В. Г. Заводинский А.А. Гниденко

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

Хабаровск 2013

ΡΕΦΕΡΑΤ

УДК 538.91; 539.21

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ. / В.Г. Заводинский, А.А. Гниденко – Хабаровск, 2013 – 49 с.

В книге представлен краткий обзор современных методов квантово-механического моделирования, и их применимости для исследования наноразмерных материалов. Особое внимание уделено теории функционала плотности и методу псевдопотенциалов. На конкретных примерах показаны возможности квантово-механических методов для изучения свойств объемных материалов и поверхностей, наночастиц и их комплексов. Материалы рассчитаны на научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области компьютерного моделирования.

Материалы подготовлены в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (соглашение № 8687 от 21.09.12 г.).

Содержание

Введение	4
Основные подходы в компьютерном моделировании	5
Метод классических потенциалов	5
Квантово-механические подходы	5
Метод Хартри-Фока	6
Полуэмпирические методы	7
Теория функционала электронной плотности	7
Кристаллические структуры и зоны Бриллюэна	11
Движение электрона в периодическом поле кристалла	11
Зоны Бриллюэна и специальные точки обратного пространства	13
Энергия обрезания плоских волн	15
Пакеты FHI96md и FHI98PP	17
Ключевые идеи функционирования пакета программ FHI96md	17
Метод псевдопотенциала и пакет FHI98pp	20
Моделирование объема и поверхности	28
Тестирование псевдопотенциала по объемным свойствам	28
Моделирование поверхности	31
Моделирование атомной структуры и формы наночастиц	33
Углеродные наночастицы	33
Наночастицы кремния	34
Наночастицы карбида вольфрама	36
Электронная структура наноразмерных систем	38
Механические свойства наночастиц	42
Литература	48

Введение

Особая роль моделирования в нанотехнологии определяется следующими факторами:

• малые размеры нанообъектов позволяют использовать моделирование на атомном уровне для описания образования, структуры и свойств объекта;

• компьютерное моделирование, как правило, основано на расчетах из первых принципов, что делает этот подход предсказательным и, в известном смысле, независимым от эксперимента источником фундаментальных знаний о структуре и свойствах нанообъектов;

• исследование нанообъектов традиционными экспериментальными методами бывает затруднительно, так как результаты этих исследований (например, результаты, полученные методами туннельной или атомной силовой микроскопии) нуждаются в надежной теоретической интерпретации в рамках квантово-механической теории.

В целом можно утверждать, что компьютерное моделирование – один из видов теоретического изучения физической реальности. Любое явление, любую систему, любой природный процесс мы можем описать в виде неких математических формул (уравнений). Полученный при этом математический аппарат кроме описания уже изученной системы (явления, процесса) должен также и предсказывать неизвестные факты.

В случае решения задачи многочастичного взаимодействия не обойтись без использования различных приближений и численных методов. Таким образом, развитие методов компьютерного моделирования тесно связано с развитием вычислительной техники. Именно в настоящее время, с появлением мощных и сравнительно доступных компьютеров, стало возможным широкое развитие такого вида теоретического исследования, как компьютерное моделирование.

Как было отмечено ранее, особый интерес для изучения методами компьютерного моделирования представляют наноразмерные атомные системы – наносистемы, размер которых хотя бы в одном направлении измеряется единицами, десятками или сотнями нанометров. Если размер ограничен в одном направлении, то мы имеем дело с нанопленкой, если в двух – с нанопроволокой, если в трех – с наночастицей. Кроме того, часто говорят о наноструктурных системах – материалах, устройствах, изделиях и иных макроскопических системах, которые состоят из соединенных между собой наноразмерных объектов.

При этом надо понимать, что наносистемы (а в особенности, наночастицы) – это не просто наноразмерные «кусочки» массивного вещества, это особое состояние вещества, со своими уникальными и часто неожиданными свойствами. Форма и симметрия наночастицы может быть совершенно не похожей на родственный ей кристалл. Самым ярким примером являются аллотропные формы углерода – алмаз, графит, фуллерен, углеродная нонотрубка.

С точки зрения электрофизических свойств, наносистемы отличаются от объемных материалов большой ролью квантовых эффектов, проявляющихся благодаря сильному ограничению, накладываемому на волновые функции. Зачастую электронная структура наночастиц существенно отличается от электронной структуры объемных тел, особенно в районе уровня Ферми. Материалы с металлической проводимостью могут превратиться в диэлектрики и полупроводники, а диэлектрики в металлы. Не менее неожиданными могут оказаться магнитные свойства: многие магнитоинертные вещества на наноуровне приобретают способность намагничиваться. Поэтому исследование электронной и магнитной структуры наночастиц и наносистем должно вестись со всей тщательностью и готовностью к открытиям.

Основные подходы в компьютерном моделировании

Первым шагом в моделировании наночастиц и наносистем является выяснение их равновесной атомной структуры и формы. На данном этапе выясняется, как изменяется форма и структура частиц по мере их укрупнения, знание этой зависимости позволяет затем моделировать ансамбли наночастиц и наносистемы. Общим подходом здесь является вычисление полной энергии системы и поиск ее минимума.

В настоящее время в компьютерном моделировании атомных систем и процессов используются следующие основные подходы:

- метод классических (эмпирических) потенциалов
- полуэмпирический подход
- неэмпирический подход (моделирование из первых принципов)

Метод классических потенциалов

В методе классических потенциалов полагается, что взаимодействие атомов может быть описано заданием некоего потенциала (в простейших случаях – парного), являющегося функцией межатомного расстояния и углов межатомных связей. При этом электронная структура системы во внимание не принимается, данный подход позволяет изучать только геометрические и механические свойства, включая акустические колебания. Потенциалы взаимодействия задаются в виде простых аналитических формул с использованием численных параметров, значения которых берутся либо из эксперимента, либо из квантово-механических расчетов. При этом потенциальная энергия каждого атома определяется его суммарным взаимодействием с остальными атомами.

Несмотря на то, что данный метод позволяет включить в расчет огромное количество атомов, он обладает принципиальным недостатком – учитывается взаимодействие только с ближайшими соседями. Попытки расширить радиус взаимодействия сильно усложняют подбор параметров и ухудшают универсальность потенциала. Сильное влияние на результаты расчетов оказывают граничные условия. Классические потенциалы обычно используются с периодическими границами (т.е. для бесконечных кристаллов). Расчет свободных поверхностей проблематичен; границы системы рассматриваются как замороженные (т.е. смещения граничных атомов не допускаются). Поэтому для изучения наночастиц и наносистем такой подход мало подходит, особенно в тех случаях, когда нужно рассматривать взаимодействие атомов различных типов.

Квантово-механические подходы

С этой точки зрения квантово-механические подходы являются более универсальными и что самое главное, более корректными для описания наноразмерных систем.

Определение энергетической структуры многоатомной системы методами квантовой механики является существенно многочастичной проблемой и требует решения уравнения Шредингера для большого числа ядер и электронов.

Стандартное упрощение задачи получается, если принять во внимание, что массы ионов, образующих кристаллическую решетку, значительно превосходят массу электрона. Большое различие в массах этих частиц обусловливает и резкое различие в их скоростях:

$$\frac{\omega_{el}}{\omega_{nuc}} \approx \sqrt{\frac{M}{m}} \approx 100 \,.$$

Это позволяет считать, что любой (даже неравновесной) конфигурации ядер можно вполне обосновано поставить в соответствие квазиравновесную конфигурацию электронов, которая практически безынерционно следует за движением ядер. Таким образом, можно рассматривать движение электронов в поле практически покоящихся

ядер. Такое приближение получило название адиабатического приближения Борна-Опенгеймера.

Таким образом, гамильтониан многоэлектронной системы в кристалле без учета релятивистских эффектов имеет вид :

$$H = -\sum_{i} \frac{\hbar^{2} \Delta_{i}}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i, j(i \neq j)} \frac{e^{2}}{|r_{i} - r_{j}|} - \sum_{n, i} \frac{Z_{n} e^{2}}{|R_{n} - r_{i}|}.$$

Первый член в правой части представляет сумму кинетических энергий электронов, второй содержит энергию кулоновкого взаимодействия всевозможных пар электронов, а последний член описывает взаимодействие каждого электрона с потенциалом создаваемым ядрами.

Метод Хартри-Фока

Одним из первых методов позволяющих получить решение для многочастичной системы стал метод Хартри-Фока. Его основная идея заключается в предположении, что каждый электрон движется независимо от других во внешнем поле ядер и всех остальных электронов. Хартри допустил, что действие на данный электрон всех остальных электронов можно заменить действием электростатического поля, создаваемого их усредненной по состояниям остальных электронов зарядовой плотностью. В дальнейшем метод был дополнен Фоком и Слейтером, которые учли принцип Паули при построении многочастичной волновой функции. После этого метод стал учитывать не только кулоновское, но и обменное взаимодействие.

Если каждому электрону приписывается своя волновая функция (орбиталь) φ_i , то полную волновую функцию системы всех N электронов можно представить в виде так называемого слейтеровского детерминанта:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \dots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix}.$$

Подставляя эту многоэлектронную волновую функцию в уравнение Шредингера, применяя вариационный принцип Ритца:

$$\delta \left[\frac{\int \Psi^* (H - E) \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \right] = 0$$

и учитывая условие ортонормируемость волновых функций ϕ_i , получаем уравнения Хартри-Фока и выражение для оператора Фока:

$$\widehat{F}_i \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), \qquad \widehat{F}_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} + V_c(r) + V_{xi}(r),$$

где $-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m}$ — оператор кинетической энергии, $V_{\rm c}(\mathbf{r})$ — кулоновская потенциальная энергия в точке **r**. Последний член — обменный потенциал, который содержит произведения одноэлектронных волновых функций:

$$V_{xi}(r) = -\frac{\sum_{j} \rho_{j} \int \frac{\varphi_{i}^{*}(r)\varphi_{j}^{*}(r')\varphi_{j}(r)\varphi_{i}(r')}{|r-r'|} dr'}{2\varphi_{i}^{*}(r)\varphi_{i}(r)}.$$

Зависимость оператора \hat{F}_i от одноэлектронных волновых функций значительно затрудняет решение уравнений Хартри-Фока. Решают их, как правило, методом

итераций: используя начальные функции φ_i , находят оператор \hat{F}_i , а затем, решая задачу на собственные значения, находят новый набор новых одноэлектронных волновых функций и так до достижения самосогласования (заданного критерия сходимости).

Метод Хартри-Фока является одним из лучших методов для расчета атомов и молекул. Однако при использовании метода Хартри-Фока для более крупных систем возникают трудности и из-за большого количества перекрестных обменных интегралов. Кроме того, данный метод, учитывая обменное взаимодействие, не учитывает корреляционные эффекты, что делает его использование для расчетов электронной структуры некорректным, причем для поверхностей (а, следовательно, и для наночастиц) эти приближения подходят в еще меньшей степени, чем для объемных кристаллов.

Полуэмпирические методы

Попытки избавиться от вычисления большого количества перекрестных интегралов в методе Хартри-Фока привели к созданию так называемых полуэмпирических методов, в которых вычисляется лишь часть интегралов, а значения остальных подбираются с использованием неких эмпирических данных.

Большинство современных полуэмпирических методов базируются на подходе, именуемом «Neglect of Diatomic Differential Overlap (NDDO)» - «пренебрежение двухатомным дифференциальным перекрыванием», в котором матрица перекрывания S заменяется единичной матрицей. Это позволяет заменить секулярное уравнение Хартри-Фока |H - ES| = 0 более простым уравнением |H - E| = 0. Конкретные полуэмпирические методы отличаются друг от друга дополнительными приближениями для вычисления одно- и двух-электронных интегралов и разными подходами к параметризации.

Наиболее известны методы MNDO, AM1, PM3, разработанные на основе NNDO. Метод MNDO [1] использует для параметризации одно-центровых двух-электронных интегралов спекроскопические данные для изолированных атомов, а другие двухэлектронные интегралы вычисляет с помощью классической электростатики. Метод AM1 [2] использует те же приближения для двух-электронных интегралов, что и MNDO, но с модификацией остов-остовного отталкивания, а для параметризации привлекает данные по дипольным моментам, ионизационным потенциалам и геометрии молекул. Метод PM3 [3] использует практически тот же гамильтониан, что и AM1, однако имеет другие принципы параметризации. Если в AM1 параметры находятся из небольшого набора атомных данных, то PM3 параметризован по большому набору молекулярных свойств. Точность моделирования химических реакций методом PM3 зачастую лучше, чем при использовании AM1.

Полуэмпирические методы традиционно развивались для решения задач квантовой химии и поэтому реализованы, как правило, в кластерном варианте, что удобно для моделирования наночастиц, но плохо подходит для исследования протяженных наносистем. Для исследования свойств наночастиц и наносистем более удобны подходы, разработанные для систем с трансляционной симметрией, т.е. для кристаллов. Трансляционный подход, с использованием суперячейки, позволяет в едином ключе проводить вычисления для кристаллов, поверхностей, наночастиц и изолированных атомов и молекул, что дает возможность прямого сопоставления результатов, полученных на разных масштабах и напрямую видеть отличия свойств наночастиц и массивных материалов.

Теория функционала электронной плотности

Резкий рост вычислительных трудозатрат при использовании метода Хартри-Фока для расчета многоатомных систем заставил физиков искать более эффективные подходы. В 1964 году Хоэнберг и Кон показали [4], что свойства основного состояния являются функционалом электронной плотности ρ . Конкретнее говоря, согласно теореме Хоэнберга

и Кона энергия основного состояния молекулы является функционалом электронной плотности $E_{total}[\rho]$, и энергия минимальна, если ρ является точной электронной плотностью основного состояния.

Хотя теорема Хоэнберга и Кона дает строгое доказательство взаимосвязи E_{total} и ρ , она не дает никакого правила, чтобы построить этот функционал. Полная энергия квантовой системы равна

$$E_{total} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn}$$

При использовании приближения Борна-Оппенгеймера энергия межъядерного отталкивания постоянна, $E_{nn} = const$. Энергия притяжения электронов к ядрам E_{ne} и кулоновская энергия отталкивания электронов *J* могут быть выражены через электронную плотность точно так же, как в теории Хартри-Фока:

$$E_{ne}[\rho(r)] = -\sum_{\alpha}^{N} \sum_{i}^{M} \int \varphi_{i}(r) \frac{Z_{\alpha}}{r} \varphi_{i}(r) dr = -\sum_{\alpha}^{N} \int \frac{Z_{\alpha}}{r} \rho(r) dr$$
$$J_{ij}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int |\varphi_{i}(r_{1})|^{2} \frac{1}{|r_{1} - r_{2}|} |\varphi_{j}(r_{2})|^{2} dr_{1} dr_{2} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_{1})\rho(r_{2})}{|r_{1} - r_{2}|} dr_{1} dr_{2}$$

В ранних попытках вывести функционалы для кинетической (*T*) и обменной (*K*) энергий систему электронов рассматривали как однородный электронный газ. Так, в модели Томаса-Ферми-Дирака:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr, \qquad C_F = \frac{3}{10} \left(3\pi^2 \right)^{2/3}$$
$$K_D[\rho] = -C_X \int \rho^{4/3}(r) dr, \qquad C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Эти уравнения использовали в физике твердого тела, но они оказались непригодны для молекулярных систем, т.к. модель Томаса-Ферми-Дирака не предсказывала химического связывания. Для исправления ситуации был использован так называемый подход *градиентной коррекции*, согласно которому T и K зависят не только от плотности ρ , но и от ее производных.

Начало использованию теории функционала плотности (DFT, Density Functional Theory) методов в вычислительной химии положило внедрение в расчетную схему орбиталей, предложенное Коном и Шэмом. Основная идея теории Кона-Шэма [5] состоит в разделении функционала кинетической энергии на две части, первая вычисляется точно с использованием формально построенных орбиталей, отвечающих системе невзаимодействующих электронов T_S , вторая представляет собой поправочный член – коррекцию (correction), T_C :

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho], \qquad T_S[\rho] = \sum_{i}^{M} \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle$$

Несомненным достоинством предложенного подхода является то, что описание молекулярной системы практически полностью аналогично хартри-фоковскому, а именно:

а) для построения орбиталей используется метод ЛКАО (локальной комбинации атомных орбиталей)

б) описание атомных орбиталей осуществляется теми же базисными наборами

в) орбитали и их энергии находятся итерационным путем с помощью процедуры самосогласования. Аналогами уравнений Хартри-Фока-Рутаана в теории функционала плотности являются уравнения Кона-Шэма:

$$\sum_{\nu}^{N} (K_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0, \qquad \mu = 1, 2, ..., N$$

 ε_i – одноэлектронная энергия орбитали (Кона-Шэма) φ_i , $S_{\mu\nu}$ – элемент матрицы перекрывания. Матрица $K_{\mu\nu}$ в DFT приближениях аналогична матрице Фока (содержит

матричное представление энергии электрона в поле ядер и двухэлектронные интегралы отталкивания). Энергии орбиталей Кона-Шэма находят из секулярного уравнения:

$$\left|K_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}\right| = 0$$

Коррекция к кинетической энергии T_C в методе Кона-Шама просто включается в обменный член K и, таким образом, полная электронная энергия в теории функционала плотности вычисляется в виде:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho]$$

 T_S – кинетическая энергия, рассчитываемая с помощью детерминанта Слэйтера (S), составленного из орбиталей Кона-Шама; E_{XC} – обменно-корреляционный функционал, причем обменный член дает больший вклад.

Как видно из предыдущего обсуждения и уравнения для полной энергии E_{DFT} , для точного решения многоэлектронной задачи осталось найти обменно-корреляционную энергию, включающую в себя, как видно из названия, энергию электронной корреляции. Другими словами, теория функционала плотности, несмотря на однодетерминантное представление волновой функции, учитывает корреляционную энергию и, в принципе, способна это сделать точно. Единственная проблема состоит в том, что вид обменно-корреляционного функционала неизвестен, а потому необходимо искать его приближенное описание. Различные DFT методы отличаются друг от друга только выбором формы $E_{XC}[\rho]$ функционала, наличием различных наборов подгоночных параметров.

Обычным подходом является разделение E_{XC} на обменный E_X и корреляционный E_C потенциалы, хотя строгость такого разделения не установлена:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_X(\rho(r))dr + \int \rho(r)\varepsilon_C(\rho(r))dr$$

Было предложено несколько вариантов конкретного вида функционалов E_X и E_C . В ранних и более простых вариантах DFT использовали приближение локальной плотности (или более общий случай – локальной спиновой плотности – Local Spin Density Approximation, LSDA), предполагающее, что локально электронная плотность представляет собой однородный электронный газ, что эквивалентно медленно изменяющейся функции плотности. Обменная энергия вычисляется по формуле Дирака:

$$\varepsilon_X^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_X \left(\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3} \right)$$

Это же уравнение может быть записано в терминах общей плотности и спиновой поляризации *ζ*:

$$\varepsilon_X^{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_X \left[(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} \right], \qquad \zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}$$

Корреляционную энергию однородного электронного газа рассчитывают по аналитической интерполяционной формуле Воско, Уилка и Нюсэ (Vosko, Wilk, Nusair), содержащей неполяризованную ($\zeta = 0$) и поляризованную ($\zeta = 1$) составляющие:

$$\varepsilon_{C}^{VWN}(r_{s},\zeta) = \varepsilon_{c}(r_{s},0) + \varepsilon_{a}(r_{s})\frac{f(\zeta)}{f''(0)}(1-\zeta^{4}) + \left[\varepsilon_{c}(r_{s},1) - \varepsilon_{c}(r_{s},1)\right]f(\zeta)\zeta^{4}$$
где $r_{s} = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$ и $f(\zeta) = \frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3}-1)}$

Функционалы ε_c и ε_a определяются по формулам, содержащим ряд подгоночных параметров. Так согласно формуле, предложенной Пердью и Вангом (Perdew, Wang, 1991, PW91):

$$\varepsilon_{c/a}^{PW91} = -2a\rho(1+\alpha x^2)\ln\left(1+\frac{1}{2a(\beta_1 x+\beta_2 x^2+\beta_3 x^3+\beta_4 x^4)}\right)$$

где $x = r_S^{1/2}$; $a, \alpha, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ – некоторые константы.

Точность методов, основанных на приближении LSDA сопоставима с точностью хартри-фоковских методов.

Более точные результаты дают методы градиентной коррекции (Generalized Gradient Approximation, GGA), связывающие E_X и E_C не только с плотностью ρ , но и с ее первой ($\nabla \rho$) и второй ($\nabla^2 \rho$) производными. Было предложено несколько функциональных зависимостей в виде поправок к LSDA функционалам. Например, обменная поправка Бекке (Becke, 1988):

$$\varepsilon_X^{B88} = \varepsilon_X^{LDA} + \varepsilon_{X_C}^{B88}, \qquad \qquad \varepsilon_{X_C}^{B88} = -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}, \qquad \qquad x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}}$$

Параметр β подобран по известным данным для атомов. Также широко используется обменный и корреляционный функционалы с поправками, определенными Пердью и Вангом. Например, формула для обменного функционала имеет вид:

$$\varepsilon_X^{PW91} = \varepsilon_X^{LDA} \left(\frac{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + (a_3 + a_4 \exp(-bx^2)x^2)}{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + a_5 x^2} \right)$$

где a_{1-5} и b – подобранные константы, а x имеет тот же смысл, что и в предыдущем уравнении.

Также был предложен ряд функционалов с градиентной коррекцией (не поправок!). Например, один из наиболее популярных корреляционных функционалов предложен Ли, Янгом и Парром (Lee, Yang, Parr, LYP). Добавление нелокальных членов к LSDA функционалу заметно повышает качество расчетов как структурных параметров молекул, так и энергетических характеристик.

Теперь несколько слов о вычислительных особенностях теории функционала плотности. Орбитали Кона-Шама ищут в виде линейной комбинации АО аналогично методу Хартри-Фока-Рутаана

$$\varphi_i = \sum_{\alpha}^N c_{\alpha i} \cdot \chi_{\alpha}$$

Коэффициенты разложения $c_{\alpha i}$ определяют по уравнениям, аналогичным уравнениям Хартри-Фока-Рутаана, при этом матрица Фока заменяется на матрицу Кона-Шэма:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ne} + J + V_{XC}$$

Элемент матрицы

$$H_{\alpha\beta} = \int \chi_{\alpha} \hat{H}_{KS} \chi_{\beta} dr$$

Все вычисления аналогичны методу Хартри-Фока за исключением обменно-корреляционной части

$$E_{XC} = \int \chi_{\alpha} V_{XC} [\rho(r), \nabla \rho(r)] \chi_{\beta} dr$$

Так как сам функционал V_{XC} сложным образом зависит от переменной интегрирования (через электронную плотность), найти этот интеграл можно только численно. Для этого выбирается пространственная сетка интегрирования. Размер сетки может составлять до 30000 точек интегрирования на каждый атом.

Очевидно, чем больше сетка, т.е. меньше шаг интегрирования, тем точнее результат численного интегрирования. Поэтому энергия молекулы в методах DFT в принципе зависит от выбора сетки, и сравнивать энергии различных систем можно только при идентичных сетках! Сетка для E_{XC} играет такую же роль, как базис для остальных вкладов энергии в E_{total} . Более того, несовершенство сетки может приводить к ошибкам суперпозиции сеток (grid superposition error) аналогично ошибкам суперпозиции базисных наборов для несовершенных базисов.

Кристаллические структуры и зоны Бриллюэна

Наночастицы нельзя назвать кристаллическими объектами – они имеют конечный размер, а кристалл мыслится как объект, неограниченный в пространстве. Однако неограниченными являются лишь идеальные кристаллы, а в реальности граница между малыми кристаллами и наночастицами – весьма условна. Кроме того, при моделировании наночастиц и наносистем всегда полезно проводить сравнение с расчетами для кристаллов, поэтому необходимо иметь основные представления о кристаллической структуре твердых тел. Помимо прочего, расчетные программы (в большинстве своем) изначально предназначались для исследования именно кристаллов, т.е. периодических систем. Они также подходят и для моделирования наночастиц, но при работе с ними необходимо знание хотя бы основных принципов описания периодических систем.

Для анализа строения кристалла используется геометрическое понятие «кристаллическая решетка». Решеткой является совокупность точек (атомов), которые возникают из отдельной произвольно выбранной точки кристалла под действием группы трансляции. Это расположение замечательно тем, что относительно каждой точки все остальные расположены совершенно одинаково. Применение к решетке любой из присущих ей трансляций приводит к её параллельному переносу и совмещению с ней самой же. Для удобства анализа точки решётки обычно совмещают с центрами каких-либо атомов из числа входящих в кристалл, либо с центрами групп атомов.

В зависимости от пространственной симметрии, все кристаллические решётки подразделяются на семь кристаллических систем. По форме элементарной ячейки они могут быть разбиты на шесть сингоний. Все возможные сочетания имеющихся в кристаллической решетке поворотных осей симметрии и зеркальных плоскостей симметрии приводят к делению кристаллов на 32 класса симметрии, а с учётом винтовых осей симметрии и скользящих плоскостей симметрии на 230 пространственных групп.

Движение электрона в периодическом поле кристалла

Если движение электрона, например, вдоль оси *x*, ничем не ограничено (свободный электрон), его волновая функция есть бегущая волна e^{ikx} . Кинетическая энергия свободного электрона равна $E = p^2/2m = (k \cdot \hbar)^2/2m$. Потенциальная энергия равна нулю, а волновое число *k* может принимать любые значения.

При наличии трансляционной симметрии движение электрона даже в отсутствие внешнего потенциала уже ограничено в пространстве элементарной ячейкой кристалла. Этот случай рассматривался в курсе физики (задача о движении электрона в ящике с бесконечно высокими потенциальными стенками). Граничные условия, накладываемые на волновую функцию электрона, в этом случае хорошо известны: $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$ (a – размер ящика). Движение электрона в ящике можно описать как суперпозицию волн, бегущих в противоположных направлениях. Волновые функции различных состояний электрона, движущегося в периодическом пространстве, имеют вид:

$$u_1(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(kx)$$
 $u_2(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos(kx)$

т.е. представляют собой стоячие волны. Из-за граничных условий волновое число и энергия электрона могут принимать лишь дискретные значения: $k=\pm (\pi/a) \cdot n$ (n =1,2,3,...; n = 0 исключается как противоречащее условию нормировки волновых функций). Энергия электрона теперь зависит от волновых чисел и записывается следующим образом:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 n^2$$

Все сказанное справедливо и при ненулевом внешнем периодическом потенциале, создаваемом атомными остовами. Стоячие волны, энергия которых пропорциональна u^2 , имеют узлы и пучности в разных областях пространства по отношению к атомным

остовам. Это означает, что каждая из волн указывает места концентрации электронов в точках пространства, отвечающих различным значениям потенциальной энергии. Так, в случае нечетных *n* значение выражения $cos^2[(\pi/a) \cdot nx] = 1$ при x = a: значит, стоячая волна u_2 описывает концентрации электронов вблизи атомных остовов, где отрицательная потенциальная энергия взаимодействия «электрон-остов» максимальна по абсолютной величине. В случае четных *n* функции u_1 описывают концентрации электронов между остовами, где потенциальная энергия электрона не столь отрицательна.

Таким образом, в кристалле электроны движутся в трехмерном периодическом потенциале с периодом *a* порядка нескольких ангстрем: $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a})$. Можно показать, что в этом случае волновая функция электрона, обладающая трансляционными свойствами и являющаяся собственной функцией одноэлектронного гамильтониана с трансляционно-симметричной потенциальной энергией, имеет вид

$$\psi_{sk}(\mathbf{r}) = u_{sk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

здесь \mathbf{r} – пространственная координата, $u_{sk}(\mathbf{r})$ – функция, обладающая периодичностью решётки, k – волновой вектор, s – номер энергетической зоны. Функции Блоха, таким образом, играют в кристалле роль базисных функций.

Таким образом, вследствие трансляционной симметрии волновые функции электронов кристалла оказываются зависящими от волновых векторов, пробегающих значения. Энергии соответствующих дискретные («разрешенные») электронных состояний называются энергетическими уровнями, а их совокупности формируют энергетические полосы или энергетические зоны. Симметрия прямого пространства определяет симметрию пространства волновых векторов, которое называется обратным пространством. Важно, что в обратном пространстве также можно выделить наименьшую область, из которой операциями симметрии строится все обратное пространство. Эта область в k-пространстве называется первой зоной Бриллюэна; в одномерном случае она лежит между - π/a и + π/a . Зависимость энергии электронов от k в более высоких зонах Бриллюэна, охватывающих все k-пространство, получают из информации о первой зоне. Для этого достаточно сдвинуть кривую, описывающую эту зависимость, вдоль оси k на величину, кратную $2\pi/a$. Такое представление называется схемой приведенных зон Бриллюэна.

На границах зон Бриллюэна среди возможных ("разрешенных") значений энергии появляются энергетические щели: они указывают на то, что энергетические состояния электронов для определенных значений волновых векторов в кристалле не существуют. Конкретные запрещенные величины волновых векторов k диктуются симметрией кристалла, а их совокупность называется запрещенной зоной. Запрещенные зоны возникают между зонами Бриллюэна, номера которых отличаются на единицу.

Итак, волновая функция в кристалле является функцией Блоха, удовлетворяет теореме Блоха:

$$\psi_{sk}(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \psi_{sk}(\mathbf{r})e^{ik\mathbf{r}}$$

где $\mathbf{a} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ - базисные векторы кристаллической решетки, n_1 , n_2 , n_3 - целые числа, и периодична в обратном пространстве вследствие эквивалентности состояний с волновыми векторами \mathbf{k} и $\mathbf{k} + \mathbf{g}$ (\mathbf{g} – вектор обратной решетки).

Волновые функции Блоха представляют собой решения одночастичного уравнения Шрёдингера с периодическим потенциалом $U(\mathbf{r})$. Это уравнение при заданном k имеет бесконечный ряд различных решений, отвечающих бесконечному ряду дискретных значений энергии $E_s(\mathbf{k})$ (индекс *s* нумерует эти решения). Зависимость энергии *E* от волнового вектора k при заданном номере энергетической зоны *s* называется законом дисперсии. Функции Блоха с различными *s* и k взаимно ортогональны и подчиняются теореме Блоха. Из ортогональности ψ_{sk} с различными *s* и одинаковыми k следует также ортогональность функций $u_{sk}(\mathbf{r})$:

$$\int u_{sk}^*(r)u_{s'k}(r)dr = \delta_{ss'},$$

где $\delta_{ss'} = 1$ при s = s' и 0 при s \neq s', а интегрирование ведётся по одной элементарной ячейке кристалла.

Периодический потенциал $U(\mathbf{r})$, определяющий свойства блоховского электрона, есть самосогласованный потенциал, включающий в себя взаимодействие между всеми электронами и ионами, образующими кристаллическую решётку. В этом смысле блоховский электрон представляет собой квазичастицу, т. е. частицу, находящуюся в самосогласованном поле окружающих частиц. Обычно при решении многочастичной задачи о поведении электронов в кристалле сначала разделяют движение ионов и электронов, а затем с помощью самосогласованной процедуры находят потенциал $U(\mathbf{r})$. Таким образом, с помощью усреднённого поля $U(\mathbf{r})$, многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной.

Как уже говорилось ранее, волновые функции блоховских электронов обнаруживают свободных сходство с волновыми функциями электронов $\psi_{sk}(\mathbf{r}) = \text{const} \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$; их можно представить как промодулированные по амплитуде плоские волны. Роль сохраняющегося импульса р, определяющего поведение волновой функции свободного электрона при трансляции на вектор **a**: $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a})$, у блоховских электронов играет квазиимпульс $\hbar \mathbf{k}$. Истинного сохраняющегося импульса у блоховских электронов нет, т. к. в силовом поле закон сохранения импульса не выполняется - квазиимпульс сохраняется с точностью до вектора обратной решётки. Так, например, при столкновении двух электронов

$$\hbar \mathbf{k}_1 + \hbar \mathbf{k}_2 = \hbar \mathbf{k}_1' + \hbar \mathbf{k}_2' + \hbar \mathbf{g}$$

где $\hbar \mathbf{k}_1, \hbar \mathbf{k}_2, \hbar \mathbf{k}'_1, \hbar \mathbf{k}'_2$ - квазиимпульсы блоховского электрона до и после столкновения. В состоянии с заданным квазиимпульсом $\hbar \mathbf{k}$ истинный импульс блоховского электрона может иметь (с различными вероятностями) бесконечное число значений вида $\hbar(\mathbf{k}+\mathbf{g})$. Это следует из возможности разложения периодической функции $u_{sk}(\mathbf{r})$ в ряд Фурье, после чего волновая функция блоховского электрона приобретает вид:

$$\psi_{sk}(\mathbf{r}) = u_{sk}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\sum_{\mathbf{g}}a_{s,(\mathbf{k}+\mathbf{g})}e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}$$

Вектора обратной решетки **g** находятся из условия $\mathbf{g} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi m_i$, где \mathbf{a}_i – вектор прямой решетки, а m_i – целые числа. Коэффициенты разложения a_s имеет смысл амплитуды вероятности того, что импульс имеет значение $\hbar(\mathbf{k}+\mathbf{g})$. Тот факт, что коэффициент разложения зависит только от суммы ($\mathbf{k}+\mathbf{g}$), выражает свойство периодичности волновой функции в обратном пространстве.

Энергия блоховского электрона также периодична в обратном пространстве:

$$E_{\rm s}({\bf k}) = E_{\rm s}({\bf k}+{\bf g})$$

и, кроме того, обладает симметрией, связанной с симметрией кристаллической решётки.

При этом, однако, независимо от наличия или отсутствия в данном кристалле центра инверсии: $E_s(\mathbf{k}) = E_s(-\mathbf{k})$

Зоны Бриллюэна и специальные точки обратного пространства

Рассмотрим решетку, заданную примитивными векторами трансляции \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 . Произвольная точка решетки задается выражением

$$\mathbf{R} = R_1 \mathbf{a}_1 + R_2 \mathbf{a}_2 + R_3 \mathbf{a}_3.$$

Соответствующая обратная решетка задается формулами

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{v} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3; \ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{v} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1; \ \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{v} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$$

где *v* - объем ячейки прямой решетки, а $\frac{8\pi^3}{v}$ - объем зоны Бриллюэна обратной решетки.

Волновая функция для периодического потенциала решётки твердого тела полностью описывается ее поведением в первой зоне Бриллюэна. Первая зона Бриллюэна (часто называемая просто зоной Бриллюэна) может быть построена как объём, ограниченный плоскостями, которые отстоят на равные расстояния от рассматриваемого узла обратной решетки до соседних узлов. Аналогичным образом можно получить вторую, третью и последующие зоны Бриллюэна.



Рис. 1 Зоны Бриллюэна для различных типов кристаллических решеток.

На рис. 1 изображены зоны Бриллюэна для различных типов прямой решетки: простой кубической (*sc*), объемно-центрированной кубической (*bcc*) и гранецентрированной кубической (*fcc*).

Теорема Блоха сводит проблему вычисления бесконечного числа электронных волновых функций к проблеме вычисления конечного числа волновых функций в бесконечном наборе k-точек. Занятые состояния в каждой k-точке соответствуют потенциалу электрона в твердом теле, так что, в принципе, для его расчета понадобится бесконечное число вычислений. Однако, волновые функции для близких k-точек будут практически тождественными. Следовательно, возможно выразить электронные волновые функции для некой области обратного пространства через волновые функции лишь для ограниченного числа точек. Тогда для вычисления полной энергии необходимо вычислить лишь конечное число волновых функций.

Были разработаны довольно точные методы для приближения электронного потенциала и оценки вклада в общую энергию заполненных зон вычислением электронных состояний в специальном наборе *k*-точек в зоне Бриллюэна.

Таким образом, зона Бриллюэна играет важную роль в выполнении расчетов волновых функций и электронных энергий в обратном пространстве. На практике для решения многочастичной проблемы в теории функционала плотности приходится вычислять множество интегралов следующего вида:

$$f = \frac{v}{\left(2\pi\right)^3} \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}$$

Ключевая особенность данного интеграла, что он определен в обратном пространстве и интегрирование ведется по допустим значениям **k** в зоне Бриллюэна.

Было показано, что данный интеграл может быть приближенно заменен суммированием по неким точкам в зоне Бриллюэна, причем каждая точка k_j берется со своим весом w_j . Остаются вопросы: что это за точки и веса? Каково минимальное число точек, суммируя по которым можно обеспечить достаточную точность вычислений? Этим вопросам в теории электронной структуры кристаллов посвящено много работ [6-9] резюмируя которые, можно сказать, что для наиболее распространенных типов

кристаллических решеток найдены наборы специальных точек и вычислены их веса, с помощью которых можно производить достаточно точные расчеты. Ниже мы укажем основные из них, полезные для практических приложений.

Гранецентрированная кубическая решетка

Если сложность задачи вынуждает ограничиться одной k-точкой, то можно взять точку с относительными координатами (1/2, 1/2, 1/2) или (1/2, 1/2, 0). Веса, естественно, равны 1. Несколько большая точность получится с двумя точками: $k_1 = (3/4, 1/4, 1/4)$, $w_1=3/4$; $k_2 = (1/4, 1/4, 1/4)$, $w_2=1/4$.

Еще лучше взять 10 точек: $\mathbf{k}_1 = (7/8, 3/8, 1/8), \mathbf{w}_1 = 3/16; \mathbf{k}_2 = (7/8, 1/8, 1/8), w_2 = 3/32;$ $\mathbf{k}_3 = (5/8, 5/8, 1/8), \mathbf{w}_3 = 3/32; \mathbf{k}_4 = (5/8, 3/8, 3/8), w_4 = 3/32;$ $\mathbf{k}_5 = (5/8, 3/8, 1/8), \mathbf{w}_5 = 3/16; \mathbf{k}_6 = (5/8, 1/8, 1/8), w_6 = 3/32;$ $\mathbf{k}_7 = (3/8, 3/8, 3/8), \mathbf{w}_7 = 1/32; \mathbf{k}_8 = (3/8, 3/8, 1/8), w_8 = 3/32;$ $\mathbf{k}_9 = (3/8, 1/8, 1/8), \mathbf{w}_9 = 3/32; \mathbf{k}_2 = (1/8, 1/8, 1/8), w_{10} = 1/32;$

Во всех случаях имеется в виду, что координаты заданы в единицах $2\pi/a$.

Объемноцентрированная кубическая решетка

В этом случае можно взять одну точку с координатами: (1/2, 0, 0) или : (1/2, 1/2, 0), или (1/2, 1/2, 1.2), или (1/6, 1/6, 1/2).

Набор из двух точек выглядит следующим образом:

 $\mathbf{k}_1 = (3/4, 1/4, 1/4), \mathbf{w}_1 = 1/2; \mathbf{k}_2 = (1/4, 1/4, 1/4), \mathbf{w}_2 = 1/2.$

И набор из восьми точек

 $k_1 = (1/8, 1/8, 1/8), w_1 = 1/16; k_2 = (3/8, 1/8, 1/8), w_2 = 3/16;$

 $k_3 = (3/8, 3/8, 1/8), w_3 = 3/16; k_4 = (3/8, 3/8, 3/8), w_4 = 1/16;$

- $k_5 = (5/8, 1/8, 1/8), w_5 = 3/16; k_6 = (5/8, 3/8, 1/8), w_6 = 3/16;$
- $k_7 = (5/8, 3/8, 3/8), w_7 = 1/16; k_8 = (7/8, 1/8, 1/8), w_8 = 1/16.$

Простая кубическая решетка

Для простой кубической решки найдена одна точка (1/4, 1/4, 1/4). Следующий набор состоит из четырех точек

 $k_1 = (1/8, 1/8, 1/8), w_1 = 1/8; k_2 = (3/8, 1/8, 1/8), w_2 = 3/8;$ $k_3 = (3/8, 3/8, 1/8), w_3 = 3/8; k_4 = (3/8, 3/8, 3/8), w_4 = 1/9.$

Энергия обрезания плоских волн

Выражение для волновой функции электрона, разложенной по базису плоских волн в обратном пространстве, имеет следующий вид:

$$\psi_{sk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} a_{(\mathbf{k}+\mathbf{g})} \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}]$$

Согласно этому выражению нахождение решения даже для одной единственной точки в обратном пространстве включает суммирование по бесконечному числу возможных значений **g**. С другой стороны данная функция имеет интерпретацию как решение уравнения Шредингера – состояние с соответствующей кинетической энергией

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left| \mathbf{k} + \mathbf{g} \right|^2$$

При этом решения для волн с малой кинетической энергией более важны, чем для волн с большей энергией. Следовательно, базис плоских волн может быть ограничен путем выбора некой предельной энергии. Введение предельной энергии позволяет сделать конечным базисный набор.

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} g_{cut}^2$$

И бесконечная сумма сводится к

$$\psi_{sk}(\mathbf{r}) = \sum_{(\mathbf{k}+\mathbf{g}) \le g_{cut}} a_{(\mathbf{k}+\mathbf{g})} \exp[i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}]$$

Однако такое усечение базиса по энергии приведет к ошибкам в вычислении полной энергии. Можно уменьшить ошибку, увеличив значение предельной энергии. В идеале, предельную энергию необходимо увеличивать, пока не сойдется значение полной энергии.

Одной из трудностей, связанных с использованием базиса из плоских волн является то, что число базисных векторов меняется скачком при изменениях предельной энергии. В целом, эта разрывность будет проявляться для разных предельных энергий для разных *k*-точек в базисе. (Более того, даже для фиксированной предельной энергии изменение формы или размера элементарной ячейки также нарушит плосковолновый базис.) Решением является использование более плотного набора *k*-точек, чтобы уменьшить вклад от каждого конкретного состояния.

Пакеты FHI96md и FHI98PP

В настоящее время существует множество различных программных пакетов, предназначенных для расчета атомной и электронной структуры в рамках теории функционала плотности и метода псевдопотенциала. Все они приводят примерно к одинаковым результатам и отличаются теми или иными особенностями подготовки входных данных и анализа выходных. Одним из первых таких программных продуктов стал пакет FHI96md, разработанный, соответственно в 1996 году группой Маттиаса Шеффлера в Институте Фрица Хабера (Берлин). В дальнейшем этой же группой были разработаны спин-поляризованный и параллельный варианты – FHI96spin и FHI98md, а также пакет FHI98pp, позволяющий генерировать и тестировать псевдопотенциалы. Эти пакеты относительно просты в эксплуатации и, что немаловажно, эффективно работают даже на стандартных персональных компьютерах. Основные идеи и принципы, заложенные в данные программы, лежат в основе многих более продвинутых вычислительных кодов.

Ключевые идеи функционирования пакета программ FHI96md

особенности работы пакета FHI96md Обсудим [10], предназначенного непосредственно для моделирования многоатомных (в том числе и наноразмерных) систем. В его основе лежит решение одноэлектронного уравнения Кона-Шэма с эффективным потенциалом, включающим в себя сумму атомных псевдопотенциалов, а также кулоновские и обменно-корреляционные потенциалы. Решение производится в два этапа. На первом этапе уравнение Кона-Шэма решается самосогласованно для получения основного электронного состояния и для вычисления сил на ядрах. На следующем этапе эти силы используются для интегрирования уравнений движения для следующего временного момента. Вычисления полной энергии и оператора Кона-Шэма в базисе плоских волн выполняется в пространстве импульсов (т.е. в обратном пространстве). Для решения уравнения Кона-Шэма применяется итерационная процедура. При этом используется приближение замороженных остовов, а влияние остовных электронов псевдопотенциалами заменяется нормированными В полностью разделяемой (сепарабельной) форме. Уравнения движения ядер интегрируются с помощью стандартной схемы алгоритма Верлета. Для улучшения сходимости может использоваться алгоритм второго порядка с демпфирующим фактором. Обмен и корреляция даются либо в LDA, либо в GGA приближениях.

Как установлено фундаментальной теорией Хоэнберга–Кона, энергия основного состояния является минимумом функционала энергии Кона-Шэма $E[\rho]$ по отношению к электронной плотности ρ . Функционал энергии $E[\rho]$ равен

$$E[\rho] = T^{0}[\rho] + E^{H}[\rho] + E^{el-nuc}[\rho] + E^{xc}[\rho] + E^{nuc-nuc}$$

где T^{0} -кинетическая энергия взаимодействующих электронов, E^{H} –энергия Хартри, E^{xc} – обменно-корреляционная энергия.

Энергии электронно-ядерного и ядерно-ядерного взаимодействия $E^{\text{el-nuc}}$ и $E^{\text{nuc-nuc}}$ равны

$$E^{el-nuc}[\rho] = \int V^{el-nuc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^{3}r \quad E^{nuc-nuc}[\rho] = \frac{1}{2}\sum_{I,J(I\neq J)}\frac{Z_{I}Z_{J}}{|\mathbf{R}_{I}-\mathbf{R}_{J}|},$$

где Z_I и Z_J - заряды соответствующих ядер. Здесь используются атомные единицы энергии (Хартри). В качестве аппроксимаций для обменно-корреляционной энергии используется LDA или GGA:

- LDA (Cerperly/Alder, Perdew/Zunger) [11,12]
- GGA Becke/Perdew XC (BP) [13,14]
- GGA Perdew (PW91) [15]

Система представляется в виде суперячейки. Положения ядер содержатся в

суперячейке, которая периодически повторяется в пространстве. Координаты ядра или его периодического образа задаются следующим образом:

$$\mathbf{R}_J = \mathbf{\tau}_{I_s, I_a} + \mathbf{R} , \qquad J = \{I_s, I_a, \mathbf{R}\}$$

индексы I_s относятся к типам ядер, I_a – непосредственно к ядрам, \mathbf{R} – вектор трансляции.

Действие остовных электронов и кулоновских потенциалов ядер заменяется мягкими потенциалами, которые можно эффективно использовать в базисе плоских волн:

$$\hat{V}^{el-nuc} = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{I_s I_a} V_{I_s I_a}^{el-nuc} \left(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{I_s I_a} - \mathbf{R} \right)$$

В данном пакете нормо-сохраняющие псевдопотенциалы представляются в полностью разделяемой форме, предлагаемой Кляйманом и Биландером [16]

$$\hat{V}_{I_s}^{el-nuc} = \hat{V}_{I_s I_{loc}} + \sum_{\substack{l=0\\l\neq l_{loc}}} \sum_{m=-l}^{l} \frac{\left| \Delta V_{I_s,l}^{nl} \right| \psi_{I_s,lm}^{ps} \right\rangle \left\langle \psi_{I_s,lm}^{ps} \right| \Delta V_{I_s,lm}^{nl}}{\left\langle \psi_{I_s,lm}^{ps} \right| \Delta V_{I_s,lm}^{nl} \right\rangle}$$

где $\Delta V_{I_s,l}^{nl}(r) = V_{I_s,l}^{nl}(r) - V_{I_s,l_{loc}}^{nl}(r)$, $V_{I_s,l}^{nl}$ - радиальные компоненты полулокального псевдопотенциала, $\psi_{I_s,lm}^{ps}(r) = R_l^{I_s}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$ - атомные псевдоволновые функции.

Для некоторых элементов (таких как натрий, цинк и медь) необходимо включить нелинейные поправки на взаимодействие основных и валентных электронов. В этом случае действие плотности основных электронов на обменно-корреляционную энергию описывается псевдоостовной плотностью $\tilde{\rho}^{core}(\mathbf{r})$, которая есть суперпозиция плавных остовных плотностей, объединенных с псевдопотенциалами. Обменно-корреляционные функционалы $E^{xc}[\rho]$ и $V^{xc}[\rho]$ заменяются в этом случае величинами $E^{xc}[\rho + \tilde{\rho}^{core}]$ и $V^{xc}[\rho + \tilde{\rho}^{core}]$

В данном пакете электронная плотность выражается набором ортогональных, нормированных орбиталей $\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} f_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2.$$

Числа заселенности f_{α} изменяются от 0 до 2, т.к. спины электронов в данном пакете не учитываются отдельно, и сумма всех заселенностей равна полному числу электронов N_{el} на суперячейку. Электронная плотность основного состояния находится путем решения уравнения Кона-Шема самосогласованным образом:

$$\underbrace{\left(-\frac{1}{2}\Delta + V^{el-nuc} + V^{H}[\rho] + V^{xc}[\rho]\right)}_{\hat{H}^{KS}} \psi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\alpha}\psi_{\alpha}(\mathbf{r})$$

Эта процедура является эквивалентом нахождения минимума функционала полной энергии *E*[ρ] относительно орбиталей Кона-Шэма:

$$E_0 = \min_{\{|\psi_{\alpha}\rangle\}} E[\rho] \text{ при } \langle \psi_{\alpha} | \psi_{\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \text{ и} \int \rho(\mathbf{r}) d^3r = N_{el}.$$

Числа заселенности f_{α} определяются распределением Ферми

$$f_{\alpha} = \frac{2}{\frac{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{F}}{e^{\frac{\varepsilon_{\alpha} - \varepsilon_{F}}{k_{B}T_{el}}} + 1}}$$

где энергия Ферми ε_F определяется числом электронов $N_{el} = \sum_{\alpha} f_{\alpha}$, T_{el} - электронная

температура, вводимая искусственно для предоставления электронам возможности переходить из занятых состояний в свободные. Целесообразно использовать очень высокие значения температуры ($k_{\rm B}T_{\rm el} = 0.1$ эВ), поскольку расширение заселенности повышает стабильность и скорость сходимости вычислений. Однако как было показано, такой подход больше соответствует минимизации функционала свободной энергии $F[\rho] = E[\rho] - T_{el}S_{el}$, с энтропией S_{el} . Чтобы получить полную энергию при $T_{el}=0°K$, мы считаем, что $E_0 = E[\rho] - \frac{1}{2}T_{el}S_{el} \approx E[\rho]$ (порядок малости O(T_{el}^3)). Однако, для типичных значений величины k_BT_{el} отклонения малы, и силы на ядрах вычисляются достаточно точно.

Орбитали Кона-Шема представляются в базисном наборе плоских волн

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G},\frac{1}{2}|\mathbf{G}+\mathbf{k}|^2 \le E_{cut}} c_{i,\mathbf{G}+\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})}$$

)r

обрезаемых при энергии $E_{\text{cut.}}$. Интеграл по *k*-точкам в зоне Бриллоэна заменяется суммированием по специальным *k*-точкам с соответствующими весами.

Ключевая идея заключается в минимизации функционала энергии по отношении к волновой функции $|\psi_{i,\mathbf{k}}\rangle$, начиная с пробной функции $|\psi_{i,\mathbf{k}}^{(0)}\rangle$. Схема минимизации энергии записывается в терминах уравнения движения для волновой функции $|\psi_{i,\mathbf{k}}^{(\tau)}\rangle$. Простейшая схема для метода наискорейшего спуска (steepest descent) такова:

$$\frac{d}{d\tau} \Big| \psi_{i,\mathbf{k}}^{\tau} \Big\rangle = \Big(\widetilde{\varepsilon}_{i,\mathbf{k}} - \widehat{H}_{KS} \Big) \psi_{i,\mathbf{k}}^{\tau} \Big\rangle$$

при нормировочных условиях $\langle \psi_{i,\mathbf{k}}^{\tau} | \psi_{j,\mathbf{k}}^{\tau} \rangle = \delta_{ij}$, где $\tilde{\varepsilon}_{i,\mathbf{k}}$ - параметры Лагранжа, вытекающие из нормировочных условий. В программе используется более точная и эффективная схема, основанная на уравнении второго порядка:

$$\frac{d^2}{d\tau^2} \Big| \psi_{i,\mathbf{k}}^{\tau} \Big\rangle - 2\gamma \frac{d}{d\tau} \Big| \phi_{i,\mathbf{k}}^{\tau} \Big\rangle = \Big(\widetilde{\varepsilon}_{i,\mathbf{k}} - \widehat{H}_{KS} \Big) \psi_{i,\mathbf{k}}^{\tau} \Big\rangle,$$

где ү - демпфирующий параметр.

Итерационные методы требуют начальных предположений относительно вида волновых функций $|\psi_{i,\mathbf{k}}^{(0)}\rangle$. Независимо от используемого метода, важное значение имеет начальный выбор волновых функций; он может значительно улучшить сходимость метода. Простейший способ – генерировать $\left|\psi_{i,\mathbf{k}}^{(0)}\right\rangle$ с помощью случайных чисел. Однако пробные волновые функции, полученные по этой процедуре, будут слишком далеки от окончательного решения. Разумеется, меньше итераций требуется, когда начальные волновые функции получены физическим путем, т.е. прямой диагонализацией гамильтониана Кона-Шема. Однако, процедура диагонализации гамильтониана Кона-Шэма в полном базисе превышает весь выигрыш, достигнутый в методе итерационной диагонализации. Вместо этого, есть более эффективный способ - представить орбитали Кона-Шэма в базисе ЛКАО или в смешанном базисе, что резко уменьшает число волновых функций и в то же время дает хорошее приближение к решению в полном базисе. В этом базисе гамильтониан Кона-Шема легко диагонализируется за несколько циклов самосогласования, и общие затраты времени существенно уменьшаются. Смешанный базис представляет собой подбазис плоских волн вплоть до энергий E_{cut}^{init} , значительно меньших, чем *E*_{cut} для полного базиса. Локализованные базисные функции конструируются из состояний

$$\mu_{I_s,I_a,l,m}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{I_s,l,m}^{ps}(\mathbf{r},\mathbf{R},\mathbf{\tau}_{I_s,I_a})$$

где $\psi_{I_{S},l,m}^{ps}(\mathbf{r})$ атомные псевдоволновые функции. Используя этот базис, становится возможным адекватное описание как локализованных (квазиатомных) состояний, так и протяженных состояний межатомного пространства, при этом использование локализованных функций уменьшает число необходимых итераций.

После того как найдена энергия заданного состояния системы, вычисляются силы, действующие на ядра атомов

$$F_{i} = \frac{dE}{dX_{i}} = -\sum_{j \neq i} \frac{Z_{i}Z_{j}}{\left|\mathbf{R}_{i} - \mathbf{R}_{j}\right|^{3}} \left(X_{i} - X_{j}\right) - Z_{i} \int \rho(\mathbf{r}) \frac{(x - X_{i})}{\left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i}\right|^{3}} dr.$$

Далее происходит сдвиг позиций ядер в направлении наименьших градиентов, после чего снова вычисляется энергия данного состояния и так далее, до достижения некоторого порога сходимости.

Метод псевдопотенциала и пакет FHI98pp

Скорость вычисления собственных значений и векторов гамильтониана напрямую зависит от количества базисных функций гамильтониана.



Рис. 2 Волновая функция электрона испытывает осцилляции вблизи ядра атома, уменьшая электронную плотность.

Очевидно, надо стремиться к тому, чтобы собственные значения гамильтониана требовали для своего разложения минимальное количество членов разложения волновых функций электронов по базисным функциям. Для этого стремятся к тому, чтобы заранее заготовленные базисные функции максимально походили на собственные волновые функции электронов в данной молекулярной или кристаллической структуре. Одним из возможных наборов базисных функций является набор плоских волн. Главными его преимуществами являются свойства полноты и ортонормированности. Однако его прямое применение для описания волновых функций электронов в молекулярных или кристаллических структурах сильно ограничено тем, что волновая функция электрона вблизи ядер атомов быстро осциллирует (рис. 2) и ее разложение по плоским волнам потребует огромного количества членов разложения.

Суть теории псевдопотенциала как раз и состоит в том, чтобы путем некоторой процедуры уменьшить степень осцилляций рассчитываемых валентных волновых функций вблизи ядра атома. При этом рассчитываются только валентные электроны, так как известно, что большинство физических свойств системы зависит именно от поведения валентных электронов. Внутренние электроны считаются неизменными, т. е. предполагается, что поведение волновых функций внутренних электронов не меняется при изменении внешнего химического окружения атома. Эти электроны будут только приводить к изменению эффективного заряда иона.

Эта процедура будет эквивалентна замене сильного электрон-ионного потенциала более слабым псевдопотенциалом, который определяет все явно выраженные свойства валентных электронов, включая релятивистские эффекты. Таким образом, исследуемую

систему заменяют системой, состоящей из псевдовалентных электронов и псевдоионов. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса обрезания r^c совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Поэтому уравнения квантовой механики (уравнения Шредингера и его аналоги) в этом случае решается внутри сферы радиуса r^c гораздо легче, так как искомая волновая функция разлагается по гораздо меньшему количеству базисных функций.

Общие положения при построении псевдопотенциалов следующие:

1) Расчет только валентных состояний. Остовные состояния рассматриваются как инертные и исключаются из прямого рассмотрения. Это означает, что химические и физические процессы определяются в основном валентными состояниями, а остовные дают в них непрямой вклад – через псевдопотенциал.

2) Валентные электроны находятся в псевдопотенциале, который является более гладким, чем истинный потенциал вблизи ядра, но совпадает с истинным потенциалом вне его. Этот псевдопотенциал действует на гладкие псевдоволновые функции, которые за пределами остовной области эквивалентны истинным волновым функциям, но не имеют радиальных узлов, которые делают истинные валентные и остовные орбитали ортогональными. Это позволяет использовать малые базисные наборы плоских волн и производить численное решение уравнений Шредингера и Пуассона для сложных систем.

3) Нормо-сохраняющее условие гарантирует, что за пределами остова псевдоволновые функции ведут себя подобно истинным волновым функциям в широком диапазоне различных химических ситуаций.

Применяемые вместе с теорией функционала плотности, нормо-сохраняющие псевдопотенциалы дают возможность проводить вычисления полной энергии сложных многоатомных систем для многих элементов периодической таблицы.

Пакет FHI98PP [17] состоит из двух частей. Первая часть (*psgen*) генерирует псевдопотенциалы, основываясь на скалярно-релятивистском полноэлектронном расчете свободного атома. При этом используются схемы Хамана (Hamann) [18] или Труллера-Мартинса (Troullier-Martins) [19]. Обменно-корреляционное взаимодействие может быть описано в локальном приближении (LDA) или в градиентном (GGA). Пакет FHI98PP содержит несколько конкретных схем для обменно-корреляционного взаимодействия, предложенными разными авторами. Таким образом, псевдопотенциалы могут быть сконструированы в том же обменно-корреляционном приближении, в котором планируется вести расчет многоатомной системы.

Вторая часть (pswatch) позволяет сделать оценку тренсфертности псевдопотенциалов, т.е. их пригодность для различных химических ситуаций. С этой целью вычисляются логарифмические производные валентных волновых функций, полные энергии и орбитальные собственные энергии для различных валентных конфигураций. Для часто используемой формы полностью разделенного (сепарабельного) псевдопотенциала Кляйнмана-Биландера важную роль играет проверка на отсутствие так называемых «ghost states», т.е. нефизических связанных состояний или резонансов, иногда появляющихся в валентном спектре. Для быстрой проверки вычисляется спектр связанных состояний и применяется анализ Гонзе, Штумпфа и Шефлера [20]. Чтобы достичь сходимость псевдопотенциалов, производится контроль кинетической энергии псевдоатома в пространстве импульсов, что одновременно позволяет определить подходящую энергию обрезания базиса плоских волн.

Принцип нормо-сохранения псевдопотенциалов требует, чтобы псевдо и полноэлектронные валентные состояния имели одни и те же (референтные) энергии и амплитуды (а значит и плотности) за пределами выбранного радиуса обрезания остова r^c . Нормализация псевдоорбиталей приводит к тому, что они имеют то же самое количество заряда в остовном регионе, что и полноэлектронные. При всех референтных энергиях псевдо- и полноэлектронные логарифмические производные (которые играют роль граничных условий) совпадают для $r \ge r^c$. Нормо-сохранение означает, что псевдо- и

полноэлектронные логарифмические производные совпадают также вблизи каждого референтного уровня в первом порядке по энергии

$$-\frac{1}{2}r^{2}|\psi(\varepsilon,r)|^{2}\frac{d}{d\varepsilon}\left\{\frac{d}{dr}\ln\psi(\varepsilon,r)\right\}\Big|_{\substack{r=r^{c}\\\varepsilon=\varepsilon'}}=\int_{0}^{r^{c}}|\psi(\varepsilon',r)|^{2}r^{2}drd\Omega$$

где $\psi(\varepsilon, \mathbf{r})$ означает решение уравнения Шредингера для некоторой энергии ε (не обязательно для собственного значения энергии), либо для полноэлектронного, либо для псевдо случая. Обычно нормо-сохраняющий псевдопотенциал проявляет те же рассеивающие свойства (логарифмические производные), что и полноэлектронный потенциал, в некотором диапазоне валентных зон или молекулярных орбиталей, и это является важной мерой пригодности псевдопотенциала.

Относительно трансфертности качество псевдопотенциала зависит от следующих факторов:

(а) правильных рассеивающих свойств,

(б) конкретного выбора радиуса обрезания остова r^{c} , большие значения ведут к мягкости псевдопотенциала, но ухудшают его точность,

(в) адекватного учета нелинейного обмен-корреляционного взаимодействия между остовом и валентными электронами,

(г) правильного разделения электронов на валентные и остовные,

(д) обращения к более высоким угловым компонентам при конструировании псевдопотенциала.

Обычно нормо-сохраняющий псевдопотенциал определяется и вычисляется в терминах, зависящего от углового момента «полулокального» оператора

$$\langle r | V^{ps} | r' \rangle = V^{loc}(r) \delta(r-r') + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{m=l} Y_{lm}^*(\Omega_r) \delta V_l^{ps}(r) \frac{\delta(r-r')}{r^2} Y_{lm}(\Omega_{r'})$$

где $V^{loc}(\mathbf{r})$ - локальный псевдопотенциал, $\delta V_l^{ps}(\mathbf{r}) = V_l^{ps}(\mathbf{r}) - V^{loc}(\mathbf{r})$ - зависящие от l компоненты, которые конечны в районе остова и стремятся к нулю при некотором l_{max} . Из соображений вычислительной эффективности полулокальная форма часто заменяется полностью нелокальной формой.

Первый шаг в конструировании псевдопотенциалов – полноэлектронный расчет свободного атома в референтной конфигурации, обычно в нейтральном основном состоянии. Используя DFT, запишем полную энергию N электронов во внешнем потенциале $V^{\text{ext}} = -Z/r$ (создаваемым ядром атома) как функционал электронной плотности р

$$E^{tot}[\rho] = T[\rho] + E^{xc}[\rho] + E^{H}[\rho] - \int \frac{Z}{r} \rho(r) d^{3}r$$

где *Т*[ρ] - кинетическая энергия, *E*^{xc}[ρ] - обменно-корреляционная энергия, *E*^H[ρ] - энергия Хартри для электрон-электронного отталкивания

$$E^{H}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^{3}r d^{3}r'.$$

Основное состояние соответствует минимуму $E^{tot}[\rho]$ и находится из самосогласованного решения уравнений Кона-Шема

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2}\Delta + V^{eff}[\rho, r] - \varepsilon_i \end{bmatrix} \psi_i(r) = 0,$$

$$V^{eff}[\rho, r] = \int \frac{\rho(r)}{|r - r'|} d^3r + \frac{\delta E^{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} + V^{ext}(r),$$

$$\rho(r) = \sum_i f_i |\psi_i|^2, \qquad \int \rho(r) d^3r = N,$$

 $f_i = 1 \quad ecnu \quad \varepsilon_i \leq \varepsilon_N, \quad 0 \leq f_i \leq 1 \quad ecnu \quad \varepsilon_i = \varepsilon_N, \quad u \quad f_i = 0 \quad ecnu \quad \varepsilon_i > \varepsilon_N$

Учитывая сферическую симметрию $\psi_i(r) = \frac{1}{r} u_{n_i l_i}(\varepsilon_i, r) \cdot Y_{l_i m_i}(\Omega_r)$ можно перейти к

радиальному уравнению. В приближении усредненного спин-орбитального взаимодействия записываем скалярно-релятивстское уравнение Шредингера

$$\left[\frac{1}{2M(r)}\left(-\frac{d^2}{d^2r}-\frac{1}{2M(r)c^2}\frac{dV(r)}{dr}r\frac{d}{dr}\frac{1}{r}+\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+V(r)-\varepsilon_i\right]u_{nl}(\varepsilon_i,r)=0,$$

с релятивистской электронной массой $M(r) = 1 + (\varepsilon_i - V(r))/2c^2$, где 1/c = 1/137.036 постоянная тонкой структуры.

Здесь введены: эффективный полно-электронный потенциал

$$V(\mathbf{r}) = V^{xc}[\rho, \mathbf{r}] + V^{H}[\rho, \mathbf{r}] - \frac{\mathbf{Z}}{\mathbf{r}},$$

обменно-корреляционный потенциал

$$V^{xc}[\rho,\mathbf{r}] = \delta \mathbf{E}^{xc}[\rho]/\delta\rho(\mathbf{r}),$$

и потенциал Хартри

$$V^{H}[\rho, \mathbf{r}] = \frac{\delta \mathbf{E}^{H}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 4\pi \frac{1}{\mathbf{r}} \int_{0}^{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}') \mathbf{r}'^{2} d\mathbf{r}' + 4\pi \int_{0}^{\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}') \mathbf{r}' d\mathbf{r}'.$$

Благодаря сферической симметрии, состояния с одинаковыми квантовыми числами $n_i = n$ и $l_i = l$, но с разными m_i энергетически вырождены, $\varepsilon_i = \varepsilon_{n_i l_i m_i} = \varepsilon_{nl}$, и поэтому одинаково заселены с числами заселенности $0 \le f_i \le f_{nl}/(2l+1)$, где f_{nl} означает число электронов в *nl*-оболочке. Это приводит к электронной плотности

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=1}^{n-1} f_{nl} \left| \frac{u_{nl}(\varepsilon, r)}{r} \right|^2, \quad \begin{cases} f_{nl} = 2(2l+1) & \text{dis} \quad \varepsilon_{nl} < \varepsilon_N, \\ 0 \le f_{nl} \le 2(2l+1) & \text{dis} \quad \varepsilon_{nl} = \varepsilon_N, \\ f_{nl} = 0 & \text{dis} \quad \varepsilon_{nl} > \varepsilon_N, \end{cases}$$

с полным числом электронов $\sum_{nl} f_{nl} = N$. Нерелятивистские уравнения Кона-Шема

получаются обращением константы 1/c = 0. Вышеописанная схема определяет основное состояние. Возбужденные атомные состояния вычисляются с соответствующими заселенностями (обычно заселенности используются как параметры), набор основных конфигураций $\{f_{nl}\}$ имеется в пакете).

Что использовать - GGA и LDA при построении псевдопотенциалов, зависит от того, какую схему обмена-корреляции вы хотите применить для многоатомной системы. Если там будет использована GGA, то и псевдопотенциал должен быть построен в GGA.

После получения полноэлектронного потенциала и валентных состояний атома, строится промежуточный, называемый экранированный так псевдопотенциал, действующий как эффективный потенциал на псевдовалентные состояния $\psi_{lm}^{ps}(r) = \frac{1}{r} u_l^{ps} \left(\varepsilon_l^{ps}, r \right) \cdot Y_{lm}(\Omega_r)$, где радиальная часть для углового момента l является

самой низкой собственной функцией нерелятивистского уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l^{ps,scr}(r) - \varepsilon_l^{ps}\right] u_l^{ps} \left(\varepsilon_l^{ps}, r\right) = 0.$$

Изначально радиальная функция $u_{I}^{ps}(r)$ берется псевдоволновая ИЗ полноэлектронного валентного состояния с угловым моментом *l* (референтный уровень) при следующих условиях:

(1) Псевдоволновая функция и полноэлектронная волновая функция отвечают

одному и тому же собственному значению энергии

 $\varepsilon_l^{ps} \equiv \varepsilon_{nl},$

а их логарифмические производные (и соответствующие потенциалы) совпадают вне замороженного остова с радиусом r_l^c ,

$$\frac{d}{dr}\ln u_l^{ps}\left(\varepsilon_l^{ps}, r\right) \to \frac{d}{dr}\ln u_l\left(\varepsilon_{nl}, r\right) \quad \text{для} \quad r > r_l^c$$

(2) Радиальная псевдоволновая функция имеет ту же амплитуду, что и полноэлектронная волновая функция вне замороженного остова с радиусом r_l^c ,

$$u_l^{ps}(\varepsilon_l^{ps},r) \to u_l(\varepsilon_l,r)$$
для $r > r_l^c$,

и нормирована, что накладывает нормо-сохраняющее ограничение

$$\int_{0}^{r'} \left| u_l^{ps} \left(\varepsilon_l^{ps}, r \right)^2 dr = \int_{0}^{r'} \left| u_{nl} \left(\varepsilon_{nl}, r \right)^2 dr \quad \text{для} \quad r' \ge r_l^c.$$

(3) Псевдоволновая функция не имеет радиальных узлов. Для обеспечения конечности псевдопотенциала она должна быть дважды дифференцируема.

Схема Хамана соответствует перечисленным выше требованиям, в то время как схема Труллера-Мартинса вводит дополнительные условия, а именно: $\frac{d^2}{dr^2}V_l^{ps,scr}(r) = 0, \text{ а также, чтобы все четыре первые производные псевдо и }$

полноэлектронных волновых функций совпадали при радиусе обрезания остова. Таким образом, можно получить более мягкие псевдопотенциалы для валентных состояний 2*p* и 3,4,5-*d* элементов первого ряда и для переходных металлов. Для других элементов обе схемы работают практически одинаково. Хотя в схеме Хамана радиус остова номинально меньше ($r_l^{c-H} / r_l^{c-TM} \approx 0.25 - 0.75$), псевдоволновые функции и псевдопотенциалы сходятся к полноэлектронным примерно с той же скоростью, что и в схеме Труллера-Мартинса.

Значения радиусов обрезания даны по умолчанию в программе *psgen*. В схеме Хамана это определяет позицию r_l^{Max} самого дальнего максимума полноэлектронной волновой функции и устанавливает $r_l^{c-H} = 0.6r_l^{Max}$, если имеются остовные состояния с таким же угловым моментом, и $r_l^{c-H} = 0.4r_l^{Max}$ в других случаях. В схеме Труллера-Мартинса радиус остовного обрезания протабулирован для всех элементов вплоть до серебра (исключая лантаниды).

В общем, увеличение r_l^c смягчает псевдопотенциалы, что улучшает сходимость. Однако они становятся при этом менее трансферными, так как псевдоволновые функции менее точно совпадают с истинными на реальных межатомных расстояниях. При уменьшении r_l^c следует иметь в виду, что r_l^c должен быть больше, чем радиус последнего узла соответствующей полноэлектронной орбитали. Если взять r_l^c близким к такому узлу, это приведет к плохим псевдопотенциалам.

До сих пор мы рассматривали псевдопотенциалы со связанными состояниями. С другой стороны, для LDA и GGA совершенно типично, что незанятые состояния в нейтральном атоме весьма слабо связаны, например 3*d*-состояния в Al, Si и т.п. Для получения *l*-компоненты псевдопотенциала в таких случаях рекомендуется следовать процедуре Хамана, предложенной в работе: для выбранной энергии ε_l интегрируются уравнения Шредингера для полноэлектронного и псевдопотенциала вплоть до соответствующего радиуса r_l^{match} . При $r = r_l^{match}$ вычисляются логарифмические производные и амплитуды псевдо и полноэлектронных парциальных функций и

производится нормировка

$$\int_{0}^{r_l^{match}} \left| u_l^{ps}(\varepsilon_l, r) \right|^2 dr = \int_{0}^{r_l^{match}} \left| u_{nl}(\varepsilon_l, r) \right|^2 dr = 1.$$

Затем берутся соответствующие компоненты псевдопотенциала и подставляются полноэлектронный потенциал для $r > r_l^{match}$. Величина ε_l должны быть выбрана в том же диапазоне, где валентные состояния должны образовывать связи или молекулярные орбитали. По умолчанию, программа **psgen** использует для этого высшее занятое состояние: например для алюминия $\varepsilon_{l=2} = \varepsilon_{3p}$. Данная процедура не привязана к конкретному типу псевдопотенциала, она используется как для схемы Хамана, так и для схемы Труллера-Мартинса.



Рис. 3. Графический вывод из программы *psgen* для алюминия. Левая панель показывает валентные волновые функции для псевдоатома (сплошные линии) и полноэлектронные (штриховые). Правая панель показывает соответствующий ионный псевдопотенциал.

По определению, псевдопотенциал воспроизводит валентные состояния свободного атома в референтной конфигурации. Это означает, что должны корректно выполняться расчеты электронной структуры и полной энергии в согласии с полноэлектронными расчетами для широкого набора различных окружений, например для свободных молекул и объемных кристаллов. Ясно, что перед использованием псевдопотенциалов их трансферность должна быть тщательно проверена. Существует несколько простых тестов, выполняемых для свободного атома. Эти тесты предполагают сферическую симметрию, и не имитируют несферическое окружение. Поэтому хорошей практикой является также проведение дополнительной проверки – на некоторые свойства простой тестовой системы, например, длин связей в молекулах или объемных кристаллах.

Простейшее тестирование псевдопотенциалов осуществляется с помощью программы *pswatch*. В качестве первого теста мы должны установить, что логарифмические производные от радиальной волновой функции

$$D_l(\varepsilon, r^{diag}) = \frac{d}{dr} \ln u_l(\varepsilon, r) \Big|_{r=r^{diag}}$$

совпадают для псевдо и полноэлектронного атома при некотором диагностическом радиусе r^{diag} вне остова: скажем, на середине типичного межатомного расстояния. Нормосохраняющее правило говорит, что логарифмические производные для псевдопотенциала (полулокального или полностью сепарабельного) правильны до первого порядка также и по отношению к референтным энергиям ε_l^{ps}

$$\frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln u_{nl}(\varepsilon, r) \bigg|_{\varepsilon = \varepsilon_l^{ps}} = \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln u_l^{ps}(\varepsilon, r) \bigg|_{\varepsilon = \varepsilon_l^{ps}} \quad \text{для} \quad r \ge r_l^c$$

В более общем случае, псевдопотенциальные и полноэлектронные логарифмические производные должны совпадать во всем диапазоне энергий, где валентные состояния описываются блоховскими волнами или молекулярными орбиталями.



Рис. 4. Тесты на трансферность для потенциала алюминия: логарифмические производные для полулокального (штрихи) и полностью сепарабельного псевдопотенциала (пунктир) в сравнении с полноэлектронными расчетами (сплошные) по данным pswatch.

Далее следует проверить, воспроизводит ли псевдопотенциал полноэлектронные результаты для возбужденных атомов или ионов:

$$E_{ba}^{M} = E^{tot-M}\left(\left\{f_{i}^{b}\right\}\right) - E^{tot-M}\left(\left\{f_{i}^{a}\right\}\right)$$

где M = PS - псевдопотенциальный расчет, M = AE - полноэлектронный расчет, M = FC полноэлектронный расчет с замороженным остовом, f_i^b, f_i^a - заселенности орбиталей в возбужденных и основных конфигурациях, соответственно. Этот тест представляет собой оценку энергии, происходящей от гибридизации орбиталей в различных окружениях. Ошибки благодаря использованию псевдопотенциалов $\Delta E_{ba}^{PS} = E_{ba}^{PS} - E_{ba}^{AE}$ должны быть ошибками происходящими из полноэлектронных расчетов сопоставимы с С замороженным остовом, $\Delta E_{ba}^{FC} = E_{ba}^{FC} - E_{ba}^{AE}$. При этом валентные состояния (c заполненной центральной структурой) пересчитываются, но остовная плотность остается такой же, как в основном состоянии. Благодаря вариационному принципу, расчеты с замороженным остовом приводят к более высоким значениям полной энергии, чем неограниченные полноэлектронные вычисления, в которых остов полностью релаксирует: $E^{tot-FC}(\{f_i^b\}) \ge E^{tot-AE}(\{f_i^b\})$, причем равенство справедливо только для f_i^a . Как правило, для первого ионизационного потенциала, ошибки не должны превышать нескольких десятков мэВ.

Существующие коды для расчета электронной структуры используют в основном псевдопотенциалы в полностью сепарабельной (разделяемой) форме Кляймана-Биландера (КВ)

$$\left\langle r \middle| \widehat{V}^{ps} \middle| r' \right\rangle = \left\langle r \middle| \widehat{V}^{loc} + \delta \widehat{V}^{KB} \middle| r' \right\rangle \rightarrow V_{loc}^{ps}(r) \delta(r - r') + \sum_{l=0}^{l} \sum_{m=-l}^{l} \left\langle r \middle| \chi_{lm}^{KB} \right\rangle E_{l}^{KB} \left\langle \chi_{lm}^{KB} \middle| r' \right\rangle,$$

где короткодействующий второй член полностью нелокальный.

При преобразовании полулокального псевдопотенциала в КВ-псевдопотенциал необходимо быть уверенным, что КВ-форма не приводит к нефизическим "ghost"состояниям при энергиях ниже физических валентных состояний или около них, что ухудшает трансферность. Такие состояния могут возникать из-за неудачного выбора псевдопотенциала. Они полулокального И локального являются артефактом нелокальности КВ-формы, у которой референтные псевдоволновые функции не обязаны быть самыми низкими возможными собственными состояниями, в отличие от полулокальной формы. Формально говоря, можно привести КВ-форму к виду, свободному от "ghost"-состояний, однако это сделало бы последующие вычисления более трудоемкими. На практике, трансферные и свободные от "ghost"-состояний КВпсевдопотенциалы получаются подходящим выбором локальной компоненты l_{loc} и радиуса обрезания остова r_i^c в базовых полулокальных псевдопотенциалах.

Прежде всего, "ghost"-состояние проявляется как отклонение логарифмических производных *КВ*-псевдопотенциала от кривых, вычисленных для полулокального и полноэлектронного потенциала.

На практике, свободные от "ghost"-состояний *КВ*-псевдопотенциалы могут быть получены, если в качестве локального потенциала брать *d*-компоненту, за исключением переходных металлов, для которых обычно берется *s*-компонента. Чтобы устранить "ghost"-состояния, образующиеся при некотором *l*, можно сделать следующее:

(1) изменить l_{loc} ,

(2) изменить радиусы r_l^c для соответствующей компоненты $V_l^{ps}(r)$ или для локального потенциала $V_{loc}^{ps}(r)$.

Также целесообразно брать $l_{\rm loc} = l_{\rm max}$, чтобы сохранить малым число существенных для вычислений проекций

Увеличение r_{loc}^{c} или взятие $l_{loc} = 0$ обычно позволяет избавиться от "ghost"состояний; такой потенциал в конечном счете приводит к отрицательной *KB*-энергии. Если $E_{l}^{KB} < 0$, мы имеем $\varepsilon_{l}^{ps} < \widetilde{\varepsilon}_{0}(0) \approx 0$, что уничтожает ложный связанный уровень.

Моделирование объема и поверхности

В программах, предназначенных для моделирования кристаллов (а они применяются и для моделирования наночастиц), используются периодические граничные условия. Их смысл понятен из двумерного примера на рис. 5.



Рис. 5. Двумерный пример периодических граничных условий.

Следует подчеркнуть две особенности периодических условий:

1) На атомы, находящиеся в периодических ячейках, действуют все их периодические изображения;

2) Когда атом проходит границу ячейки (например, в процессе релаксации структуры), он появляется в ячейке с противоположной стороны.

При необходимости расчета одиночного изолированного (свободного) атома (например, для последующего вычисления энергии когезии) используется суперячейка, которая обычно задается в виде простой кубической ячейки, в один из узлов которой помещается исследуемый атом (Рис. 6). Размер ячейки должен быть достаточно большой, чтобы предотвратить взаимодействие атома с его периодическими изображениями.



Рис. 6. Суперячейка для расчета одиночного атома. Светлые шары представляют периодические изображения атома.

Тестирование псевдопотенциала по объемным свойствам

При исследовании свойств наночастиц и наносистем, не обойтись без рассмотрения свойств объемных (массивных) материалов и их поверхностей. Во-первых, это необходимо для понимания отличия свойств наночастиц от свойств макроскопических объектов, во-вторых – для тестирования используемых методов и приближений, в первую

очередь – для тестирования псевдопотенциалов.

Одним из важных и распространенных тестов является вычисление полной энергии кристалла с целью нахождения равновесных параметров его решетки и энергии связи (когезии), а также модуля всестороннего сжатия B. В этот же тест часто включается проверка сходимости полной энергии на величину базиса плоских волн (энергия обрезания $E_{\rm cut}$). Если у данного материала существует кристаллический полиморфизм, то желательно провести расчеты для различных фаз, чтобы убедиться, что используемый подход правильно описывает энергетические соотношения между различными фазами.

В большинстве случаев нас интересует не полная энергия, а разница полных энергий, вычисленных для разных случаев. Например, энергия когезии (связи), которая сходится к своему предельному значению гораздо быстрее, чем полная энергия. На рис. 7 этот пример продемонстрирован для случая кристалла кремния.



Рис. 7. Сходимость полной энергии и энергии связи для кремния в зависимости от размера базиса плоских волн. Полная энергия приведена к энергии связи.

Нахождение равновесных параметров решетки обычно проводят одновременно с вычислением модуля всестороннего сжатия. Для этого необходимо иметь так называемое уравнение состояния, т.е. уравнение, связывающее энергию системы с ее объемом. Чаще всего используется уравнение Мурнагама [21]

$$E_{tot}(V) = E(V_0) + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right],$$

где E_{tot} - полная энергия, V - объем ячейки, V_0 - равновесное значение объема ячейки, $E(V_0)$ - равновесное значение энергии, B' – производная от B по давлению.

Ниже приводится зависимость полной энергии кристалла *fcc*-Co от объема ячейки V ($V=a^{3}/4$), полученная в работе [22], где использовался псевдопотециал, сконструированный с помощью пакета FHI98pp с остовными радиусами $r_{\rm s} = 2.18$, $r_{\rm p} = 2.92$, $r_{\rm d} = 2.18$, $r_{\rm core} = 1.0$, измеренными в атомных единицах а.е. (а.е. = 0.529 Å). Из кривой Мурнагама, которая аппроксимирует вычисленные значения энергии, получаем модуль всестороннего сжатия $B = 205 \Gamma \Pi a$, что близко к экспериментальному значению 191 ГПа [56]. Из этой же кривой получаем равновесное значение постоянной решетки 3.62 Å (экспериментальное значение – 3.54 Å). Таким образом, можно заключить, что использованный подход достаточно корректно описывает кристалл кобальта и может быть использован для наномасштабных вычислений.



Рис. 8. Зависимость полной энергии кристалла fcc-Co от объема ячейки.

Поскольку кобальт является магнитным материалом, представляет интерес проверить, как описывает наш подход магнитные свойства. В данном случае используется спин-поляризованный вариант пакета, FHI96spin, и равновесное значение магнитного момента (на один атом кобальта) оказывается равным 1,75 µв, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 1,72 µв.



Рис. 9. Магнитный момент (на атом) для *fcc*-Со как функция объема кристаллической ячейки. Вертикальная точечная линия показывает величину равновесного объема.

В качестве примера тестирования кристаллического материала с полиморфизмом можно привести расчеты полной энергии карбида вольфрама [23], где моделирование проводилось в рамках GGA, псевдопотенциалы строились с параметрами, представленными в Таблице 1. Энергия обрезания базиса плоских волн равнялась 40 Ry, а число точек в зоне Бриллюэна - 27.

Таблица 1. Критические радиусы для s, p и <u>d</u> компонент (r_s , r_p , r_d) и тип локальной части (l_{loc}) псевдопотенциалов.

Элемент	r_s , Å	$r_p, {A}$	r_d , Å	l _{loc}
W	1,57	1,78	0,88	S
С	1,50	1,50	1,50	d

Известно, что ниже 2525°C карбид вольфрама существует в виде гексагональной фазы, а выше этой температуре стабилен кубический *fcc* WC со структурой типа NaCl.

Результаты тестирования псевдопотенциалов для карбида вольфрама представлены в таблице 2.

	a, À		<i>В</i> , ГПа		Ecoh, 3B	
	наш	лит	наш	ЛИТ	наш	ЛИТ
hex-WC	2.92	2.91	388	331	9.69	8.34
fcc-WC	4.39	4.29-4.38			8.89	7.71-9.46

Таблица 2. Результаты тестирования псевдопотенциалов для карбида вольфрама.

Из приведенных данных видно, что расчет дает удовлетворительные значения постоянной решетки и модуля объемного сжатия, а энергия когезии гексагональной фазы больше таковой величины для кубической фазы в соответствии с экспериментом.

Моделирование поверхности

Поверхность твердого тела, и в частности, поверхность кристалла является неким промежуточным объектом между объемным материалом и наночастицей. Атомы на поверхности лишь с одной стороны связаны с другими атомами, а с другой стороны они граничат с вакуумом. Наночастицы, в свою очередь, особенно самые малые, состоят практически из одних поверхностных и приповерхностных атомов, что обусловливает близость многих свойств наночастиц и поверхностей твердых тел. Кроме того, поверхность твердого тела часто является той ареной, на которой происходит формирование нанообъектов: наночастиц, нанопроволок и нанопленок. Поэтому моделирование поверхности зачастую является необходимым этапом при моделировании наносистем.

Моделирование поверхности в рамках периодических подходов производят с помощью такого понятия как «суперячейка» (рис. 10).



Рис. 10. Типы суперячеек для моделирования кристалла (слева), поверхности (в центре) и наночастицы (справа).

Центральное изображение на этом рисунке представляет суперячейку для моделирования поверхности кристалла MgO. Кристалл моделируется пластиной, состоящей из конечного числа атомных слоев и имеющей две поверхности – верхнюю и нижнюю. Количество слоев выбирается таким, чтобы противоположные поверхности не взаимодействовали друг с другом напрямик, а состояния внутренних слоев примерно соответствовали состояниям объемного кристалла. Толщина вакуумного промежутка должна быть достаточно большой, чтобы избежать взаимодействия между соседними пластинами. Для каждой конкретной задачи выполнение этих условий следует контролировать индивидуально.

Рассмотрим моделирование поверхности и ее исследование на примере кремния. алмазоподобную Объемный кремний имеет кристаллическую структуру гранецентрированной кубической ячейкой. Нереконструированная поверхность Si(100) имеет две свободные (ненасыщенные) орбитали на каждый поверхностный атом, каждая из которых содержит один электрон. Известно, что такая поверхность самопроизвольно реконструируется путем формирования димеров, при этом образуется структура с периодичностью (2×1) и энергия понижается за счет того, что ненасыщенной остается только одна связь на атом (рис. 11). Некоторое время оставался неясным вопрос: являются эти димеры симметричными или же они несимметричны (перекошены)? Данные сканирующей туннельной микроскопии говорили, что димеры симметричны, однако фотоэмиссионные спектры свидетельствовали в пользу несимметричной версии.



Рис. 11. Расположение атомов на поверхности Si(100): а) нереконструированная поверхность, b) симметричные димеры, c) несимметричные димеры.

В работе [24] было проведено моделирование реконструированной поверхности Si(100)-2×1 в рамках теории функционала плотности, в приближении LDA. Основные вычисления были выполнены с пластинами, содержащими 10 атомных слоев. Толщина вакуумного промежутка между пластинами равнялась 15 Бор. С каждой стороны пластины три атомных слоя подвергались релаксации, атомы остальных (внутренних) слоев сохраняли свои кристаллические позиции.

Авторы заключили, что несимметричные димеры выгоднее чем симметричные. Однако возникает вопрос: почему же в экспериментах в использованием туннельной микроскопии наблюдаются симметричные димеры? Для ответа на него авторы работы [61] провели специальные исследования. Они обнаружили, что полная энергия как функция угла перекоса имеет два минимума, которые соответствуют углам $\theta = \pm 15^{\circ}$ и разделены барьером высотой 0.09 эВ. Из этого слудует, что при комнатной температуре димер примерно 10^{14} раз в течение секунды перепрыгивает из позиции $\theta = +15^{\circ}$ в позицию $\theta = -15^{\circ}$, в то время как время получения СТМ-изображения составляет около 10^{-5} сек. Таким образом, СТМ дает некое усредненное изображение, являющееся симметричным. Позднее, описанные здесь результаты были подтверждены экспериментально, путем получения СТМ-изображений при пониженных температурах, когда димеры не могли перескакивать из одного несимметричного положения в другое.

Моделирование атомной структуры и формы наночастиц

Как уже говорилось, наночастицы являются особым состоянием конденсированного вещества и характеризуются своей структурой и внешней формой. Наиболее известный пример такие аллотропные формы углерода как фуллерены, графены и нанотрубки.

Углеродные наночастицы

В работе [25] было проведено сравнительное изучение энергии линейных углеродных кластеров (цепочек) и плоских кластеров, имеющих графеноподобную структуру (состоящих их гексагональных ячеек). Для моделирования были использованы полуэмпирический метод РМЗ и подход, основанный на теории функционала плотности.



Рис. 12. Атомные схемы линейной углеродной цепочки (слева) и графеноподобного плоского кластера (справа).

Углеродные системы хорошо моделируются методом РМЗ. Расчеты показывают, что и в линейных цепочках и в графеноподобных кластерах, независимо от размера, равновесные расстояния С-С оказываются равными 1.3 Å. А вот энергия связи, приходящаяся на один атом, отличается. Энергию связи мы вычисляли по формуле

$$E_b = \frac{N \cdot E(\text{atom}) - E(\text{cluster}, N)}{N},$$

где E(atom) – энергия свободного атома, E(cluster, N) – энергия N-атомного кластера. Расчет линейных кластеров мы начали с N = 2, а гексагональных с N = 6, потому что для построения минимальной гексагональной частицы необходимо именно 6 атомов.



Рис. 13. Зависимость энергии связи (по абсолютной величине) для углеродных частиц. 1- линейные цепочки (*E*_{lin}), 2 - графеноподобные кластеры (*E*_{graph}).

Из рис. 13 видно, что при $N = 6 E_{\text{lin}} > E_{\text{graph}}$. Для $N = 12 E_{\text{lin}} < E_{\text{graph}}$, а при дальнейшем увеличении размеров кластеров (N > 20) наблюдается тенденция к

энергетической выгодности кластеров с гексагональной структурой. При этом форма графеноподобных частиц перестает быть плоской, приобретает кривизну, подобную кривизне сферы фуллерена (или нанотрубки), что обусловлено стремлением краевых атомов углерода насытить свои ненасыщенные ковалентные связи.

Таким образом, при числе атомов углерода больше двадцати они объединяются в ячеистые кластеры, стремящиеся образовать оболочечные частицы типа фуллеренов (или нанотрубок). В этих кластерах каждый атом связан с тремя соседними, в отличие от алмаза, в котором каждый атом имеет одинаково сильные (тетраэдрические) связи с четырьмя соседями. Расчеты показывают, что кластеры углерода с тетраэдрическими связями неустойчивы и стремятся перестроиться. Известно, что в природе кристаллы алмаза также неустойчивы и для превращения графита в алмаз требуются высокие давления и температуры.

Наночастицы кремния

В работе [26] были изучены малые наночастицы кремния (от Si₂ до Si₁₀), их структура и энергия. Для моделирования был использован модифицированный метод Хартри-Фока (ХФ), включающий теорию возмущений 4-го порядка (МР4) для учета электронной корреляции. Для каждого кластера были рассмотрены несколько возможных геометрических конфигураций, каждая из которых была оптимизирована путем минимизации полной энергии. Схемы некоторых из них изображены на рис. 14.



Рис. 14. Схемы малых кластеров кремния. Расстояния указаны в ангстремах.

	Энергия связи, эВ на атом							
Кластер	ΧΦ	MP4	Эксперимент					
Si ₂	0,755	1,585	1,605					
Si ₃	1,013	2,567	2,567					
Si ₄	1,510	3,212						
Si ₅	1,484	3,340						
Si ₆	1,688	3,652						
Si ₇	1,670	3,757						
Si ₁₀	1,811	3,92						
Объемный кремний			4,63					

Таблица 3. Значения энергии связи, вычисленные методами МР4 и ХФ, в сравнении с экспериментом.

В таблице 3 приведены значения энергии связи, вычисленные методами MP4 и XФ, в сравнении с экспериментом. Данные таблицы иллюстрируют, что с увеличением наночастицы энергия связи атомов в ней приближается к энергии связи объемного (массивного) материала. Видно также, что классический метод Хартри-Фока (без учета электронной корреляции) существенно занижает энергию связи.

Аналогичные исследования были проведены позднее методом ТФП [27]. Авторы использовали трансляционный подход с суперячейкой размером 30 а.е., что обеспечивало вакуумные зазоры между кластерами размером около 10 Å. Расчеты велись в приближении LDA с псевдопотенциалами в форме Кляймана-Биландера. Для представления волновых функций кремния использовался базис плоских волн с энергией обрезания 10 Ry. Исследованные структуры кластеров показаны на рис. 15. Из рисунка видно, что форма и симметрия малых наночастиц кремний для каждого количества атомов уникальна.



Рис. 15. Схемы кластеров кремния, рассмотренные в работе [27].

Зависимость энергии связи от числа атомов кластере кремния представлена на рисунке 16. Из графика видно, что с ростом числа атомов энергия связи приближается к ее величине, характерной для массивного материала (4,63 эВ).



Рис. 16. Зависимость энергии связи от числа атомов кластере кремния.

Кроме того по графику видно, что энергия связи растет не монотонно. При n = 7 и 10 наблюдаются локальные максимумы. Такие кластеры (с максимальными энергиями связи) называют «магическими», поскольку в экспериментах они встречаются наиболее часто.

Наночастицы карбида вольфрама

Другой интересный пример – наночастицы карбида вольфрама. Карбид вольфрама – тугоплавкий и чрезвычайно твердый материал, приближающийся по твердости к алмазу. Он используется для производства режущих инструментов, сверл и буров. Однако, как и алмаз, он обладает высокой хрупкостью, поэтому используется не в чистом виде, а виде так называемого «твердого сплава», в котором кристаллиты WC соединены между собой менее хрупкой металлической матрицей. В качестве связующего металла обычно используется кобальт.

Исследования показывают, что рабочие характеристики твердых сплавов существенно улучшаются при уменьшении размеров кристаллитов до 300-500 нм. Однако природа такого изменения неясна. Более того, неясно, как изменятся свойства твердых сплавов при дальнейшем уменьшении кристаллитов WC. Кроме того, отсутствовала информация об атомной и электронной структуре наночастиц WC и об их механических свойствах. Было известно, что наночастицы с размерами 300-500 нм имеют как треугольную (тригональную), так и квадтратную (кубическую) внешнюю форму, однако их внутренняя атомная структура оставалась неизвестной. В работах [23, 28] методами ТФП и псевдопотенциалов изучены равновесные структуры и энергетика малых наночастиц WC.



Рис. 17. Атомные схемы наночастиц WC с кубической (А) и тригональной (В) структурой. Малые черные кружки – атомы углерода, большие серые – атомы вольфрама.

Структура массивного карбида вольфрама хорошо известна. Гексагональный WC существует ниже 2525°C, а выше этой температуре стабилен кубический *fcc* WC со структурой типа NaCl. Были исследованы стехиометрические частицы с числом (*N*) пар

WC от 2 до 40, сравнивая их энергию связи, приходящуюся на одну пару WC. Прежде всего, мы обнаружили, что связи типа NaCl предпочтительны для всех изученных частиц. Гексагональные частицы с расположением атомов W и C как в массивном *hex*-WC (послойно) нестабильны и имеют тенденцию самопроизвольно перестраиваться в частицы с тригональной симметрией и упорядочением типа NaCl. Тригональные частицы конкурируют с кубическими: при for N<15 выгодны кубические частицы, а при N>15 становятся выгодными тригональные. Атомные схемы типичных частиц с кубической и тригональной симметрией показаны на рис. 17, а зависимость энергии связи от структуры и размера частиц отображены на рис. 18.



Рис. 18. Зависимость энергии связи (на одну атомную пару WC) от структуры и размера наночастицы.

Несмотря на то, что связывание атомов W и C в наночастицах имеет тот же самый тип Na-Cl, что и в объемном *fcc*-WC, длины этих связей отличаются от кристаллических. А именно, в отрелаксированной тригональной частице (WC)₁₅ расстояния W-C варьируются от 1,98 Å до 2,20 Å, а в кубической частице (WC)₂₄ они равны 1,98 Å в углах частицы и возрастают до 2,40 Å с приближением к центру. В целом, средние расстояния W-C (d(W-C)_{av}) в тригональных частицах меньше, чем в кубическим (таблица 4). Кроме того, в тригональных частицах средние расстояния W-C быстро сходятся к 2,04 Å, в то время как в кубических частицах они имеют тенденцию возрастать до объемной величины 2,20 Å. Возможно, в этом заключается главная причина того, что с увеличением размеров частиц тригональные частицы становятся более выгодными.

	A	(=(12)					
	(WC) ₆		(WC) ₁₅		(WC) ₂₄		(WC) ₃₆	
	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.	Куб.	Тригон.
$d(W-C)_{av}$, Å	2,07	1,98	2,11	2,04	2,12	2,04	2,13	2,04

Таблица 4. Средние длины связей ($d(W-C)_{av}$) в кубических и тригональных частицах WC.

Электронная структура наноразмерных систем

В физике твердого тела, которая большей частью традиционно имеет дело с кристаллами, под электронной структурой, как правило, понимается электронная зонная структура [29] происхождение которой связано с тем, что в твердых телах содержится чрезвычайно большое число электронов (порядка 10²⁰ и больше). При этом разница энергий между ближними состояниями может быть чрезвычайно мала. Поэтому энергетические уровни по контрасту с атомами образуют некие квазинепрерывные «зоны». Однако в некоторых энергетических интервалах уровней может совсем не оказаться, и такой интервал называют запрещенной зоной.



Валентные состояния

Рис. 19. Простейшая схема электронной зонной структуры металлов, полупроводников и диэлектриков.

В кристаллах электронные состояния $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ отличаются волновыми векторами **k**, и номерами зон *n*, т.е. электронная энергия является функцией *E*(**k**). Поскольку вектор имеет направленность, то и *E*(**k**) зависит от направления волновых векторов.

Твердые тела имеют большое число зон, часть из них заполнены, часть пусты. Зоны имеют разные ширины, в зависимости от того, от каких атомных уровней они произошли, и могут перекрываться. Металлы характерны тем, что они имеют как минимум одну зону, которая заполнена лишь частично. Благодаря этому электроны могут легко переходить из занятых состояний в свободные, чем и обусловлена электропроводность металлов.

У диэлектриков и полупроводников заполненные состояния отделены от незаполненных запрещенной зоной. Ближняя к запрещенной зоне заполненная зона именуется «валентной зоной», а ближняя незаполненная – «зоной проводимости». Значение энергии, отделяющее занятые состояния от незанятых, называют энергией Ферми, $E_{\rm F}$. Энергия Ферми может не соответствовать какому-либо реальному энергетическому уровню (например, в диэлектриках и полупроводниках она примерно соответствует середине запрещенной зоны).

Рассмотрим в качестве примера зонную структуру кристаллического кремния. Решетка кристаллического кремния имеет структуру граненцентрированного куба, вид его первой зона Бриллюэна приводился ранее.

На рис. 20 приведены зависимости $E(\mathbf{k})$ для кристалла кремния для различных направлений. Нулевое значение на шкале энергии соответствует уровню Ферми.



Рис. 20. Зонная структура кремния. Справа – зонная структура, слева – плотность состояний, построенная в том же энергетическом масштабе и в той же шкале. Отметим, что кремний имеет непрямую запрещенную зону шириной 1,2 эВ, в то время как ширина прямой зоны около 2,7 эВ. Видно, что пики на N(E) соответствуют тем энергиям, для которых характерны плоские участки кривых E(k).

Дисперсия электронной структуры кристаллов (зависимость электронной энергии от направления квазиимпульса электрона) является важной характеристикой монокристалла, однако для поликристаллов, аморфных тел и наносистем имеет смысл говорить только о неких интегральных величинах, усредненных по углам. Такой величиной является «плотность электронных состояний» N(E), нормированная на полное число электронов в системе N_{el} :

$$N_{el} = \int_{-\infty}^{\infty} N(E) dE \, .$$

Плотность состояний определяется как число возможных физически неэквивалентных энергетических состояний в малом интервале энергии E, отнесенное к ширине интервала (с учётом возможного вырождения состояний). Для электронов с энергетическим спектром E(k) плотность состояний равна

$$N(E) = \frac{V}{\left(2\pi\hbar\right)^3} \int ds / \left|\nabla_p E(p)\right|,$$

где интегрирование ведётся по изоэнергетической поверхности $E(\mathbf{k}) = \text{const}$ в пространстве квазиимпульсов, $d\mathbf{s}$ - элемент площади на этой поверхности; $\nabla_{\mathbf{k}}$ - градиент в пространстве квазиимпульсов.

Спектр электронных состояний наночастиц представляет собой дискретный набор, аналогично тому, как это имеет место для молекул. Понятие «энергетическая зона» здесь теряет смысл, как и понятие «квазиимпульс». Однако понятие «плотность электронных состояний (ПЭС)» остается, и можно сравнивать ПЭС для наночастиц с ПЭС для твердых тел.

ПЭС для наночастицы строится следующим образом. Каждому энергетическому уровню E_i сопоставляется гауссова функция $\varphi(E-E_i)$:

$$\varphi(E-E_i) = A \exp\left[-\left(\frac{E-E_i}{\sigma}\right)^2\right],$$

где параметр σ –задается произвольно (из удобства сравнения с экспериментом и другими расчетами), а коэффициент А находится из условия нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(E - E_i) dE = 1.$$

Полная плотность состояний *N*(*E*) вычисляется по формуле

$$N(E) = \sum_{i=1}^{N_{\text{max}}} \varphi(E - E_i) \,.$$

Изучение электронной структуры имеет решающее значение для использования такого материала как кремний, поскольку именно кремний до сих пор остается основным материалом микроэлектроники и нарождающейся наноэлектроники. Наноразмерные эффекты в электронной структуре кремния проявляются не только в его изолированных (свободных) наночастицах. Свыше двадцати лет уже развиваются исследования пористого кремния, интерес к которому связан с тем, что формирующиеся в пористом кремнии наноразмерные области, частично отделенные друг от друга изолирующими прослойками, обладают увеличенной (по сравнению с объемным кремнием) величиной запрещенной энергетической щели, что приводит к светимости пористого кремния в видимом диапазоне и дает возможность использовать его как материал для оптоэлектроники. В связи с этим исследование нанокластеров кремния, является весьма актуальным.

Одной из первых работ, в которой проведен систематический анализ малых кремниевых кластеров Si_n ($n \le 14$) является статья Томанека и Шлутера [30], в которой, в частности, отмечено, что переход к структурам, имеющим сходство с объемным кремнием, происходит при числе атомов в кластере порядка 10^2 - 10^3 . Данные по зависимости величины энергетической щели от размера кластера, приводится в таблице 5.

N	2	З	4	5	6	<u>т црд в ра</u> 7	<u>8</u>	9	10
$E_{\rm gap},{\rm eV}$	0.0	0.9	1.1	1.8	2.1	0.9	0.4	0.4	1.2

Таблица 5. Эне	ргетическая щель,	рассчитанная в	приближении	LDA b	работе	[30].
1	p. e ee	pace			p	

SiOH,

Кремниевые кластеры более крупных размеров были изучены в работах [31, 32]. Показано, что энергетической щели у кластеров кремния таких размеров практически нет. Т.е. ковалентные связи в этих кластерах далеки от насыщения. Это значит, что наблюдающиеся оптические свойства пористого кремния обусловлены тем, что там оборванные связи насыщаются либо кислородом, либо водородом, в зависимости от используемой технологии.

В работе [33] исследованы кластеры кремния, пассивированные группами ОН.

Si₂OH₄

Si,OH₁₀



Рис. 21. Структуры кластеров Si_n(OH)_m.

В этой работе делается вывод о том, что в таких кластерах величина энергетической щели достигает 2,4-2,8 эВ.

В работах [34, 35] были рассмотрены кластеры кремния, пассивированные атомами водорода. На рисунке 22 приведена электронная структура нелегированного кластера Si₂₂H₃₆.

	Λ^{10} $\mathcal{M}^{\rm V}$	C A
	9 V	C A C A
	8 V	C. AM AA
ий	7 A Mont	C M M
нкогоз	6 V	C M
HOCT5 C	M M	C An
Плот	4 V	C AA ~
	³ V	C MM
	$\int_{-\infty}^{2} V$	ch h
	$\Lambda^1 \mathcal{M}_{\mathcal{X}}^{v}$	C A
	-3 -2 -1	0 1 2 3
	Энер	гия, эВ

Рис. 22. Электронная структура кластера Si₂₂H₃₆

Видно, что во всех атомных слоях имеется энергетическая щель, расположенная практически симметрично относительно уровня Ферми (обозначенного вертикальной пунктирной линией) и ее ширина лежит в пределах 2,0-2,2 эВ. Общее уширение запрещенной зоны по сравнению с экспериментальной величиной для макроскопического кремния (1,12 эВ) обусловлено квантовой ограниченностью нашей системы и характерно для систем нанометровых размеров. Именно этим, в основном, объясняется эффект видимой фотолюминесценции в пористом кремнии.

Наличие энергетической щели у нанокластеров полупроводников кажется естественным, однако щель наблюдается и у кластеров металлов, и это объясняется квантованием энергетических состоянием малых систем. Пример анализа электронной структуры металлических кластеров магния приведен на основе результатов работы [36], где структура, рост и природа связывания кластеров Mg_n (n = 2-12) была изучена методом ТФП в приближении LDA. Авторы обнаружили, что щель между заполненными и незаполненными состояниями в этих кластерах максимальна при n = 2 (2,2 эВ) и минимальна при n = 12 (0,5 эВ). Т.е. с ростом металлических наночастиц наблюдается тенденция к установлению металлического характера электронной структуры

Механические свойства наночастиц

Важными свойствами наночастиц и наносистем являются их механические свойства: модули упругости, твердость, прочность, износостойкость, а также способность к агломерации и взаимной адгезии. Для выяснения этих свойств мы должны изучить реакцию наших объектов на различные деформации, напряжения и взаимодействия.

Простейшей деформацией является односторонняя деформация, которой в массивных телах соответствует закон Гука

$$F = k\Delta l = K \frac{S}{L} \Delta l ,$$

где F – сила растяжения (сжатия), k – коэффициент упругости, Δl – абсолютное удлинение (сжатие) тела, K – модуль Юнга, S - площадь поперечного сечения, L - длина тела.

В эксперименте сила является задаваемой величиной, поэтому упругие свойства определяются через силу. В компьютерном моделировании задаваемой величиной является деформация. Т.е. мы можем изменять размеры исследуемой частицы и вычислять изменения ее полной энергии. Поэтому модуль Юнга *К* может быть найден путем вычисления второй производной от полной энергии частицы *E*:

$$K = \frac{\partial^2 E}{\partial l^2} \cdot \frac{l_0^2}{V_0},$$

где *V*₀ и *l*₀ – равновесный объем и равновесная длина частицы.

В работе [37] были вычислены модули Юнга для наночастиц алюминия, кремния и диоксида циркония. Выбор материалов определялся желанием выяснить, как влияет тип межатомной связи (металлический, ковалентный, ионный) на реакцию наночастиц на деформации.

Все вычисления проводились в рамках теории функционала плотности и метода псевдопотенциалов с помощью программы FHI96md. Методика исследования состоит в следующем. Прежде всего, мы протестировали использованный нами подход на воспроизведение объемных свойств (кристаллических решеток и упругих модулей всестороннего сжатия) и получили положительный результат. Наночастицы изучались с помощью суперячейки, размер которой в каждом конкретном случае был достаточен для обеспечения пренебрежения взаимодействием соседних наночастиц (расстояние между частицами составляло около 1 нм). Энергия обрезания набора плоских волн выбиралась в зависимости от конкретного материала, а при суммировании энергии по зоне Бриллюэна всегда использовалась гамма-точка (0,0,0). Тестовые расчеты показали, что одной k-точки достаточно для обеспечения сходимости как по энергии, так и по атомной геометрии, даже для металлических наночастиц, поскольку из-за малости их размера они обладают дискретным электронным спектром диэлектрического типа.

Таким образом, предварительно должны были найдены равновесная геометрия частицы и соответствующее ей значение равновесной длины и равновесного объема. Для вычисления второй производной от энергии по деформации, мы деформировали частицу (стартуя с равновесной конфигурации) следующим образом. Краевые атомы с одной стороны частицы фиксировались в одних и тех же позициях, а атомы, противоположные им, сдвигались и фиксировались каждый раз в новых позициях. Остальным атомам частицы позволялось изменять свои позиции в процессе вычисления нового значения полной энергии, и таким образом находилось изменение полной энергии в зависимости от деформации частицы. Эта зависимость (дискретная) апроксимировалась полиномом пятой степени для нахождения аналитической производной, с помощью которой затем вычисляялся модуль упругости вдоль данного направления. Направления деформации для конкретных частиц показаны стрелками на рисунках.



Рис. 23. Атомные схемы наночастиц алюминия, для которых вычислялись модули Юнга.

На рис. 23 изображены атомные схемы исследованных наночастиц алюминия, а на рис. 24 представлены зависимости энергии E и модуля упругости K наночастиц алюминия от деформации Δl . Из рисунка 24 видно, что наночастицы алюминия нельзя назвать упругими в строгом смысле этого слова, поскольку их модуль упругости, определяемый через вторую производную энергии от деформации, не является константой даже для малых деформаций. У плоских частиц (n = 2, 3, 4) модуль упругости увеличивается по мере сжатия и уменьшается при растяжении. Модуль упругости трехмерных частиц (n = 8,13) ведет себя противоположным образом. Равновесные значения модуля упругости K_0 (соответствующие равновесной конфигурации частиц) приведены в таблице 6. Что касается зависимости модуля упругости от числа атомов в частице, то зависимость эта немонотонная. Во всяком случае, мы можем сделать главный вывод: модуль упругости изменяется по изменяется при деформации частиц, а его равновесное значение в несколько раз превосходит модуль упругости массивного алюминия.



Рис. 24. Зависимости энергии (левая панель) и модуля упругости (правая панель) для наночастиц алюминия как функция деформации.

Кол-во атомов, п	Средняя длина Al-Al связи, Å		Средняя длина Al-Al $E_{\rm b.}$ эВ связи, Å		Модуль упругости в равновесии, <i>K</i> _{0.} ГПа
	Наш	Лит. данные	Наш	Лит.	
	расчет		расчет	данные	
2	2,68	2,95	-0,86	-1,060	
		2,80		-0,775	230
3	2,54	2,52	-1,57	-1,960	486
4	2,64	2,54	-2,14	-2,280	342
8	2,75	2,75	-2,52	-2,370	411
13	2,68		-2,81		296
Массивный алюминий		2,86			70

Табл. 6. Геометрические и энергетические параметры наночастиц алюминия.

Для изучения упругих свойств кремниевых наночастиц были рассмотрены частицы, Si₅, Si₁₀ и Si₁₈. Атомная структура частиц Si₅ и Si₁₀ была ранее изучена в работе [30], а равновесная геометрия частицы Si₁₈ получена нами самостоятельно.



Рис. 25. Наночастицы кремния: a) Si₅, b) Si₁₀, c) Si₁₈ (нерелаксированная), d) Si₁₈ (релаксированная, вид со стороны шестиугольника 1-2-3-4-5-6, атомы нижнего шестиугольника показаны серым цветом)),

Структура частицы Si₅ представляет собой тригональную бипирамиду. Длины связей между атомами 2-3-4, лежащими в основании (которое представляет собой равносторонний треугольник), составляют 3.0 Å. Связи между атомами 1 и 5 в вершинах бипирамиды и атомами основания равны 2.3Å. Наночастица Si₁₀ представляет собой октаэдр с четырьмя дополнительными пирамидами. Длина связи между атомами, непосредственно составляющими октаэдр (например 2-4-5-6-7), равна 2.6 Å; в дополнительных пирамидах (например атомы 1-2-4-6-) она составляет 2.3 Å. И в той и в другой частице имеются атомы с нехарактерным для массивного кремния числом связей (от 3 до 6); разброс углов между связями составляет 45-116°.

Нерелаксированная частица Si₁₈ по форме напоминает "шестеренку", образованную двумя одинаковыми шестигранниками (1-2-3-4-5-6 и 13-14-15-16-17-18), между которыми расположен шестигранник большего размера (7-8-9-10-11-12), атомы которого играют роль "зубьев" "шестеренки". В этой частице, в отличие от частиц Si₅ и Si₁₀, каждый атом связан с четырьмя ближайшими соседями, и в этом отношении ее структура более близка к структуре массивного кремния. Релаксация данной частицы в процессе минимизации ее полной энергии приводит к утрате гексагональной симметрии (остается лишь зеркальная

плоскость, проходящая через атомы 2-5-14-17), расстояния между ближайшими соседями варьируются от 2.33 до 2.53 Å, разброс углов между связями - от 44 до 140°.

Сжатие и растяжение частицы Si₅ выполнялось вдоль двух направлений: вдоль оси, проходящей через вершины бипирамиды (атомы 1 и 5), и вдоль высоты равностороннего треугольника, лежащего в основании бипирамиды. Частица Si₁₀ деформировалась вдоль оси, проходящей через вершины октаэдра (атомы 2 и 9). Частица Si₁₈ деформировалась вдоль оси, лежащей в плоскости зеркальной симметрии (атомы 11-12 фиксировались, атомы 8-9 одновременно сдвигались).

Рассчитанные зависимости энергии деформации от величины сжатия и растяжения представлены на рис. 26.

В таблице 7 приведены равновесные значения модуля упругости для наночастиц кремния в сравнении с модулем упругости массивного кремния. Из таблицы видно, что модуль упругости наночастиц быстро уменьшается с ростом размера частицы, и уже для частицы Si₁₈ превышает модуль упругости массивного кремния всего на 24%.



Рис. 26. Зависимость модуля упругости наночастиц кремния от их деформации.

Табл	7.	Упру	гие ха	ракте	ристики	і наноч	астиц	кремни	(Я.

	Модуль упругости в равновесии, K_{0} , ГПа
Si ₅	585
Si ₁₀	342
Si ₁₈	206
Массивный кремний	166

Диоксид циркония существует в трех кристаллических формах, При температурах ниже 1400°К термодинамически устойчивой является моноклинная фаза. От 1400 до 2570°К диоксид циркония существует в тетрагональной фазе, а выше 2570°К вплоть до точки плавления (2980°К) он является кубическим.

Для исследования упругих характеристик в качестве наночастиц диоксида циркония использовались стехиометрические частицы Zr_6O_{12} и $Zr_{10}O_{20}$, изображенные на рис. 26 и имеющие ромбическую (тетрагонально-подобную) симметрию. Более крупные частицы (в частности, частицы кубической формы) исследовать не удалось по техническим причинам (ограниченность памяти компьютера). Общая геометрия расположения атомов в исследованных частицах весьма близка к геометрии расположения атомов в массивном диоксиде циркония, что объясняется ионным (ненаправленным) характером связей.

Однако, межатомные расстояния существенно уменьшены. В частности, среднее расстояние d(Zr-O) равно 2.1 Å, а расстояние d(Zr-Zr) равно 3.2 Å, в то время как для массивного материала наш подход дает d(Zr-O)=2.19 Å и d(Zr-Zr)=3.57 Å.

Упругие модули рассчитывались при деформации частиц вдоль оси ОҮ.



Рис. 26. Схема расположения атомов в наночастицах диоксида циркония. Светлые шары – атомы циркония, темные – атомы кислорода.

Зависимость полной энергии наночастиц Zr_6O_{12} и $Zr_{10}O_{20}$ от ее размера вдоль оси ОУ представлена на рис. 27. Видно, что эти зависимости представляют собой практически параболы, т.е. наночастицы диоксида циркония ведут себя как классические упругие частицы.



Рис. 27. Левая панель: зависимость энергии наночастиц диоксида циркония от их деформации. Правая панель: горизонтальные линии изображают значения модулей упругостей.

В таблице 8 представлены значения модуля Юнга (*K*) и сжимаемости (1/*K*) наночастиц диоксида циркония в зависимости от размера в сравнении с литературными данными по объемному материалу и наночастицам [38].

	Модуль упругости <i>К</i> , ГПа	Лин. сжимаемость $1/K$, $\times 10^{-12}$ Па	
		Наш расчет	эксп. [38] (18нм)
Zr_6O_{12}	572	1,75	
$Zr_{10}O_{20}$	555	1,80	1,41
Массивный ZrO ₂	171-186		

Табл. 8. Упругие характеристики наночастиц диоксида циркония.

Из таблицы 3 видно, что расчетные упругие характеристики хорошо согласуются с экспериментальными данными для наночастиц диоксида циркония, несмотря на то, что в работе [38] исследованы частицы гораздо большего размера (18 нм), чем в нашей. Возможно, это связано с тем, что, как показывают наши расчеты, упругие свойства наночастиц слабо зависят от размера (по крайней мере, при достаточно малых размерах). Вместе с тем, важно отметить, что в целом модуль упругости у наночастиц значительно больше, чем у массивного материала – примерно в 3 раза.

Как видно из изложенного, поведение модуля Юнга для наночастиц весьма отличается у материалов с разными типами межатомного взаимодействия. У металла наблюдается нелинейная зависимость модуля Юнга от деформации, у ковалентного кремния эта зависимость линейная, у диоксида циркония с его ионными связями модуль Юнга постоянен. Однако во всех случаях модуля Юнга у наночастиц оказывается в несколько раз больше, чем у массивного материала.

Литература

- 1. Dewar, M. J. S. Thiel, W. Ground States of Molecules. 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters. Journal of American Chemical Society. 1977, 99, 4899-4907
- 2. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, and J.J.P. Stewart. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. Journal of American Chemical Society, 1985, 107, 3902-3909.
- 3. J.J.P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods, I. Method. Journal of Computational Chemistry. Volume 10, Issue 2, pages 209–220, March 1989.
- Hohenberg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. B864-B871.
- 5. Kohn W., Sham J.L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. A1133-A1138.
- 6. A. Baldereschi. Mean-value point in the Brillouin zone, Phys. Rev. B 7 (1973) 5212-5215.
- H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188-5192.
- 8. D.J. Chadi. Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B 16 (1977) 1746-1747.
- 9. D.J. Chadi, M.L. Cohen. Special points in the Brillouin-zone, Phys. Rev. B 8 (1973) 5747-5753.
- Beckstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. Density functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. // Comp. Phys. Commun. 1997. V. 107. P. 187-205.
- 11. D.M. Ceperley, B.J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys. Rev. Lett. 45, 1980, p. 566-569.
- 12. J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density functional approximation for many-electron systems. Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- 13. A.D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A 38, 1988, p. 3098 -3100.
- 14. J.P. Perdew. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B 34, 1986, p. 7406-7406.
- 15. John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys.Rev. B 46, 6671-6687 (1992).
- 16. L. Kleinman, D.M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 48, 1982, p. 1425-1428.
- 17. M. Fuchs, M. Scheffler. Ab initio pseoudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. Computer Physics Communications, 1999, 119, p. 67-98.
- 18. D.R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials, Phys. Rev. B 40, 1989, p. 2980-2987.
- N Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. // Phys Rev B. 1991. V. 43. P. 1993-2006.
- 20. X. Gonze, R. Stumpf, M. Scheffler. Analysis of separable potentials, Phys. Rev. B 44, 1991, p. 8503-8513.

- 21. F. D. Murnagham, The compressibility of media under extreme pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 1944, v. 30, p. 244-247.
- 22. V.G. Zavodinsky. Cobalt layers crystallized on the WC(100) surface: spin-polarized ab initio study. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 29 (2011) 184-187
- 23. Заводинский В.Г. Карбид вольфрама на субнаноуровне: атомная структура, электронные состояния, механические свойства. Российские нанотехнологии. 2010. т.5. № 11-12. С. 87-91.
- 24. J. Dąbrowski, M. Scheffler, Self-consistent study of the electronic and structural properties of the clean Si(001)(2×1) surface. Applied Surface Science 56-58 (1992) 15-19.
- 25. V.G. Zavodinsky E.A. Mikhailenko. Computer investigation of carbon nanoclusters and their activities in reactions with molecular oxygen, Physics of Low-Dimensional Structures, 5/6 (2004) pp.35-48.
- 26. K. Raghavachari, V. Logovinsky, Structure and bonding in small silicon clusters. Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2853-2856.
- 27. Zhong-Yi Lu, Cai-Zhuang Wang, and Kai-Ming Ho. Structures and dynamical properties of C_n, Si_n, Ge_n, and Sn_n clusters with n up to 13. Phys. Rev. B 15 (2000) 2329-2334.
- 28. Zavodinsky V.G. Small tungsten carbide nanoparticles: Simulation of structure, energetic, and tensile strength. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 28 (2010) 446-450.
- 29. Дж. Каллуэй, Теория энергетической зонной структуры, изд. Мир, Москва, 1969.
- 30. D. Tomanek, M. A. Schluter, Structure and bonding of small semiconductor clusters. Phys. Rev. B. 36, (1987) 1208-1217.
- 31. T. Nagano, K. Tsumuraya, H. Eguchi, D.J. Singh. Electronic structure, bonding nature, and charge transfer in $BaSi_{20}$ and Si_{20} clusters: An ab initio study. Phys. Rev. B, 64, (2001) 155403-155414.
- 32. X.G. Gong, Q.Q. Zheng. Electronic structures and stability of Si_{60} and $C_{60}Si_{60}$ clusters. Phys. Rev. B 52 (1995) 4756-4759.
- 33. I. Vasiliev, J.R. Chelikowsky, R.M. Martin. Surface oxidation effects on the optical properties of silicon nanocrystals. Phys.Rev.B.65 (2002) 121302-12105.
- 34. В.Г. Заводинский, И.А. Куянов. Влияние атомов легирующих примесей (P, B) на электронную структуру наносистем Al-Si: кластерный подход, Микроэлектроника 1995, т. 34, №5, 456-459;
- 35. V.G. Zavodinsky, I.A. Kuyanov. Nanoscale effects in the electronic structure of the doped silicon, Phys. Low-Dim. Struct., 9/10 (1996) 45-54.
- 36. V. Kumar, R. Car. Structure, growth, and bonding nature of Mg clusters. Phys. Rev. B 44 (1991) 8243-8255.
- 37. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н., Гниденко А. А., Алейникова М.А. Теоретическое исследование упругих свойств малых наночастиц с различными типами межатомных связей. Механика композиционных материалов и конструкций, том 11, № 3 (2005), с. 337-346.
- 38. P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, T. Le Bihan, High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia, Phys. Rev. B 2000, 62, p. 8731-8737.