнение Шрёдингера, в котором к эффективному потенциалу теории функционала плотности (ТФП) добавлено слабое возмущение. Разлагая одноэлектронные волновые функции в ряд по параметру малости этого возмущения и ограничиваясь членами первого порядка, получим

$$(-\nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})|\delta\mathbf{k}\lambda\rangle + (\delta V_{\text{eff}} - \delta\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})|\mathbf{k}\lambda\rangle = 0.$$

Так как в теории динамики решетки возмущение имеет вид суперпозиции волн вида (3.28), то же самое справедливо и для поправок первого порядка, как было показано в предыдущем разделе. Для отличных от нуля волновых векторов \mathbf{q} можно заключить, что поправки первого порядка к одноэлектронным энергиям всегда равны нулю, так как

$$\delta\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} = \langle \mathbf{k}\lambda | \delta V_{\text{eff}} | \mathbf{k}\lambda \rangle = 0$$

из-за того, что подынтегральное выражение ведет себя как функция

$$\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(\pm i\mathbf{q}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = \exp(\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

умноженная на функцию периодическую на решетке, и интеграл от этого выражения по всему пространству тождественно равен нулю. Следовательно, можно написать

$$(-\nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})|\delta^\pm\mathbf{k}\lambda\rangle + \delta^\pm V_{\text{eff}}|\mathbf{k}\lambda\rangle = 0. \quad (6.1)$$

Итак, мы получили неоднородное дифференциальное уравнение второго порядка для поправок к волновым функциям. Так как последние являются блоховскими волнами, данное уравнение может быть решено лишь в одной элементарной ячейке. Единственным условием здесь, как и в исходном уравнении Шрёдингера, является соблюдение граничных условий, накладываемых теоремой Блоха.

Рассмотрим преимущества данного метода. Во-первых, он не требует введения суперъячеек, как это делается в методе в замороженных фононов и, следовательно, применим для любых \mathbf{q} . Во-вторых, он не требует знания каких-либо возбужденных состояний, так как уравнение (6.1) связывает поправки первого порядка, которые согласно (3.29) необходимо найти лишь для заполненных состояний, с самими заполненными состояниями. Данное обстоятельство позволяет избавиться от трудности метода теории возмущений для функций отклика, связанного с суммированием по высоковозбужденным энергетическим уровням. Как следствие этого, акустическое правило сумм выполняется тождественно, поскольку градиент волновой функции удовлетворяет уравнению (6.1) с потенциалом вида ∇V , т.е.

$$(-\nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda})\nabla|\mathbf{k}\lambda\rangle + \nabla V|\mathbf{k}\lambda\rangle = 0.$$

Описанный подход к проблеме динамики решетки был предложен в [51] и независимо в [52], где было дано обобщение метода Штернхаймера в рамках псевдопотенциального формализма и продемонстрировано его применение на примере расчета фононного спектра Si. Использование плоских волн в качестве базиса [53] весьма элегантно и позволяет не принимать во внимание поправки, связанные с изменением базисных функций при смещениях. Именно благодаря последнему факту расчеты атомных сил в методе замороженных фононов, а также расчеты динамической матрицы в теории линей-

ного отклика могут быть выполнены по формулам, основанным на теореме Гелл-Мана–Фейнмана. К сожалению, как уже неоднократно говорилось, очень медленная сходимость разложения псевдопотенциальных волновых функций по плоским волнам в случае систем с узкими зонами не позволяет использовать этот метод для расчета фононов в переходном металле.

Конструирование быстросходящегося базисного набора для представления поправок первого порядка является центральным местом метода, предложенного в [4]. В этой работе использовалось представление МТ-орбиталей, что позволяет рассчитывать фононные спектры *любых* кристаллов, включая переходные металлы. Метод также является достаточно быстрым и точным: время расчета динамической матрицы для произвольного вектора \mathbf{q} сравнимо с временем, затрачиваемым на самосогласованный расчет зонной структуры невозмущенного кристалла; точность рассчитанных фононных частот обычно составляет несколько процентов.

Существуют две проблемы, связанные с использованием МТ-базисных функций в теории линейного отклика. Первая проблема связана с тем, что невозмущенные энергетические зоны $\varepsilon_{\mathbf{k}\lambda}$ и волновые функции $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ получены в этом базисе с использованием вариационного принципа Рэлея–Ритца. Они не являются *точными* решениями одноэлектронного уравнения Шрёдингера. Следовательно, необходима вариационная формулировка теории линейного отклика. Вторая проблема, уже неоднократно обсуждавшаяся нами, связана с тем, что МТ-базисные функции подстраиваются под невозмущенный одноэлектронный потенциал и поэтому в прямом виде не могут использоваться в качестве базиса для разложения поправок первого порядка. Они должны быть реконструированы для того, чтобы учесть особенности возмущения. В частности, присоединенные парциальные волны внутри МТ-сфер должны следовать за движением своих атомов, чтобы учесть жесткий сдвиг волновой функции в области атомного остова.

Вариационная формулировка метода линейного отклика необходима в связи с решением линеаризованного уравнения Шрёдингера (6.1) с помощью разложения поправок первого порядка к одноэлектронным волновым функциям по базису МТ-орбиталей. Найдем энергетический функционал, минимизация которого по $|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle$ приводит к уравнению (6.1). Если исходное уравнение Шрёдингера получается как условие, которому должны удовлетворять волновые функции, минимизирующие функционал полной энергии, то интересующий нас функционал может быть получен путем разложения полной энергии по изменению внешнего потенциала (по смещениям ядер) до членов второго порядка малости. Наиболее общая форма такого разложения имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \delta^{(2)}E &= \sum f_{\mathbf{k}\lambda} \langle \delta^+ \delta^- \mathbf{k}\lambda + \delta^+ \delta^- \mathbf{k}\lambda | - \nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} | \mathbf{k}\lambda \rangle + \\ &+ 2 \sum f_{\mathbf{k}\lambda} \langle \delta^+ \mathbf{k}\lambda | - \nabla^2 + V - E_{\mathbf{k}\lambda} | \delta^+ \mathbf{k}\lambda \rangle + \\ &+ \int \delta^+ \rho \delta^- V_{\text{eff}} \mathbf{d}\mathbf{r} + \int \delta^+ \rho \delta^- V_{\text{ext}} \mathbf{d}\mathbf{r} + \\ &+ \int \rho \delta^+ \delta^- V_{\text{ext}} \mathbf{d}\mathbf{r} + \text{с.с.}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

где $|\delta^{\pm}\delta^{\mp}\mathbf{k}\lambda\rangle$ обозначает поправки второго порядка к волновым функциям. Мы специально сохранили первый вклад в этом уравнении, так как невозмущенные волновые функции являются лишь приближенными решениями уравнения Шрёдингера, как это имеет место в методе ЛМТО, в котором они находятся из матричной задачи собственных значений вида (4.9). Варьирование этого выражения по $|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle$ при учете индуцированной плотности в виде (3.29) приводит к условию, которому должны удовлетворять поправки первого порядка, минимизирующие $\delta^{(2)}E$, — к дифференциальному уравнению Штернхаймера, в котором изменение одноэлектронного потенциала $\delta^{\pm}V_{\text{eff}}$ должно находиться самосогласованным образом согласно (3.31). Представленное выражение — изменение полной энергии ТФП (ее электронной части) во втором порядке — и есть не что иное, как электронный вклад в динамическую матрицу. (Вклад от ядер дается соответствующей эвальдовской суммой и находится тривиально.) Свойство экстремальности непосредственно вытекает из вариационного принципа Хохэнберга–Кона и позволяет рассчитывать динамическую матрицу достаточно аккуратно: в то время как поправки первого порядка и сами зарядовые плотности точны вариационно, ошибка будет лишь второго порядка малости по ошибке в $|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle$. Выражение (6.2) в своем минимуме не содержит второго и третьего вкладов и поэтому может интерпретироваться как результат, вытекающий из теоремы Гелл-Мана–Фейнмана (последние два вклада) плюс поправка на неполноту базисного набора (первый член в (6.2)). Последняя вызвана приближенным характером невозмущенных состояний $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ и совершенно аналогична силе Пулея, известной в расчетах атомных сил, описанных в разделе 3.

Укажем еще одно важное свойство, вытекающее из экстремальности динамической матрицы и связанное с расчетом третьей производной полной энергии. Это могут быть коэффициенты ангармоничности, параметры Грюнайзена и прочие нелинейные коэффициенты. Рассмотрим производную $\delta^{(2)}E$ по некоторому параметру x (например, параметру решетки для расчета коэффициента Грюнайзена или смещению ядра для расчета параметра ангармоничности какой-либо моды колебаний). Тогда

$$\frac{d\delta^{(2)}E}{dx} = \frac{\partial\delta^{(2)}E}{\partial x} + \frac{d\delta^{(2)}E}{d\{|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle\}} \frac{d\{|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle\}}{dx},$$

причем последний вклад должен быть равен нулю, если вариационная производная $d\delta^{(2)}E/d\{|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle\}$ берется в минимуме функционала $\delta^{(2)}E$. Указанное свойство позволяет выражать все нелинейные коэффициенты через известные поправки первого порядка, а вариацию последних при изменении x учитывать не нужно. Здесь необходимо сделать замечание об изменении волновых функций во втором порядке, входящих в динамическую матрицу. Последние лишь ограниченным образом входят в первый член (6.2) и легко рассчитываются для заданного набора базисных функций (см. далее формулу (6.4)). В силу этого свойства ограниченности, определенного ниже, также легко рассчитываются и их производные по рассматриваемому параметру x и, следовательно, не влияют на сделанное выше утверждение.

Займемся проблемой конструирования гильбертова пространства для представления поправок первого

порядка. Давайте вернемся к МТ-базисному набору $\{|\chi_\alpha^{\mathbf{k}}\rangle\}$ размерности N (где α — комбинированный индекс, обозначающий RL), осуществляющему представление невозмущенных функций $|\mathbf{k}\lambda\rangle$. Пространство разделено на МТ-сферы, центрированные на атомах, и междоузельную область. Внутри сфер МТ-орбитали — линейные комбинации численных радиальных функций, умноженных на сферические гармоники. В междоузельной области они являются функциями Ханкеля. Одноэлектронная волновая функция представлена в виде линейной комбинации

$$|\mathbf{k}\lambda\rangle = \sum_{\alpha}^N |\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda},$$

где $A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$ — коэффициенты разложения, найденные из матричной задачи собственных значений:

$$\sum_{\alpha}^N \langle \chi_{\beta}^{\mathbf{k}} | -\nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} | \chi_{\alpha}^{\mathbf{k}} \rangle A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda} = 0.$$

(Напомним, что последняя является не только результатом поиска решения одноэлектронного уравнения Шрёдингера вариационным методом, но может рассматриваться как результат глобальной минимизации функционала полной энергии по коэффициентам $A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$ при зафиксированном базисе $\{|\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle\}$.)

В методе линейного отклика для вариации первого порядка $|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle$ мы должны рассматривать как изменение $|\delta^{\pm}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle$ базиса МТ-орбиталей, так и изменение $\delta^{\pm}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$ коэффициентов разложения:

$$|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle = \sum_{\alpha}^N [|\delta^{\pm}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda} + |\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}}\rangle \delta^{\pm}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}]. \quad (6.3)$$

Так как эта функция является блоховской волной с волновым вектором $\mathbf{k}\pm\mathbf{q}$, такими же волнами являются и функции $|\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}}\rangle$, $|\delta^{\pm}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle$. Первая — исходная МТ-орбиталь с волновым вектором $\mathbf{k}\pm\mathbf{q}$, а вторая — линейризованная МТ-орбиталь, конструируемая следующим образом: внутри МТ-сфер базис $|\delta^{\pm}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle$ представляет собой изменение численных радиальных функций плюс вклад, связанный с изменением структурных констант. Изменение радиальных функций описывается незамкнутым набором дифференциальных уравнений, полученных линейризацией радиального уравнения Шрёдингера по возмущению $\delta^{\pm}V_{\text{eff}}$ [2]. Это изменение содержит два вклада. Первый, тривиальный, связан с жестким движением потенциала внутри МТ-сферы, второй связан с изменением формы потенциала. В междоузельной области базис $|\delta^{\pm}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle$ представлен как сумма

$$\sum_{\mathbf{t}} \exp[i(\mathbf{k}\pm\mathbf{q})\mathbf{t}] \nabla K_{\alpha}(\mathbf{r}_R - \mathbf{t})$$

градиентов функций Ханкеля, центрированных на узлах решетки. Разложение $|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle$, записанное в виде (6.3), быстро сходится, потому что базис $|\delta^{\pm}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle$ подстраивается под возмущение точно так же, как и исходный базис $|\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle$ подстроен под невозмущенный кристаллический потенциал. Уравнение (6.3) может также интерпретироваться как разложение $|\delta^{\pm}\mathbf{k}\lambda\rangle$ по базису $|\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}}\rangle$ в локальной системе координат, смещаемой со своим ядром; сходимость в этом случае по числу орбиталей на

атом должна быть примерно такой же, как и для невозмущенных состояний.

Мы должны также рассмотреть поправки второго порядка. Они появляются в формулировке описываемого метода из-за того, что состояния $|\mathbf{k}\lambda\rangle$ не точные, а лишь вариационные решения (см. первый вклад в (6.2)). Изменение волновых функций во втором порядке записывается в виде

$$|\delta^{\pm}\delta^{\mp}\mathbf{k}\lambda\rangle = \sum_{\alpha}^N (|\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle \delta^{\pm}\delta^{\mp}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda} + |\delta^{\mp}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}}\rangle \delta^{\pm}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda} + |\delta^{\pm}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}\mp\mathbf{q}}\rangle \delta^{\mp}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda} + |\delta^{\pm}\delta^{\mp}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}), \quad (6.4)$$

где $\delta^{\pm}\delta^{\mp}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$ и $|\delta^{\pm}\delta^{\mp}\chi_{\alpha}^{\mathbf{k}}\rangle$ — изменения во втором порядке коэффициентов разложения и базисных функций соответственно. Подставляя это выражение в первый член формулы (6.2), можно заключить, что вклад, соответствующий изменению коэффициентов во втором порядке, учитывать не нужно, поскольку последние входят в (6.4) лишь как коэффициенты при невозмущенных базисных функциях, т.е.

$$\sum_{\alpha}^N \delta^{\pm}\delta^{\mp}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda} \langle \chi_{\beta}^{\mathbf{k}} | -\nabla^2 + V - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} | \mathbf{k}\lambda \rangle = 0.$$

С другой стороны, последние три вклада в (6.4) важны для расчета $\delta^{(2)}E$.

Отсутствие необходимости учета изменения коэффициентов $A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$ во втором порядке имеет ряд фундаментальных следствий. Видно, что в изменении волновой функции во втором порядке (6.4) реально рассчитываются лишь три последних слагаемых. При фиксировании гильбертова пространства $\{|\chi\rangle; |\delta\chi\rangle\}$ базисных функций вариационная свобода функционала (6.2) предоставляется лишь коэффициентами $\delta^{\pm}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$. Это совершенно аналогично тому, что вариационная свобода функционала полной энергии предоставлена лишь коэффициентами $A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$, как было рассмотрено в предыдущем разделе. Там это имело следствие при расчете сил, действующих на атомы: при взятии вариации полной энергии по смещениям в силу свойства стационарности не было необходимости учитывать вклад, соответствующий изменению вариационных коэффициентов. Здесь следствия те же самые: при расчете нелинейных параметров, рассмотренных в предыдущем разделе, в силу свойства стационарности $\delta^{(2)}E$ нет необходимости учитывать вклад, соответствующий изменению коэффициентов $\delta^{\pm}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$. Сами коэффициенты $\delta^{\pm}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$ находятся с помощью процедуры минимизации. Проварьировав $\delta^{(2)}E$ по $\delta^{\pm}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda}$, получим следующую матричную систему линейных уравнений:

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha}^N \langle \chi_{\beta}^{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}} | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} | \chi_{\alpha}^{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}} \rangle \delta^{\pm}A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda} + \\ & + \sum_{\alpha}^N [\langle \chi_{\beta}^{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}} | \delta^{\pm}V_{\text{eff}} | \chi_{\alpha}^{\mathbf{k}} \rangle \langle \delta^{\pm}\chi_{\beta}^{\mathbf{k}\mp\mathbf{q}} | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} | \chi_{\alpha}^{\mathbf{k}} \rangle + \\ & + \langle \chi_{\beta}^{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}} | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} - \varepsilon_{\mathbf{k}\lambda} | \chi_{\alpha}^{\mathbf{k}} \rangle] A_{\alpha}^{\mathbf{k}\lambda} = 0. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Эта система линейных уравнений является, как и следовало ожидать, вариацией исходной матричной задачи собственных значений вида (4.9). Она определяет минимум функционала $\delta^{(2)}E$ в пространстве коэффициентов

$\delta^\pm A_x^{k\lambda}$ и какие-либо изменения базиса во втором порядке, такие как $|\delta^\pm \delta^\mp \chi_x^k\rangle$, не влияют на его положение. С другой стороны, функции $|\delta^\pm \delta^\mp \chi_x^k\rangle$ определяют значение $\delta^{(2)}E$ в своем минимуме, и должны быть учтены при расчете динамической матрицы.

Линейную систему уравнений (6.5) легко разрешить относительно $\delta^\pm A_x^{k\lambda}$. Для этого необходимо обратить матрицу

$$\langle \chi_\beta^{k\pm q} | -\nabla^2 + V - \varepsilon_{k\lambda} | \chi_\alpha^{k\pm q} \rangle,$$

собственные значения которой известны и равны $\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_{k\pm q\lambda'}$ и собственными векторами которой являются $A_x^{k\pm q\lambda'}$, $\lambda' = 1, \dots, N$. Результат для $\delta^\pm A_x^{k\lambda}$ затем подставляется в (6.3), что дает окончательное выражение для $|\delta^\pm \mathbf{k}\lambda\rangle$ в следующем виде:

$$\begin{aligned} |\delta^\pm \mathbf{k}\lambda\rangle &= \sum_x^N |\delta^\pm \chi_x^k\rangle A_x^{k\lambda} + \\ &+ \sum_{\lambda'}^N |\mathbf{k}\pm \mathbf{q}\lambda'\rangle \frac{\langle \mathbf{k}\pm \mathbf{q} | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} - \varepsilon_{k\lambda} | \sum_x^N \delta^\pm \chi_x^k A_x^{k\lambda} \rangle}{\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_{k\pm q\lambda'}} + \\ &+ \sum_{\lambda'}^N |\mathbf{k}\pm \mathbf{q}\lambda'\rangle \frac{\langle \sum_x^N \delta^\pm \chi_x^{k\mp q} A_x^{k\pm q\lambda'} | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} - \varepsilon_{k\lambda} | \mathbf{k}\lambda \rangle}{\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_{k\pm q\lambda'}} + \\ &+ \sum_{\lambda'}^N |\mathbf{k}\pm \mathbf{q}\lambda'\rangle \frac{\langle \mathbf{k}\pm \mathbf{q} | \delta^\pm V_{\text{eff}} | \mathbf{k}\lambda \rangle}{\varepsilon_{k\lambda} - \varepsilon_{k\pm q\lambda'}}. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Эта формула допускает простую физическую интерпретацию. Первые три члена в ней, содержащие $\{|\delta\chi\rangle\}$, появляются из-за использования *вариационных* решений. Они могут интерпретироваться как поправки, связанные с неполнотой базисного набора, к последнему вкладу (с $\delta^\pm V_{\text{eff}}$), который имеет вид стандартной теории возмущений (3.30). Если все невозмущенные состояния найдены точно и представляют собой *математически* полную систему функций, то первый и второй вклады сокращаются, и также исчезает третий член: мы таким образом возвращаемся к формуле (3.30). Однако использование функций $|\delta\chi\rangle$ в базисе значительно уменьшает число состояний $|\mathbf{k}\pm \mathbf{q}\lambda'\rangle$, требующихся для достижения сходимости в (6.6). Именно, следуя вышеприведенному выводу, суммирование в последних трех вкладах проводится лишь по нижним N энергетическим состояниям, где N — размер базиса для невозмущенной системы. Кроме того, выполнено акустическое правило сумм. Полагая $\mathbf{q} = 0$ и подставляя $\delta^\pm V_{\text{eff}} = \mathbf{d} \times \nabla V_{\text{eff}}$, $|\delta\chi_x^k\rangle = \mathbf{d} \times \nabla |\chi_x^k\rangle$, мы видим, что последние три вклада в (6.6) комбинируются вместе в интеграл по поверхности элементарной ячейки от градиента периодической функции, который равен нулю. Последнее замечание связано с рассмотрением возбужденных состояний. По логике приведенного вывода, изменение зарядовой плотности, связанное с фононом, будучи свойством основного состояния невозмущенного и возмущенного кристаллов, должно быть рассчитано исходя из знания лишь заполненных состояний, все пустые состояния могут, в принципе, быть произвольными. Метод ЛМТО обладает большим преимуществом при решении такой задачи: он быстрый и точный в пределах определенного энергетического окна. Состояния $|\mathbf{k}\pm \mathbf{q}\lambda'\rangle$ являются собственными состояниями матрицы гамильтониана $\langle \chi_\beta^{k\pm q} | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} | \chi_\alpha^{k\pm q} \rangle$, которая сама по себе конструируется, чтобы

хорошо воспроизводить лишь заполненные зоны. (Это — интересное нас энергетическое окно, в котором размещены центры линейризации ε_v .) Следовательно, возбужденные состояния в формуле (6.6) не должны интерпретироваться как истинные: в этой формулировке теории линейного отклика требуется знание только *заполненных* энергетических зон.

Здесь же интересно отметить, какую интерпретацию будут иметь возбужденные состояния в точных методах функций Грина (или ККР) и присоединенных плоских волн (ППВ). Так как энергетические зоны $\varepsilon_{k\lambda}$ и собственные векторы $A_x^{k\lambda}$ методов ККР (ППВ) могут быть получены из матриц гамильтониана $\langle \chi_\beta^k(\varepsilon_v) | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} | \chi_\alpha^k(\varepsilon_v) \rangle$ методов ЛМТО (ЛППВ) при всех $\varepsilon_v = \varepsilon_{k\lambda}$, состояния $|\mathbf{k}\pm \mathbf{q}\lambda'\rangle$ в формуле (6.6) должны интерпретироваться как собственные состояния матрицы

$$\langle \chi_\beta^{k\pm q}(\varepsilon_{k\lambda}) | -\nabla^2 + V_{\text{eff}} | \chi_\alpha^{k\pm q}(\varepsilon_{k\lambda}) \rangle,$$

и только зоны $\varepsilon_{k\pm q\lambda'}$ с энергиями вблизи $\varepsilon_{k\lambda}$ будут описываться правильно. В этом случае для нахождения $|\delta^\pm \mathbf{k}\lambda\rangle$ требуется знание такого *вспомогательного* спектра для *каждой* заполненной энергии $\varepsilon_{k\lambda}$.

Далее будет продемонстрировано применение метода линейного отклика к расчету фононных спектров в Nb и Mo. Сделаем ряд комментариев относительно расчетов. Первый связан с выбором размерности базисного набора для разложения одноэлектронных волновых функций и поправок первого порядка к ним. Во многих случаях достаточно использовать МТ-орбитали s , p и d , выбранные с одной энергией хвоста κ^2 приблизительно в центре тяжести заполненной части зоны. Однако для некоторых фононных волновых векторов (в особенности это касается продольной моды в направлении (001) Mo) этого недостаточно. Для улучшения вариационной свободы функционала динамической матрицы мы использовали базисные функции, представляющие линейные комбинации орбиталей s , p , d с двумя энергиями κ^2 . Первая энергия, как обычно, выбирается приблизительно в центре тяжести и равна примерно 0,5 Ry, а вторая — на 1 Ry выше, т.е. составляет 1,5 Ry. Обе энергии имеют малую мнимую часть (0,03 Ry) для обхода сингулярностей структурных констант при положительных энергиях.

Второй комментарий связан с одноцентровым разложением функций отклика в междоузельной области. Так же, как и в стандартном методе ЛМТО, при использовании разложений по сферическим гармоникам необходимо учитывать высшие угловые моменты. В большинстве расчетов для разложения хвостов МТ-орбиталей использовалось $l_{\text{max}} = 8$, что подразумевает процедуру внутреннего суммирования в трехцентровых интегралах изменения матриц гамильтониана и перекрытия. Волновые функции и поправки первого порядка разлагались до $l_{\text{max}} = 4$, в то время как изменение зарядовой плотности и потенциала разлагались до $l_{\text{max}} = 8$. Было также найдено, что в некоторых случаях (в первую очередь это касается поперечной моды Nb вдоль направления (111) при малых \mathbf{q}) динамическая матрица сходится лишь при $l_{\text{max}} = 10-12$.

Третий комментарий связан с выбором количества \mathbf{k} -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, необходимых для интегрирования с помощью метода тетраэдров [45]. Для всех волновых векторов \mathbf{q} количество точек

выбрано из условия сходимости динамической матрицы порядка $0,1-0,3\%$. В большинстве случаев сходимость такого порядка достигается при числе точек порядка 100, хотя в конечных вычислениях оно было выбрано равным 256. В редких случаях было необходимо увеличить этот параметр до 508. Последний комментарий связан с количеством итераций при самосогласовании индуцированной плотности. Число итераций для нахождения самосогласованного изменения плотности сильно зависит от того, насколько близок данный волновой вектор фонона \mathbf{q} к центру зоны Бриллюэна. Для волновых векторов, лежащих вблизи границы зоны, это число примерно равно 50. Однако в длинноволновом пределе количество итераций сильно увеличивается вследствие кулоновской расходимости вида $\delta Q/q^2$, где δQ — осцилляции заряда внутри ячейки. В принципе, такую расходимость можно просуммировать, если ввести некоторую эффективную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{q})$, растущую в металлах пропорционально q^2 при малых \mathbf{q} . Это совершенно аналогично суммированию всех петлевых диаграмм, выполненному в приближении хаотических фаз. Однако указанная процедура еще не реализована, и самосогласование в длинноволновом пределе выполняется, как и в случае больших \mathbf{q} , с помощью метода подмешивания плотности с предыдущей итерации. Параметр подмешивания при $q \rightarrow 0$ выбирается очень малым (порядка 0,01), что приводит к необходимому для самосогласования числу итераций порядка 150–250.

Поскольку метод линейного отклика с вычислительной точки зрения представляет собой достаточно сложную задачу, необходимо провести тестирование всех компьютерных алгоритмов и программ. В первую очередь такое тестирование касается расчета индуцированной смещениями атомов плотности заряда в элементарной ячейке. Для сравнения индуцированных плотностей в качестве эталона можно выбрать расчет с помощью техники замороженных фононов, который проводится полнопотенциальным методом ЛМТО, описанным в разделах 2, 3. Рассмотрим для примера продольную фононную моду в точке $(0, 0, 1/2)$ зоны Бриллюэна у Nb. Выбирая соответствующим образом суперъячейку с четырьмя атомами, мы построили самосогласованные распределения зарядовой плотности как функции смещения ядер из равновесных положений. Связанное с этим фононом изменение плотности получается путем численного дифференцирования этой функции смещения в каждой точке элементарной ячейки. Таким образом была найдена индуцированная плотность (рис. 2 и рис. 3), ввиду использования разложения по сферическим гармоникам приводятся лишь два примера зависимостей радиальных компонент изменения плотности от расстояния до ядра: $l = 0, m = 0$ на рис. 2 и $l = 2, m = 0$ на рис. 3. Далее, для рассматриваемой моды методом линейного отклика был выполнен расчет, не требующий никаких суперъячеек и процедур численного дифференцирования. Рассчитанные зависимости радиальных компонент индуцированной плотности приведены на рис. 4 и рис. 5. Попарное сравнение рис. 2 и рис. 4, а также рис. 3 и рис. 5 показывает практическую идентичность соответствующих кривых, что ярко демонстрирует преимущества метода линейного отклика: точность и быстроту. Более того, также видно, что изменение плотности является осциллирующей функцией в остальной области атома. Рассмотрим подробно природу этих осцилляций

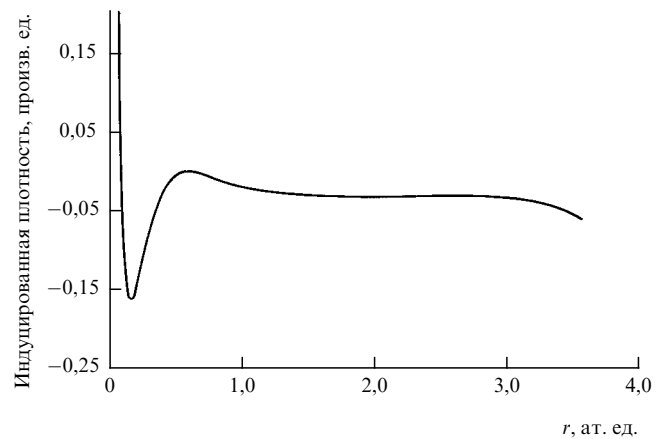


Рис. 2. Самосогласованное изменение в зарядовой плотности для продольной фононной моды с $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$ в Nb, полученное в рамках полнопотенциального метода ЛМТО. Показана зависимость радиальной компоненты для $l = 0, m = 0$

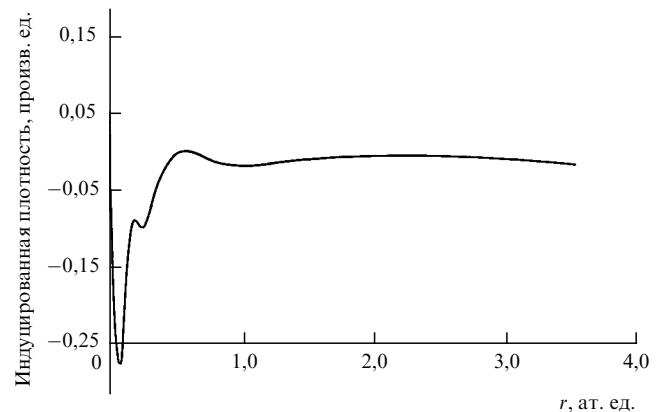


Рис. 3. Самосогласованное изменение в зарядовой плотности для продольной фононной моды с $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$ в Nb, полученное в рамках полнопотенциального метода ЛМТО. Показана зависимость радиальной компоненты для $l = 2, m = 0$

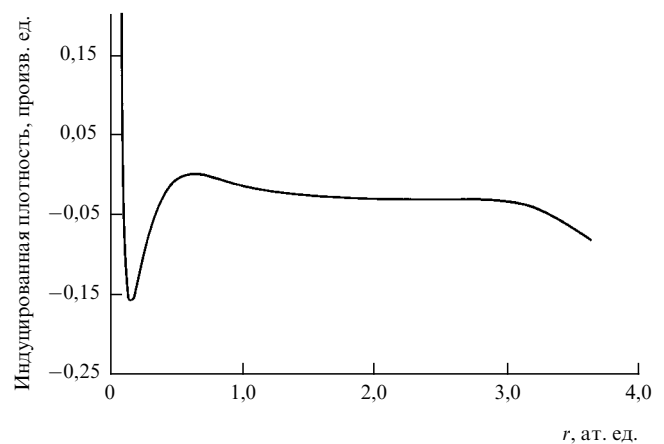


Рис. 4. Самосогласованное изменение в зарядовой плотности для продольной фононной моды с $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$ в Nb, полученное в рамках метода линейного отклика. Показана зависимость радиальной компоненты для $l = 0, m = 0$

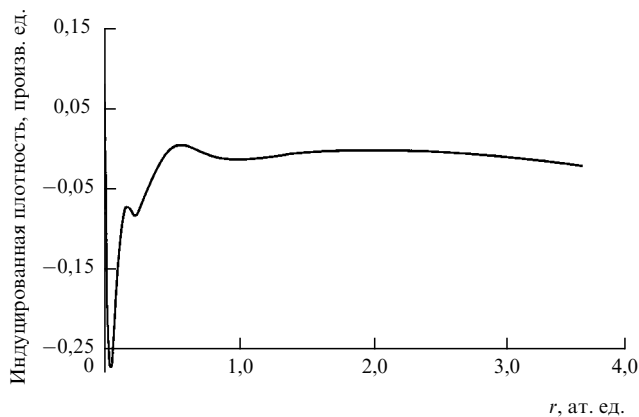


Рис. 5. Самоогласованное изменение в зарядовой плотности для продольной фононной моды с $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$ в Nb, полученное в рамках метода линейного отклика. Показана зависимость радиальной компоненты для $l = 2, m = 0$

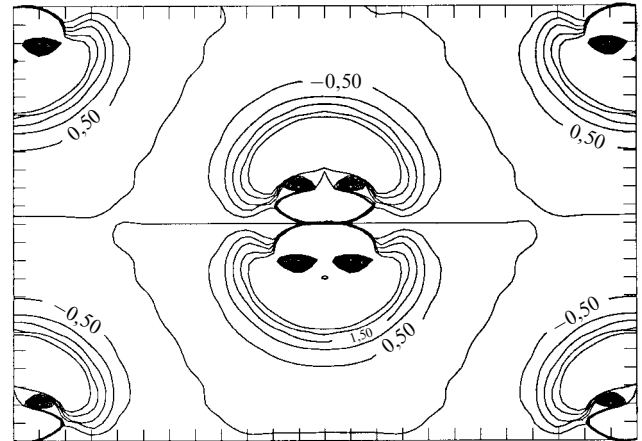


Рис. 6. Рассчитанное распределение градиента зарядовой плотности для Nb в плоскости (110)

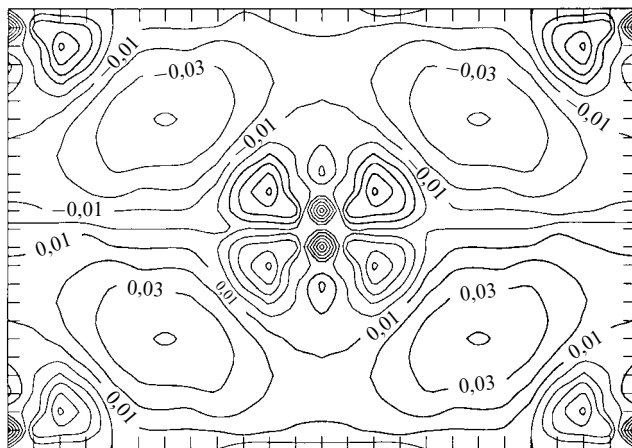


Рис. 7. Рассчитанный мягкий вклад в плотность, индуцированную продольной фононной модой с $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$ в Nb. Показана плоскость (110)

и связанные с ней вопросы. Исходная плотность электронов осциллирует в остовой области, что является следствием оболочечной структуры атома. Естественно ожидать, что жесткий сдвиг этой плотности в остове приведет также к осцилляциям изменения плотности, поскольку в этой области $\delta\rho = \nabla \times \rho$. Это видно на рис. 6, где приведена карта распределения градиента плотности в плоскости (110). Однако из индуцированных плотностей, представленных на рис. 2–5, осцилляции такого рода были вычтены, т.е. показан лишь мягкий вклад в линейный отклик. На рис. 7 построена карта зависимости мягкого вклада в изменение плотности для фонона с $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$ в плоскости (110), на котором также видны осцилляции дипольного характера, хотя и гораздо более слабые по амплитуде. Прямое сравнение этих осцилляций с осцилляциями валентной плотности представлено на рис. 8, откуда видно, что положения пиков в пространстве для обеих функций совпадают, и, следовательно, природа осцилляций мягкого вклада в линейный отклик также связана с проявлением оболочечной структуры атомного остова.

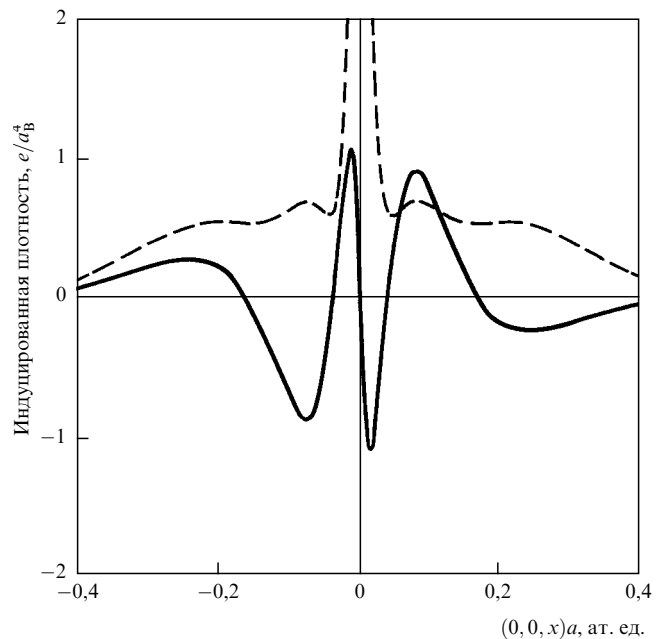


Рис. 8. Сравнение осцилляций валентной плотности и плотности, индуцированной продольной фононной модой с $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$ в Nb

На первый взгляд, создается впечатление, что сила, действующая на ядро, набирается внутри остовой области, а затем экранируется областью распределения валентного заряда. Однако, как мы сейчас увидим, эта картина является ошибочной. На рис. 9 показан вклад в динамическую матрицу, который в рамках теоремы Гелл-Мана–Фейнмана может быть представлен в виде силы, набираемой в зависимости от расстояния до ядра (сплошная линия). Также на этом рисунке штриховой линией показано распределение индуцированной плотности. Видно (это также можно заключить из рис. 6), что в пределах области остова ядро находится внутри вложенных друг в друга диполей, вклады от которых в полную меру компенсируют друг друга. Так, первый пик в зависимости набираемой с расстоянием силы в районе 0,05 ат. ед. соответствует самому внутреннему индуци-

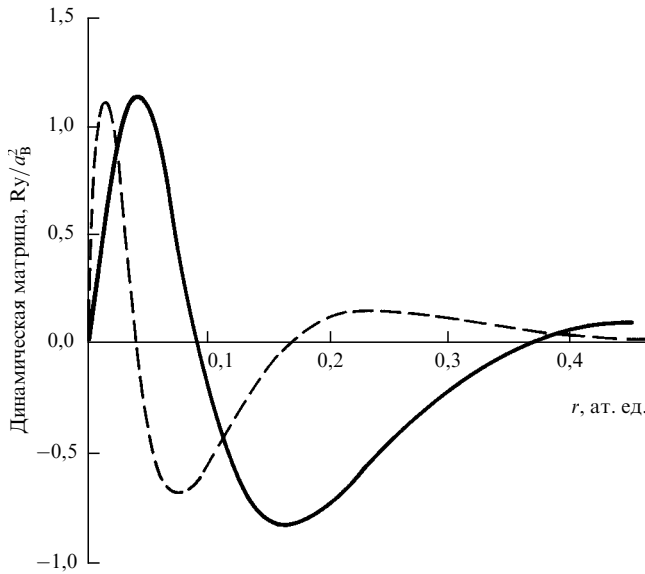


Рис. 9. Вклад в динамическую матрицу от дипольных осцилляций в области атомного остова, индуцированных продольной фононной модой с $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$ в Nb

рованному диполю. По амплитуде величина этого пика на порядок больше реального значения динамической матрицы. В дальнейшем эта сила экранируется вторым внутренним диполем и, как видно, становится равной нулю вблизи $r = 0,1$ ат. ед. По мере выхода из области остова вклад в динамическую матрицу все более убывает и на расстоянии около 0,4 ат. ед. практически достигает правильного порядка по величине. Итак, мы видим существование некоторого правила сумм, согласно которому суммарный вклад в силу от области остова является исчезающе малым. Данный результат помогает понять особую чувствительность выражения для динамической матрицы в рамках теоремы Гелл-Мана-

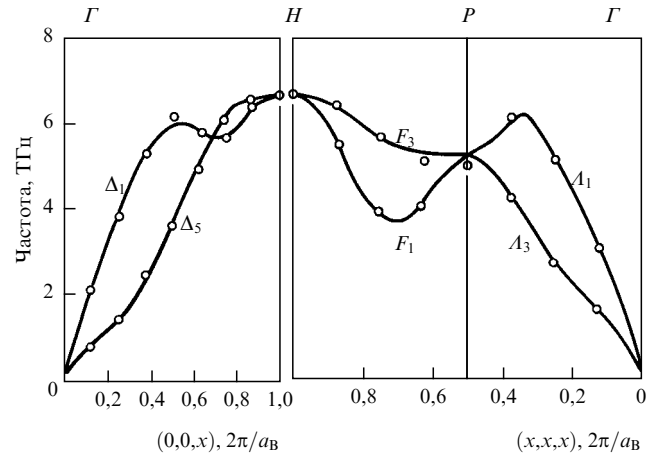


Рис. 10. Кривые фононной дисперсии для Nb: сплошные линии — экспериментальные данные по неупругой дифракции нейтронов, точки — значения, рассчитанные методом линейного отклика

Фейнмана для случая переходного металла. Так как последняя представляет собой просто электростатическую силу, действующую на ядро и связанную с изменением плотности вокруг ядра, соответствующий вклад от осцилляций внутри остова (не исключаемый введением псевдопотенциала) должен быть огромным и рассчитываться с особой аккуратностью. Любая небольшая ошибка в определении $\delta\rho$ здесь приводит к большой ошибке в динамической матрице.

Перейдем к обсуждению результатов расчетов фононных спектров. Рассмотрим вначале Nb. Дисперсионные кривые этого металла были рассчитаны вдоль направлений $\Gamma - H$, $\Gamma - P$ и $P - H$ зоны Бриллюэна, что отвечает направлениям $(00x)$ и (xx) в обратном пространстве. Параметр решетки был выбран равным 6,15 ат. ед., как теоретически предсказывается расчетом по методу полной энергии. (Экспериментальный пара-

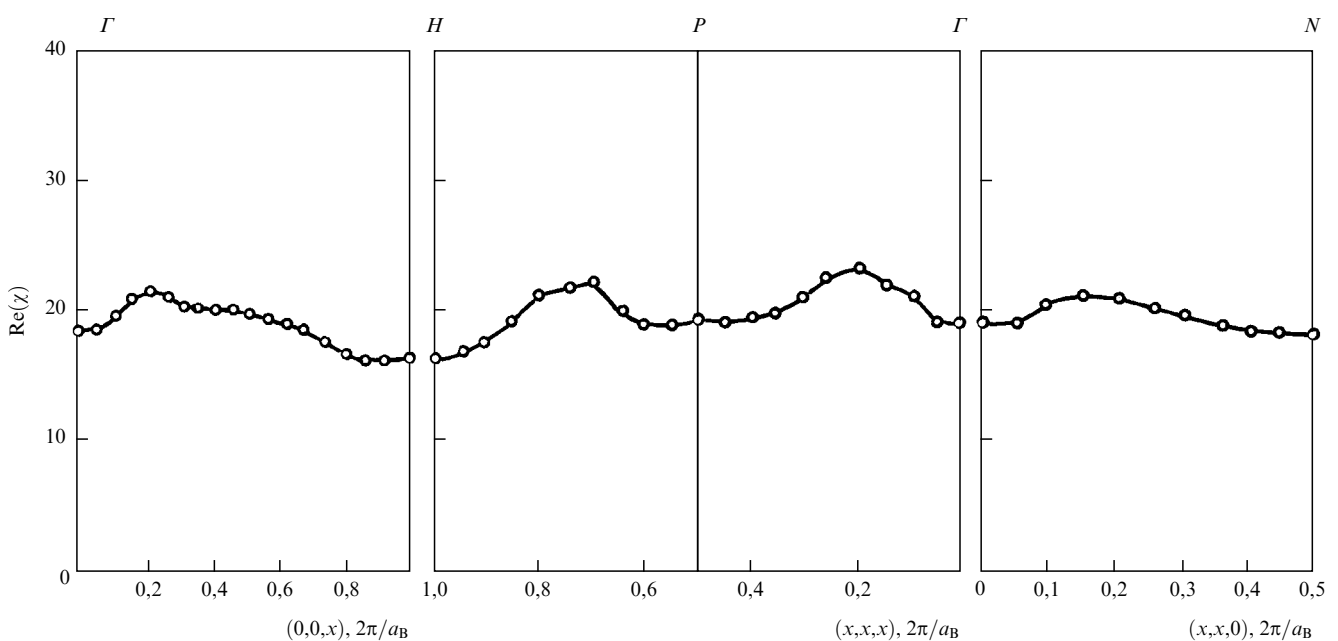


Рис. 11. Рассчитанный зонный вклад в действительную часть поляризуемости. Учитываются лишь внутрizonные переходы

метр решетки равен 6,22 ат. ед.) Радиус МТ-сферы был зафиксирован равным 2,72 ат. ед. Использовался обменно-корреляционный потенциал из [44]. Валентные состояния представлены базисным набором s, p, d с $\kappa_1^2 = 0,55 \text{ Ry}$ и $\kappa_2^2 = 1,5 \text{ Ry}$. Наряду с истинно валентными состояниями полуостовные состояния $4s$ и $4p$ при расчете линейного отклика также считаются валентными (в отдельных энергетических окнах). Соответствующие энергии равны $\kappa_{4s}^2 = -3 \text{ Ry}$ и $\kappa_{4p}^2 = -1,5 \text{ Ry}$. На рис. 10 для сравнения приведены рассчитанные дисперсионные зависимости (точки) и данные эксперимента [49] (сплошные линии). Видно, что для всех направлений согласие теории и эксперимента очень хорошее и ошибка не превышает 3,4 %. В частности, теория хорошо воспроизводит аномальное поведение кривой дисперсии продольной моды в области волновых векторов \mathbf{q} около точки $(0; 0; 0,7)$ и около точки $(0,7; 0,7; 0,7)$, а также поперечной моды в направлении $\Gamma - H$ в области малых \mathbf{q} . Все кривые имеют правильное длинноволновое поведение, означающее, что акустическое правило сумм выполняется. Правильное поведение кривых в длинноволновом пределе также позволяет сделать вывод, что рассчитанные скорости распространения продольных и поперечных звуковых волн в различных направлениях близки к своим экспериментальным значениям. Последнее также означает, что теория хорошо описывает и упругие константы данного материала.

Проанализируем природу аномалий, возникающих в продольных модах вблизи точек $(0,7; 0,7; 0,7)$ и $(0; 0; 0,7)$. Для этого рассмотрим поведение фактора зонной структуры в кристаллической поляризуемости, заданной выражением (3.32). Дисперсия этой функции вдоль направлений высокой симметрии приведена на рис. 11. (Показан лишь вклад от внутрizonных переходов, который при \mathbf{q} , стремящемся к нулю, переходит в плотность состояний вещества.) Видно, что эта зависимость имеет небольшую особенность вблизи точки $(0,7; 0,7; 0,7)$, связанную с нестингом поверхности Ферми для этого волнового вектора, и с помощью которой обычно объясняется аномальное поведение данной продольной моды. Также видно, что рассматриваемая функция имеет ряд особенностей, вблизи которых никаких заметных аномалий не наблюдается, а также *не имеет* особенности в месте наблюдения аномалии продольной моды Δ_1 . Для выяснения природы указанной аномалии были рассчитаны карты распределения индуцированных плотностей для волновых векторов $\mathbf{q} = (0, 0, x)$, которые приводятся на рис. 12 в плоскости (110) для $x = 0,9; 0,8; 0,7; 0,6$ сверху вниз. Из этих данных можно заключить, что при $x = 0,9$ и $0,8$ ядро находится внутри индуцированного в междоузельной области квадрупольного заряда, который исчезает при переходе через область аномалии ($x = 0,7$ и $0,6$), и, следовательно, происходит резкое изменение силы, действующей на ядро. Такое поведение в изменении плотности должно быть связано с негладким поведением матричного элемента электрон-фононного взаимодействия, имеющим особенность вблизи рассматриваемой точки. Суммируя сказанное, делаем вывод, что аномалии колебательных мод переходных металлов, скорее всего, связаны с весьма тонкой игрой в распределении индуцированного электронного заряда, что отражается на электростатическом вкладе в динамическую матрицу, и не могут объясняться простой теорией нестинга.

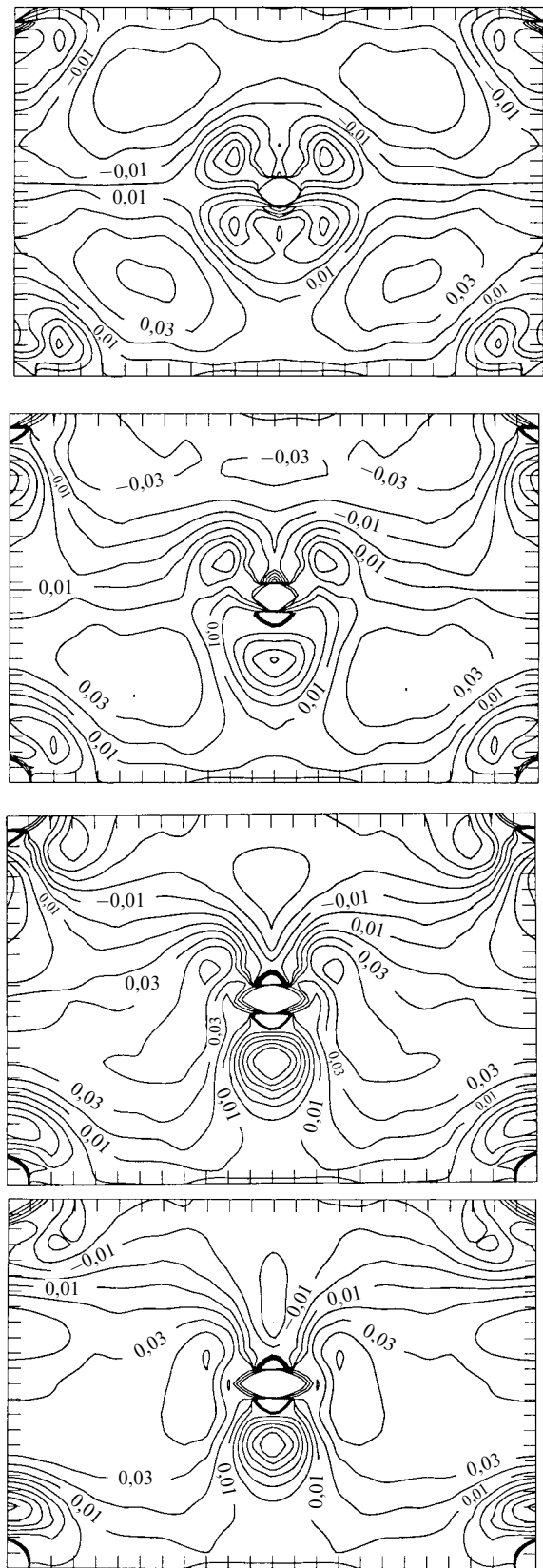


Рис. 12. Карты плотностей, индуцированных колебаниями атомов вблизи аномалии продольной моды $(0, 0, x)$ при $x = 0,7$. Сверху вниз показаны изменения плотностей для $x = 0,9; 0,8; 0,7; 0,6$

В частности, провал в дисперсионной кривой фононов вблизи импульса $\mathbf{q} = (0,7; 0,7; 0,7)$ наблюдается практически во всех ОЦК-металлах как простых, так и переходных. Этот провал, скорее всего, связан с поведением структурного фактора вида

$$\sum_R \exp(i\mathbf{q}\mathbf{R}) \nabla_\mu \nabla_{\mu'} \frac{1}{R},$$

возникающего при расчетах зонной структуры и фононных спектров. Для ОЦК-металлов зависимость этого фактора имеет большой провал вблизи импульса $\mathbf{q} = (0,7; 0,7; 0,7)$.

В заключение обсудим результаты расчета фононного спектра Мо. Как и в случае Nb, дисперсионные кривые этого металла были рассчитаны вдоль направлений $\Gamma - H$, $\Gamma - P$ и $P - H$ зоны Бриллюэна. Параметр решетки был выбран равным 5,89 ат. ед., как теоретически предсказывается расчетом по методу полной энергии. (Экспериментальный параметр решетки равен 5,95 ат. ед.) Радиус МТ-сферы был зафиксирован равным 2,55 ат. ед. Использовался обменно-корреляционный потенциал из [44]. Валентные состояния представлены базисным набором s, p, d с $\kappa_1^2 = 0,51$ Ry и $\kappa_2^2 = 1,5$ Ry. Наряду с истинно валентными состояниями полустовные состояния $4s$ и $4p$ при расчете линейного отклика также считаются валентными (в отдельных энергетических окнах). Соответствующие энергии равны $\kappa_{4s}^2 = -3,3$ Ry и $\kappa_{4p}^2 = -1,6$ Ry. На рис. 13 показано сравнение рассчитанных дисперсионных кривых (точки) с данными эксперимента [49] (сплошные линии). Видно, что так же, как и в Nb, для всех направлений согласие теории и эксперимента [49] очень хорошее и ошибка не превышает 4,1%. В частности, теория хорошо воспроизводит известное anomalous поведение кривой дисперсии продольной и поперечной мод в области волновых векторов \mathbf{q} около точки $(0,0,1)$. Все кривые имеют правильное длинноволновое поведение, означающее, что рассчитанные скорости распространения продольных и поперечных звуковых волн в различных направлениях, а также упругие константы этого металла близки к своим экспериментальным значениям.

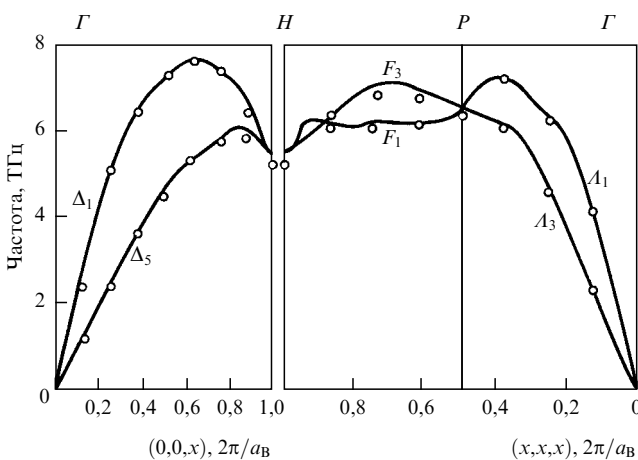


Рис. 13. Кривые фононной дисперсии для Мо: сплошные линии — экспериментальные данные по неупругой дифракции нейтронов, точки — значения, рассчитанные методом линейного отклика

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований и Международному научному фонду (Фонд Сороса) за финансовую поддержку, один из нас (С. Ю. Саврасов) благодарит О.К. Андерсена за ценные дискуссии и гостеприимство, оказанные ему во время визита в Институт Макса Планка в Штуттгарте, в течение которого была выполнена значительная часть данной работы.

Список литературы

1. Бровман Е Г, Каган Ю М *УФН* **112** 112 (1979); Broyman E G, Kagan Y M, in *Dynamical Properties of Solids* (Eds G K Horton, A A Maradudin) Vol. 1 (Amsterdam: North-Holland, 1974) p. 191
2. Savrasov S Y *Solid State Commun.* **74** 69 (1990)
3. Zein N E *Phys. Lett. A* **161** 526 (1992)
4. Savrasov S Y *Phys. Rev. Lett.* **69** 2819 (1992); *Bull. Amer. Phys. Soc.* **68** 140 (1993); in *Physics in Transition Metals* (Eds P M Openeer, J Kübler (Singapore: World Scientific, 1993) p. 197; Savrasov S Y, Savrasov D Y, Andersen O K *Phys. Rev. Lett.* **72** 372 (1994)
5. Wang C Z, Yu R, Krakauer H *Phys. Rev. Lett.* **72** 368 (1994)
6. Born M, Oppenheimer R *Ann. der Phys.* **84** 457 (1927)
7. Sinha S K, in *Dynamical Properties of Solids* (Eds A A Maradudin, G K Horton) Vol. 3 (Amsterdam: North-Holland, 1980) p. 3
8. Горобченко В Д, Максимов Е Г *УФН* **130** 65 (1980)
9. Sham L J, in *Dynamical Properties of Solids* (Eds G K Horton, A A Maradudin) Vol. 1 (Amsterdam: North-Holland, 1974) p. 301
10. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
11. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
12. *Theory of Inhomogeneous Electron Gas* (Eds S Lundqvist, N H March) (New York: Plenum, 1983); (русский перевод под ред. Д.А. Киржница, Е.Г. Максимова) (М.: Мир, 1987)
13. Ceperley D, Alder B *Phys. Rev. Lett.* **45** 566 (1980)
14. Борн М, Хуан Кунь *Динамическая теория кристаллических решеток* (М.: Изд-во Иностран. лит., 1958)
15. Gaydenko V I, Nikulin V N *Chem. Phys. Lett.* **7** 360 (1970)
16. Kim Y S, Gordon R G *Phys. Rev. B* **9** 3548 (1974)
17. Boyer L L, Hardy J R *Phys. Rev. B* **24** 2577 (1984)
18. Mehl M J, Hemley R J, Boyer L L *Phys. Rev. B* **33** 8685 (1985)
19. Ivanov O V, Maksimov E G *Phys. Rev. Lett.* **69** 208 (1992)
20. Mahan G D *Solid State Ionics* **1** 29 (1980)
21. Hardy J R *Phyl. Mag.* **7** 315 (1962)
22. Jones R O, Gunnarsson O *Rev. Mod. Phys.* **61** 689 (1989)
23. Wendel H, Martin R M *Phys. Rev. B* **19** 5251 (1979); Fleszar A, Resta R *Phys. Rev. B* **31** 5305 (1985); Kunc K, Tosatti E *Phys. Rev. B* **29** 7045 (1985)
24. *Ab initio Calculations of Phonon Spectra* (Eds J T Devreese, V E Van Doren, P E Van Camp) (New York: Plenum, 1983)
25. Keeton S C, Loucks T L *Phys. Rev.* **168** 672 (1968)
26. Liu S H, Gupta R P, Sinha S K *Phys. Rev. B* **4** 1100 (1971)
27. Andersen O K *Phys. Rev. B* **12** 3060 (1975)
28. Koelling D D, Arbmam G O *J. Phys. F* **5** 2041 (1975)
29. Andersen O K, Wooley R G *Mol. Phys.* **26** 905 (1973)
30. Weyrich K H *Phys. Rev. B* **37** 10269 (1988)
31. Blöchl P *Ph. D. Thesis* (Stuttgart: Max-Planck Institut für Festkörperforschung, 1989)
32. Methfessel M *Phys. Rev. B* **38** 1537 (1988)
33. Savrasov S Y, Savrasov D Y *Phys. Rev. B* **46** 12181 (1992)
34. Glötzel D, Segall B, Andersen O K *Solid State Commun.* **36** 403 (1980)
35. Andersen O K, in *Electronic Structure of Complex Systems* (Eds P Phariseau, W Temmerman) (Dordrecht: Reidel, 1984); Casula F, Herman F J *Chem. Phys.* **78** 858 (1983); Andersen O K, Postnikov A P, Savrasov S Y, in *Applications of Multiple Scattering Theory to Material Science* (MRS Symposia Proc. No. 253, eds W H Butler et al.) (Pittsburgh: Material Research Society, 1992)
36. Springborg M, Andersen O K *J. Chem. Phys.* **87** 7125 (1987)
37. Methfessel M, Rodriguez C O, Andersen O K *Phys. Rev. B* **40** 2009 (1989)
38. Andersen O K, Jepsen O, Sob M, in *Electronic Band Structure and its Applications* (Lecture Notes in Physics, ed. M Yussouff) Vol. 283

- (Berlin: Springer, 1987); Bratkovsky A M, Savrasov S Y *J. Comp. Phys.* **88** 243 (1990)
39. Pulay P *Mol. Phys.* **17** 197 (1969)
 40. Molenaar J J *Phys. C* **21** 1455 (1988); Gonis A, Zhang X-G, Nicholson D M *Phys. Rev. B* **38** 3564 (1988); Zeller R *Phys. Rev. B* **38** 5993 (1988); Dritter B, Weinert M, Zeller R, Dederichs P H *Solid State Commun.* **79** 31 (1991); Dederichs P H et al. *Physica B* **172** 203 (1991)
 41. Harris J, Jones R O, Müller J E *J. Chem. Phys.* **75** 3904 (1981); Soler L M, Williams A R *Phys. Rev. B* **40** 1560 (1989)
 42. Yu R, Singh D, Krakauer H *Phys. Rev. B* **43** 6411 (1991)
 43. Mackintosh A R, Andersen O K, in *Electrons at the Fermi Surface* (Ed. M Springford) (Cambridge: Cambridge University Press, 1980) p. 149
 44. Moruzzi V L, Janak J F, Williams A R *Calculated Electronic Properties of Metals* (New York: Pergamon, 1978)
 45. Jepsen O, Andersen O K *Solid State Commun.* **8** 1763 (1971); Jepsen O, Andersen O K *Phys. Rev. B* **29** 5965 (1984)
 46. Yin M T, Cohen M L *Phys. Rev. B* **26** 3259 (1982)
 47. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Landolt-Börnstein, New Series) Vol. 22, Pt. a (Berlin: Springer, 1982)
 48. McSkimin H J, Andreatch P J *Appl. Phys.* **35** 3312 (1965)
 49. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Landolt-Börnstein, New Series) Vol. 13, Pt. a (Berlin: Springer, 1981)
 50. Sternheimer R M *Phys. Rev.* **96** 951 (1954); **107** 1565 (1957); **115** 1198 (1959)
 51. Зейн Н Е *ФТТ* **26** 3024 (1984)
 52. Baroni S, Giannozzi P, Testa A *Phys. Rev. Lett.* **58** 1861 (1987)
 53. Baroni S, Gironcoli S, Giannozzi P *Phys. Rev. Lett.* **65** 84 (1990); Baroni S, Giannozzi P, Molinari E *Phys. Rev. B* **41** 3870 (1990); King-Smith R D, Needs R J *J. Phys. Condens. Matter* **2** 3431 (1990); Giannozzi P, Gironcoli S, Pavone P, Baroni S *Phys. Rev. B* **43** 7231 (1991); Blat D Kh, Zein N E, Zinenko V I *J. Phys. Condens. Matter* **3** 5515 (1991); Gonze X, Allan D C, Teter M P *Phys. Rev. Lett.* **68** 3603 (1992)

AB INITIO CALCULATIONS OF LATTICE DYNAMICS

S.Yu. Savrasov, E G Maksimov

P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

Leninskii pr. 53, 117924 Moscow, Russia

Tel. (7-095) 135-75 11

Fax (7-095) 135-85 33

E-mail: savrasov@lpi.ac.ru, maksimov@lpi.ac.ru

A review of density-functional theory for calculating lattice dynamical properties of crystals is presented. The approach is based on evaluating first-order change in the potential and the charge density due to lattice distortions by means of linear-response theory and linear muffin-tin orbitals. This allows one to treat on the same footing both simple free-electron-like and transition-metal systems. The applicability of the method is demonstrated by calculating phonon dispersions curves of Nb and Mo and the results are found to be in good agreement with experimental data.

PACS numbers: 71.10. + x

Bibliography — 53 references

Received 15 September 1994, revised 21 November 1994