

Техника проектирования для анализа заселенностей атомных орбиталей в кристаллах

© И.И. Тупицын, Р.А. Эварестов, В.П. Смирнов*

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, 198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Россия

* Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 28 декабря 2004 г.)

Проведен сравнительный анализ одноэлектронной матрицы плотности кристалла в базе локализованных орбиталей, полученной в двух вариантах техники проектирования: *A* — проектирование кристаллических орбиталей на пространство атомных орбиталей и *B* — проектирование атомных функций на пространство кристаллических орбиталей. Предложено упрощение метода *B*, позволяющее избежать при его реализации трудоемких расчетов с большим числом вакантных кристаллических орбиталей. В рамках обоих методов выполнены расчеты локальных характеристик (атомные заряды и ковалентности, порядки связей) электронной структуры ряда кристаллов (Si, SiC, GaAs, MgO, кубический BN и TiO₂ в структуре рутила) методом функционала плотности, в обобщенном градиентном приближении, в базе плоских волн и с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов. Установлено, что оба варианта техники проектирования приводят к близким результатам для локальных характеристик электронной структуры. Для кристалла TiO₂ в структуре рутила проведено сравнение локальных характеристик электронной структуры, полученных на основе техники проектирования и с помощью построения вариационным методом функций Ванье атомного типа (ФВАТ) в минимальном валентном базисе на основе расчета кристаллических орбиталей в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). Показано, что несмотря на использование существенно различных базисов в расчетах кристаллических орбиталей (плоские волны в технике проектирования и ЛКАО в методе ФВАТ) локальные характеристики электронной структуры имеют близкие значения.

1. Введение

подавляющее большинство современных расчетов электронной структуры кристаллов проводится методом функционала плотности (DFT) в базе плоских волн (PW) (см., например, [1]). Такой подход весьма эффективен при оптимизации геометрии расположения атомов в кристалле, а также при учете релаксации атомов на поверхности кристалла или в окрестности точечного дефекта.

Вместе с тем анализ природы химической связи в твердых телах базируется либо на непосредственном использовании локализованных орбиталей, построенных на базе занятых одноэлектронных состояний [2], либо на рассчитанных в базе атомных орбиталей (АО) локальных характеристиках электронной структуры, таких как электронные заселенности АО в кристалле и связанные с ними заряды на атомах, порядки связей, электронные заселенности связей и т.п. [3]. Полученные в расчете на базе плоских волн делокализованные по кристаллу одноэлектронные блоховские функции — кристаллические орбитали (КО) — не позволяют рассчитывать локальные характеристики электронной структуры, что и определяет необходимость построения на их основе функций минимального валентного базиса атома в кристалле. Известно несколько подходов к этой проблеме.

Наиболее последовательный из них связан с вариационным методом построения локализованных на атомах функций Ванье атомного типа (ФВАТ) на основе рассчитанных блоховских функций [4,5]. Эти функции генетически связаны с валентными состояниями образующих кристалл атомов, обладают симметрией соответствующих атомных функций в кристалле [6] и могут быть построены с использованием блоховских функций, рассчитанных как в базе плоских волн, так и в базе линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО). ФВАТ были использованы для расчета локальных характеристик как в объеме кристалла, так и на его поверхности [7].

Другой способ изучения локальных характеристик в кристалле связан с применением техники проектирования рассчитанных в базе плоских волн блоховских функций на АО минимального валентного базиса свободных атомов [8]. Тесно связан с процедурой проектирования и метод построения квазиатомных валентных орбиталей (Quasiatomic Minimal Basis Orbitals — QUAMBO), предложенный в работе [9]. Оба варианта техники проектирования нашли применение в конкретных расчетах локальных характеристик в объеме кристалла [8–10] и в ряде случаев привели к достаточно трудно объяснимым с химической точки зрения результатам (например, рассчитанному для ионного кристалла MgO заряду 0.76 на атоме Mg [10]). Заметим, что построение ФВАТ из блоховских функций, построенных

в базе плоских волн, позволяет получить практически ионные заряды на атоме в кристалле MgO [11]. Однако следует отметить, что сравнение имеющихся литературных данных, полученных с помощью техники проектирования, затруднено тем, что в расчетах КО используются различные варианты метода функционала плотности, различный выбор псевдопотенциала для исключения из расчета электронов остова, различные атомные базисы и т. д.

Для понимания получаемых на основе техники проектирования результатов необходим сравнительный анализ матрицы плотности в базе АО, получаемой в двух упомянутых вариантах проектирования. До настоящего времени такой анализ не проводился и выполнен здесь впервые. Как известно, одночастичная матрица плотности кристалла определяется только занятыми КО. Однако предложенная в работе [10] процедура построения QUAMBO и последующий анализ заселенностей использует набор вакантных состояний. В настоящей работе показано, что этот метод может быть существенно упрощен и что при его реализации можно избежать трудоемких расчетов большого числа вакантных КО. Таким образом, в обоих вариантах техники проектирования, когда набор АО свободных атомов или ионов считается известным, анализ заселенностей может быть осуществлен без привлечения вакантных КО.

В разд. 2 кратко изложена процедура анализа заселенностей АО в кристалле, применяемая для расчета локальных характеристик электронной структуры. В разд. 3 изложена техника проектирования КО на пространство известных АО минимального базиса и получены выражения для одноэлектронной матрицы плотности в базе блоховских сумм АО, знание которой достаточно для проведения анализа заселенностей АО. Далее в разд. 4 описана обратная процедура — проектирование минимального базиса АО на пространство КО. В разд. 5 рассмотрен метод построения QUAMBO и показано, что для их получения достаточно знания только занятых блоховских одноэлектронных состояний, причем некоторые математические подробности этого рассмотрения вынесены в Приложение. В разд. 6 получено выражение для матрицы плотности в базе блоховских сумм из QUAMBO и проведено сравнение с методом проектирования на пространство АО.

В разд. 7 обсуждаются результаты конкретных расчетов локальных характеристик электронной структуры ряда кристаллов с различной природой химической связи (Si в структуре алмаза, SiC, GaAs, MgO, кубический BN, TiO₂ в структуре рутила) на основе анализа заселенностей АО в кристалле. Блоховские функции рассчитаны методом DFT в базе плоских волн по программе CASTEP [1]. Для проведения сравнительного анализа локальных характеристик были использованы оба варианта техники проектирования. Для кристалла TiO₂ в структуре рутила проведено также сравнение локальных характеристик электронной структуры, полученных с помощью ФВАТ [5] и с помощью проекционной техники.

2. Анализ АО заселенности в кристалле

В этом разделе и далее используется циклическая модель кристалла из N_0 примитивных ячеек с N_0 векторами \mathbf{R} прямой решетки. Пусть $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ КО — одноэлектронные состояния M энергетических зон ($m = 1, 2, \dots, M$, а вектор \mathbf{k} принимает N_0 значений в зоне Бриллюэна (ЗБ)). Пространство, натянутое на эти функции, обозначим Ω_ψ . Будем использовать также базис атомных или атомоподобных вещественных орбиталей $u_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ (N АО на ячейку) и их блоховские линейные комбинации

$$\chi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} u_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad \mu = 1, \dots, N, \quad (1)$$

образующие пространство Ω_χ . Функции $u_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ образуют неортонормированный набор с матрицей перекрытия

$$S_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \int u_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}) u_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2)$$

Функции $\chi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ с разными \mathbf{k} ортогональны, а при одинаковых \mathbf{k} образуют неортонормированные наборы с матрицами неортогональности

$$(S_{\mathbf{k}})_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu\mathbf{k}} | \chi_{\nu\mathbf{k}} \rangle. \quad (3)$$

Анализ заселенности АО в кристалле проводится при помощи матрицы плотности (МП) в базе АО $u_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Пусть M_0 занятых КО $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, где $M_0 < M$, представлены в виде линейной комбинации N блоховских сумм (1)

$$\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^N C_{\mu m}(\mathbf{k}) \chi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Одночастичная бесспиновая МП в координатном представлении получается в результате суммирования по занятым состояниям

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{2}{N_0} \sum_{\mathbf{k}, m}^{occ} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \\ &= 2 \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} P_{\mu\nu}(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) u_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{R}) u_\nu(\mathbf{r}' - \mathbf{R}'), \quad (5) \end{aligned}$$

где $P_{\mu\nu}(\mathbf{R})$ есть МП в базе АО

$$P_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = \frac{2}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} (P_{\mathbf{k}})_{\mu\nu} \omega_{\mu\nu}(\mathbf{R}), \quad (6)$$

а $(P_{\mathbf{k}})_{\mu\nu}$ — элементы МП в базе блоховских сумм

$$(P_{\mathbf{k}})_{\mu\nu} = 2 \sum_m^{occ} C_{\mu m}(\mathbf{k}) C_{\nu m}^*(\mathbf{k}). \quad (7)$$

Весовая функция $\omega_{\mu\nu}(\mathbf{R})$ появилась в правой части равенства (6) в результате правильного учета обмена при суммировании по ЗБ (см. работу [3]).

Анализ заселенностей по Малликену [12] проводят с помощью малликеновской МП

$$P_{\mu\nu}^M(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} \sum_{\nu'} P_{\mu\nu'}(\mathbf{R}') S_{\nu'\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \\ = \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} (P_{\mathbf{k}}^M)_{\mu\nu} \omega_{\mu\nu}(\mathbf{R}), \quad (8)$$

где

$$P_{\mathbf{k}}^M = P_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}}, \quad (9)$$

а $S(\mathbf{R})$ и $S_{\mathbf{k}}$ — матрицы неортогональности (2) и (3) соответственно.

В анализе заселенностей по Малликену заряд на атоме A определяется выражением

$$Q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} P_{\mu\mu}^M(0), \quad (10)$$

где Z_A — заряд ядра (или остова при расчете с псевдопотенциалом) атома A .

Порядок связи между атомом A в нулевой ячейке и атомом B в ячейке \mathbf{R} можно характеризовать индексом Майера [13]

$$M_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^M(\mathbf{R}) P_{\nu\mu}^M(-\mathbf{R}) \quad (11)$$

либо заселенностью перекрывания

$$P_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}(\mathbf{R}) S_{\nu\mu}(-\mathbf{R}). \quad (12)$$

Можно также определить ковалентность C_A атома A как сумму его порядков связей с другими атомами кристалла

$$C_A = \sum_{B \neq A} M_{AB}. \quad (13)$$

Таким образом, анализ заселенности АО в кристалле можно выполнить, если определить матрицу плотности в базисе АО. В методах расчета, где в качестве базиса используются другие функции, например плоские волны, задача получения МП в базисе АО требует специального рассмотрения.

3. Проектирование КО на пространство сумм Блоха

В работе [8] предложена техника проектирования КО на пространство АО. Затем [10] эта техника была использована для построения матрицы плотности в базисе АО и проведения анализа заселенностей. Здесь и в дальнейшем предполагается, что $M_0 < N < M$.

Оператор

$$\hat{p}_{b\mathbf{k}} = \sum_{\mu\nu} |\chi_{\mu\mathbf{k}}\rangle (S_{\mathbf{k}}^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu\mathbf{k}}| \quad (14)$$

является проектором на пространство Ω_{χ} блоховских сумм (1), поскольку

$$\hat{p}_{b\mathbf{k}}^2 = \hat{p}_{b\mathbf{k}}, \quad \hat{p}_{b\mathbf{k}}^+ = \hat{p}_{b\mathbf{k}}. \quad (15)$$

Спроектировав набор КО $\psi_{m\mathbf{k}}$ на пространство Ω_{χ} , получим набор функций

$$\tilde{\psi}_{m\mathbf{k}} = \hat{p}_{b\mathbf{k}} \psi_{m\mathbf{k}} = \sum_{\mu\nu} |\chi_{\mu\mathbf{k}}\rangle (S_{\mathbf{k}}^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu\mathbf{k}} | \psi_{m\mathbf{k}} \\ = \sum_{\mu} (S_{\mathbf{k}}^{-1} T_{\mathbf{k}}^+)_{\mu m} \chi_{\mu\mathbf{k}}, \quad (16)$$

где $(M \times N)$ матрица $T_{\mathbf{k}}$ с матричными элементами

$$(T_{\mathbf{k}})_{m\mu} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \chi_{\mu\mathbf{k}} \rangle \quad (17)$$

образована расположенными по столбцам коэффициентами Фурье разложения функции $\chi_{\mu\mathbf{k}}$ по ортонормированному базису КО $\psi_{m\mathbf{k}}$.

Введем также $(M_0 \times N)$ матрицу $T_{0\mathbf{k}}$ с элементами (17), где индекс m нумерует только занятые зоны. Спроектированные занятые КО $\tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}$ ($m = 1, 2, \dots, M_0$) образуют неортонормированный набор с $(M_0 \times M_0)$ матрицей неортогональности $R_{0\mathbf{k}}$

$$(R_{0\mathbf{k}})_{mn} = \langle \tilde{\psi}_{m\mathbf{k}} | \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mu\nu} (S_{\mathbf{k}}^{-1} T_{0\mathbf{k}}^+)_{\mu m}^* (S_{\mathbf{k}})_{\mu\nu} (S_{\mathbf{k}}^{-1} T_{0\mathbf{k}}^+)_{\nu n} \\ = (T_{0\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}}^{-1} T_{0\mathbf{k}}^+)_{mn}. \quad (18)$$

Отметим также, что имеет место соотношение

$$\langle \psi_{m\mathbf{k}} | \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} \rangle = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \hat{p}_{b\mathbf{k}}^2 \psi_{n\mathbf{k}} \rangle \\ = \langle \hat{p}_{b\mathbf{k}} \psi_{m\mathbf{k}} | \hat{p}_{b\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = \langle \tilde{\psi}_{m\mathbf{k}} | \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}} \rangle. \quad (19)$$

Спроектированные функции $\tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}$ минимизируют функционал $\mathcal{S}_{\tilde{\psi}}$ в пространстве Ω_{χ}

$$\mathcal{S}_{\tilde{\psi}} = \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{M} \sum_m |\psi_{m\mathbf{k}} - \tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}|^2 = 1 - \frac{1}{N_0 M} \sum_{km} |\tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}|^2 \\ = 1 - \frac{1}{N_0 M} \sum_{km} \sum_{\mu\nu} \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \chi_{\mu\mathbf{k}} \rangle (S_{\mathbf{k}}^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu\mathbf{k}} | \psi_{m\mathbf{k}} \rangle \\ = 1 - \frac{1}{N_0 M} \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp} R_{0\mathbf{k}}, \quad (20)$$

который фактически представляет собой „spilling parameter“, введенный в работах [8,10] для оценки качества спроектированных КО.

Бесспиновую МП в базисе $\tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}$ можно записать в виде

$$\rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{m,n}^{occ} \tilde{\psi}_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) (R_{0\mathbf{k}}^{-1})_{mn} \tilde{\psi}_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \\ = 2 \sum_{\mu\nu} \chi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r}) (S_{\mathbf{k}}^{-1} T_{0\mathbf{k}}^+ R_{\mathbf{k}}^{-1} T_{0\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}}^{-1})_{\mu\nu} \chi_{\nu\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}'). \quad (21)$$

В базисе блоховских сумм МП $P_{\mathbf{k}}$ (7) порядка N имеет вид

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{k}} &= 2S_{\mathbf{k}}^{-1}T_{0\mathbf{k}}^+R_{0\mathbf{k}}^{-1}T_{0\mathbf{k}}S_{\mathbf{k}}^{-1} \\ &= 2S_{\mathbf{k}}^{-1}T_{0\mathbf{k}}^+(T_{0\mathbf{k}}S_{\mathbf{k}}^{-1}T_{0\mathbf{k}}^+)^{-1}T_{0\mathbf{k}}S_{\mathbf{k}}^{-1}. \end{aligned} \quad (22)$$

Таким образом, для анализа заселенности АО в кристалле в данном методе достаточно знание только M_0 занятых КО $\psi_{m\mathbf{k}}$ и набора из N атомных блоховских сумм.

4. Проектирование сумм Блоха на пространство КО

В пространстве из блоховских функций $\psi_{m\mathbf{k}}$ можно построить локализованные квазиатомные функции \tilde{u}_{μ} при помощи линейного преобразования \hat{A} (о симметричных ограничениях см. [6])

$$\tilde{u}_{\mu} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{m=1}^M (A_{\mathbf{k}})_{m\mu} \psi_{m\mathbf{k}}. \quad (23)$$

Неизвестные коэффициенты $(A_{\mathbf{k}})_{m\mu}$ можно определить из условия минимума функционала

$$\mathcal{F} = \sum_{\mu} |u_{\mu} - \tilde{u}_{\mu}|^2, \quad (24)$$

где $u_{\mu}(\mathbf{r})$ — известные атомные функции. Решением этой вариационной задачи являются коэффициенты Фурье

$$(A_{\mathbf{k}})_{m\mu} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | u_{\mu} \rangle. \quad (25)$$

От квазиатомных орбиталей u_{μ} и \tilde{u}_{μ} можно перейти к суммам Блоха $\chi_{\mu\mathbf{k}}$ и $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}$ аналогично (1)

$$\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}} = \sum_{m=1}^M \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \chi_{\mu\mathbf{k}} \rangle \psi_{m\mathbf{k}} = \sum_{m=1}^M (T_{\mathbf{k}})_{m\mu} \psi_{m\mathbf{k}} = \hat{P}_{c\mathbf{k}} \chi_{\mu\mathbf{k}}, \quad (26)$$

где $\hat{P}_{c\mathbf{k}}$ — проектор на M -мерное пространство Ω_{ψ} КО $\psi_{m\mathbf{k}}$

$$\hat{P}_{c\mathbf{k}} = \sum_{m=1}^M |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}}|. \quad (27)$$

Таким образом, суммы Блоха $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ спроектированных квазиатомных функций $\tilde{u}_{\mu}(\mathbf{r})$ могут быть получены проектированием атомных сумм Блоха $\chi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ (1) на пространство Ω_{ψ} зонных функций $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$.

Функции $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}$ образуют неортонормированный набор с $N \times N$ матрицей неортогональности $\tilde{S}_{\mathbf{k}}$

$$(\tilde{S}_{\mathbf{k}})_{\mu\nu} = \langle \tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}} | \tilde{\chi}_{\nu\mathbf{k}} \rangle = (T_{\mathbf{k}}^+ T_{\mathbf{k}})_{\mu\nu} = \langle \tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}} | \chi_{\nu\mathbf{k}} \rangle. \quad (28)$$

Спроектированные функции $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}$ минимизируют функционал $\mathcal{S}_{\tilde{\chi}}$ в пространстве Ω_{ψ} , который также можно

рассматривать как „spilling parameter“ для оценки качества проектирования

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{\tilde{\chi}} &= \frac{1}{S_0 N_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{N} \sum_{\mu} |\chi_{\mu\mathbf{k}} - \tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}|^2 \\ &= 1 - \frac{1}{S_0 N_0 N} \sum_{\mu\mathbf{k}} |\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}|^2 = 1 - \frac{1}{S_0 N_0 N} \sum_{\mu\mathbf{k}} (T_{\mathbf{k}}^+ T_{\mathbf{k}})_{\mu\mu} \\ &= 1 - \frac{1}{S_0 N_0 N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp } \tilde{S}_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь

$$S_0 = \frac{1}{N_0 N} \sum_{\mu\mathbf{k}} |\chi_{\mu\mathbf{k}}|^2 = \frac{1}{N_0 N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp } S_{\mathbf{k}}. \quad (30)$$

Анализ заселенности в базисе атомоподобных функций $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}$ можно выполнить, если так же как и ранее, спроектировать блоховские функции $\psi_{m\mathbf{k}}$ на пространство функций $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}$. Выражение для МП $\tilde{P}_{\mathbf{k}}$ будет отличаться от выражения (22) для МП $P_{\mathbf{k}}$ только заменой матрицы $S_{\mathbf{k}}$ на $\tilde{S}_{\mathbf{k}}$

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{\mathbf{k}} &= 2\tilde{S}_{\mathbf{k}}^{-1}T_{0\mathbf{k}}^+\tilde{R}_{0\mathbf{k}}^{-1}T_{0\mathbf{k}}\tilde{S}_{\mathbf{k}}^{-1} \\ &= 2\tilde{S}_{\mathbf{k}}^{-1}T_{0\mathbf{k}}^+(T_{0\mathbf{k}}\tilde{S}_{\mathbf{k}}^{-1}T_{0\mathbf{k}}^+)^{-1}T_{0\mathbf{k}}\tilde{S}_{\mathbf{k}}^{-1}. \end{aligned} \quad (31)$$

Очевидно, что при стремлении $M \rightarrow \infty$, когда набор блоховских функций $\psi_{m\mathbf{k}}$ становится полным, функции $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}} \rightarrow \chi_{\mu\mathbf{k}}$, $\tilde{u}_{\mu} \rightarrow u_{\mu}$, „spilling parameter“ $\mathcal{S}_{\tilde{\chi}} \rightarrow 0$, а матрицы $\tilde{S}_{\mathbf{k}} \rightarrow S_{\mathbf{k}}$ и $\tilde{P}_{\mathbf{k}} \rightarrow P_{\mathbf{k}}$. Таким образом, при $M \rightarrow \infty$ анализ заселенностей АО, рассмотренный в этом разделе, совпадает с анализом заселенностей, описанным в предыдущем разделе. Далее рассмотрим модификацию данного метода.

5. Квазиатомный минимальный базис (QUAMBO)

В работе [9] предложено несколько иным способом строить QUAMBO. В пространстве Ω_{ψ} рассмотрим подпространство $\Omega^{(u)}$ из N ортонормированных функций $\psi_{n\mathbf{k}}^{(u)}$, первые M_0 из которых совпадают с занятыми КО $\psi_{n\mathbf{k}}$, а следующие $(N - M_0)$ функций получены из вакантных КО некоторым линейным преобразованием $\hat{U}_{\mathbf{k}}$

$$\psi_{n\mathbf{k}}^{(u)} = \begin{cases} \psi_{n\mathbf{k}}, & n = 1, 2, \dots, M_0 \\ \sum_{m=M_0+1}^N (U_{\mathbf{k}})_{mn} \psi_{m\mathbf{k}}, & n = M_0 + 1, \dots, N. \end{cases} \quad (32)$$

$(M - M_0) \times (N - M_0)$ матрица $U_{\mathbf{k}}$ обладает свойством ортогональности и нормировки по столбцам ($U_{\mathbf{k}}^+ U_{\mathbf{k}} = 1$).

Определим проектор $\hat{P}_{\mathbf{k}}^{(u)}$ на пространство $\Omega^{(u)}$ ортонормированных функций $\psi_{n\mathbf{k}}^{(u)}$

$$\hat{P}_{\mathbf{k}}^{(u)} = \sum_{m=1}^N |\psi_{m\mathbf{k}}^{(u)}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}}^{(u)}| = \sum_{m=1}^{M_0} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}}| + \sum_{m=M_0+1}^N |\psi_{m\mathbf{k}}^{(u)}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}}^{(u)}| \quad (33)$$

и спроектируем блоховские атомные суммы $\chi_{\mu\mathbf{k}}$ на пространство $\Omega^{(u)}$

$$\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}^{(u)} = \hat{P}_{\mathbf{k}}^{(u)} \chi_{\mu\mathbf{k}} = \sum_{n=1}^N (T_{\mathbf{k}}^{(u)})_{n\mu} \psi_{n\mathbf{k}}^{(u)}, \quad (34)$$

где $T_{\mathbf{k}}^{(u)}$ — квадратная матрица порядка N

$$(T_{\mathbf{k}}^{(u)})_{n\mu} = \langle \psi_{n\mathbf{k}}^{(u)} | \chi_{\mu\mathbf{k}} \rangle, \quad n, \mu = 1, \dots, N. \quad (35)$$

Используя (32) и (35), запишем функции $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}$ в базисе функций $\psi_{m\mathbf{k}}$ в пространстве Ω_{ψ}

$$\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}^{(u)} = \sum_{m=1}^{M_0} (T_{0\mathbf{k}})_{m\mu} \psi_{m\mathbf{k}} + \sum_{m=M_0+1}^M (U_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^+ \Delta T_{\mathbf{k}})_{m\mu} \psi_{m\mathbf{k}}, \quad (36)$$

где $\Delta T_{\mathbf{k}} = (M - M_0) \times N$ матрица с элементами

$$(\Delta T_{\mathbf{k}})_{m\mu} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \chi_{\mu\mathbf{k}} \rangle = (T_{\mathbf{k}})_{m\mu}, \quad m = M_0 + 1, \dots, M. \quad (37)$$

Можно определить „spilling parameter“ при проектировании $\chi_{\mu\mathbf{k}}$ на пространство $\Omega^{(u)}$

$$\begin{aligned} \tilde{S}^{(u)} &= \frac{1}{S_0 N_0} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{N} \sum_{\mu} |\chi_{\mu\mathbf{k}} - \tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}|^2 \\ &= 1 - \frac{1}{S_0 N_0 N} \sum_{m\mathbf{k}} (T_{\mathbf{k}}^{(u)+} T_{\mathbf{k}}^{(u)})_{mm} \\ &= 1 - \frac{1}{S_0 N_0 N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Sp} \tilde{S}_{\mathbf{k}}^{(u)}, \end{aligned} \quad (38)$$

где $\tilde{S}_{\mathbf{k}}^{(u)}$ — $N \times N$ матрица неортогональности для $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}$

$$(\tilde{S}_{\mathbf{k}}^{(u)})_{\mu\nu} = \langle \tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}^{(u)} | \tilde{\chi}_{\nu\mathbf{k}}^{(u)} \rangle = (T_{0\mathbf{k}}^+ T_{0\mathbf{k}} + \Delta T_{\mathbf{k}}^+ U_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^+ \Delta T_{\mathbf{k}})_{\mu\nu}. \quad (39)$$

„Spilling parameter“ (38) можно минимизировать, если воспользоваться произволом в задании линейного преобразования \hat{U} . Это эквивалентно поиску максимумов выражений

$$\mathcal{F}_{\mathbf{k}}^u = \text{Sp}(\Delta T_{\mathbf{k}}^+ U_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^+ \Delta T_{\mathbf{k}}) = \text{Sp}(U_{\mathbf{k}}^+ \Delta T_{\mathbf{k}} \Delta T_{\mathbf{k}}^+ U_{\mathbf{k}}). \quad (40)$$

Поиск оптимальных коэффициентов U_{mn} сводится к определению $(N - M_0)$ наибольших собственных чисел и соответствующих им собственных векторов $(M - M_0) \times (M - M_0)$ матрицы $\Delta T_{\mathbf{k}} \Delta T_{\mathbf{k}}^+$

$$(\Delta T_{\mathbf{k}} \Delta T_{\mathbf{k}}^+) (U_{\mathbf{k}})_n = \lambda_{n\mathbf{k}} (U_{\mathbf{k}})_n. \quad (41)$$

Здесь $(U_{\mathbf{k}})_n$ — столбец матрицы $U_{\mathbf{k}}$ с номером n ($n = 1, \dots, N - M_0$). Именно таким образом, т.е. путем диагонализации матрицы порядка $M - M_0$, определялись коэффициенты $(U_{\mathbf{k}})_{mn}$ в работе [9].

В Приложении показано, что оптимальные коэффициенты $(U_{\mathbf{k}})_{mn}$ могут быть выражены через собственные

векторы $(V_{\mathbf{k}})_n$ (П.2) $N \times N$ матрицы $\Delta \tilde{S}_{\mathbf{k}}$ (П.1) посредством соотношения (П.3). Кроме того, согласно (П.8), блоховские суммы $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}(\mathbf{r})$ и локализованные орбитали $\tilde{u}_{\mu}^{(u)}(\mathbf{r})$ могут быть получены в виде линейной комбинации занятых блоховских функций $\psi_{m\mathbf{k}}$ и спроектированных блоховских сумм $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}$ из АО $\tilde{u}_{\mu}(\mathbf{r})$. Для получения коэффициентов этой линейной комбинации достаточно при каждом \mathbf{k} диагонализировать матрицы порядка N , где N — число атомных функций минимального базиса, приходящихся на ячейку, и совсем нет необходимости диагонализировать матрицы большего порядка $M > N$, где M — полное число блоховских состояний, полученных в работе при каждом \mathbf{k} .

Рассмотрим предел $M \rightarrow \infty$, когда базис блоховских функций становится полным. Тогда $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}$ стремятся к $\chi_{\mu\mathbf{k}}$, $\tilde{u}_{\mu}(\mathbf{r}) \rightarrow u_{\mu}(\mathbf{r})$, $\tilde{S}_{\mathbf{k}} \rightarrow S_{\mathbf{k}}$, $\Delta \tilde{S}_{\mathbf{k}} \rightarrow \Delta S_{\mathbf{k}}$. В этом случае вакантные зоны можно целиком исключить из рассмотрения и получить вместо (П.8)

$$\begin{aligned} \chi_{\mu\mathbf{k}}^{(u)} &= \sum_{m=1}^{M_0} (T_{0\mathbf{k}})_{m\mu} \psi_{m\mathbf{k}} + \sum_{v=M_0+1}^N (V_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^+)_{v\mu} \Delta \chi_{v\mathbf{k}}, \\ \Delta \chi_{v\mathbf{k}} &= \chi_{v\mathbf{k}} - \sum_{m=1}^{M_0} (T_{0\mathbf{k}})_{mv} \psi_{m\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (42)$$

Последнее равенство целиком определяет блоховские суммы $\chi_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}(\mathbf{r})$ из $u_{\mu}^{(u)}(\mathbf{r})$ через КО занятых зон $\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и блоховские суммы $\chi_{\mu\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ атомных функций $u_{\mu}(\mathbf{r})$. Здесь столбцы $N \times (N - M_0)$ матрицы $V_{\mathbf{k}}$ являются собственными векторами, соответствующими $N - M_0$ наибольшему собственным значениям положительно определенной $N \times N$ матрицы $\Delta S_{\mathbf{k}} = S_{\mathbf{k}} - S_{0\mathbf{k}}$.

6. Анализ заселенности в базисе QUAMBO

Для проведения анализа заселенностей в базисе QUAMBO необходимо построить МП в этом базисе. С этой целью выразим занятые КО $\psi_{n\mathbf{k}}$ через суммы Блоха $\chi_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}$. Поскольку матрица $T_{\mathbf{k}}^{(u)}$ является квадратной, равенство (34) можно обратить

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \sum_{\mu} ((T_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1})_{\mu n} \chi_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}, \quad n = 1, \dots, N. \quad (43)$$

В силу ортогональности блоховских функций для одночастичной МП в координатном представлении нетрудно получить

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= 2 \sum_m^{occ} \psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{m\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\mu\nu} \chi_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}(\mathbf{r}) \left((T_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1} W ((T_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1})^+ \right)_{\mu\nu} \chi_{\nu\mathbf{k}}^{(u)*}(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (44)$$

где W — диагональная матрица чисел заполнения, т.е. $W_{mm} = w_m$ и $w_m = 2$ для занятых зон и $w_m = 0$ для

вакантных. Таким образом, МП $P_{\mathbf{k}}^{(u)}$ в базисе блоховских сумм $\tilde{\chi}_{\mu\mathbf{k}}^{(u)}$ из QUAMBO имеет вид

$$P_{\mathbf{k}}^{(u)} = (T_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1} W ((T_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1})^+. \quad (45)$$

Для сравнения с проекционным методом, рассмотренным в разд. 3, запишем МП в виде, аналогичном (22). Это можно сделать, если в качестве матрицы неортогональности использовать матрицу $S_{\mathbf{k}}^{(u)} = (T_{\mathbf{k}}^{(u)})^+ T_{\mathbf{k}}^{(u)}$ и учесть, что

$$\sum_{\mu} (T_{0\mathbf{k}})_{n'\mu} ((T_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1})_{\mu n} = (T_{0\mathbf{k}} (T_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1})_{n'n} = (I^{(u)})_{nn'} = \delta_{nn'},$$

$$n' = 1, \dots, M_0. \quad (46)$$

Здесь $I^{(u)} - M_0 \times N$ матрица, для которой имеет место $I^{(u)}(I^{(u)})^+ = I_0$ и $2(I^{(u)})^+ I^{(u)} = W$, где I_0 — единичная квадратная матрица порядка M_0 . Тогда

$$R_{\mathbf{k}}^{(u)} = T_{0\mathbf{k}} (S_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1} T_{0\mathbf{k}}^+ = (T_{0\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}}^{(u)-1}) (T_{0\mathbf{k}} (T_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1})^+ = I_0. \quad (47)$$

Таким образом, вместо (45) и с использованием (46) получим

$$P_{\mathbf{k}}^{(u)} = 2T_{\mathbf{k}}^{(u)-1} I^{(u)+} I^{(u)} T_{\mathbf{k}}^{(u)-1+} = 2S_{\mathbf{k}}^{(u)-1} T_{0\mathbf{k}}^+ T_{0\mathbf{k}} (S_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1}. \quad (48)$$

Отсюда окончательно имеем

$$P_{\mathbf{k}}^{(u)} = 2(S_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1} T_{0\mathbf{k}}^+ (R_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1} T_{0\mathbf{k}} (S_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1}$$

$$= 2(S_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1} T_{0\mathbf{k}}^+ (T_{0\mathbf{k}} (S_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1} T_{0\mathbf{k}}^+)^{-1} T_{0\mathbf{k}} (S_{\mathbf{k}}^{(u)})^{-1}. \quad (49)$$

Из сравнения выражений (49) и (22) можно сделать вывод о том, что два рассмотренных способа построения МП и соответственно два анализа заселенностей отличаются только матрицами неортогональности $S_{\mathbf{k}}$ и $S_{\mathbf{k}}^{(u)}$.

7. Расчеты конкретных систем и обсуждение результатов

В данном разделе приводятся результаты анализа заселенностей, полученные двумя различными способами: методом проектирования [8], изложенным в разд. 3, и методом QUAMBO [9] в той модификации, которая изложена в разд. 5. Первый метод в дальнейшем будем называть методом *A*, а второй — методом *B*.

В качестве объектов исследования выбраны кристаллы с различной природой химической связи: Si в структуре алмаза, SiC, GaAs, MgO, кубический BN и TiO₂ в структуре рутила. КО были рассчитаны методом DFT в базисе плоских волн по программе CASTEP [1] в обобщенном градиентном приближении (GGA — Generalized Gradient Approximation) для функционала плотности. Набор специальных точек \mathbf{k} в ЗБ для всех рассмотренных кристаллов был сгенерирован методом

расширенной ячейки [14] с использованием диагонального симметричного расширения $5 \times 5 \times 5$, что соответствует 125 точкам. В качестве псевдопотенциала во всех случаях были выбраны сохраняющие норму оптимизированные атомные псевдопотенциалы [15], с которыми были рассчитаны также АО свободных атомов.

Анализ заселенностей в рамках обоих методов (*A* и *B*) проводился в минимальном атомном базисе, т. е. в базис были включены только занятые или частично занятые АО свободных атомов. Хорошо известно, что включение в базис диффузных вакантных АО может сильно исказить результаты анализа заселенностей. Так, например, включение в базис $2p$ -вакантных АО Mg уменьшает заряд на атоме Mg в кристалле MgO, рассчитанный методом *A*, с 1.61 до 1.06. Таким образом, включение $2p$ -функций Mg приводит к существенному уменьшению ионной составляющей связи и соответственно росту ковалентности атомов. С химической точки зрения трудно объяснить полученную при этом высокую ковалентность связи в кристалле MgO.

В табл. 1 приведены заряды Q_A (10) и ковалентности C_A (13) атомов в кристалле, рассчитанные методами *A* и *B*. В столбцах 6 и 7 приведены „spilling“ факторы, характеризующие точность проектирования M_0 занятых КО на пространство АО (в методе *A*) и точность проектирования N АО на пространство из N блоховских функций (в методе *B*). В табл. 2 представлены полученные в данной работе индексы Майера M_{AB} (11) и заселенности

Таблица 1. Анализ заселенностей по Малликену и „spilling“ фактор \mathcal{S} в минимальном атомном базисе

Атом в кристалле	Q_A		C_A		$\mathcal{S} \cdot 10^3$	
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
Mg в MgO	1.609	1.607	0.630	0.632	14	11
B в BN	0.681	0.715	3.292	3.263	3.7	3.0
Ti в TiO ₂	1.730	1.739	3.474	3.459	2.2	1.4
Si в Si	0	0	3.823	3.801	9.6	6.5
Si в SiC	1.260	1.284	3.497	3.472	8.9	5.3
Ga в GaAs	0.361	0.380	3.231	3.202	1.8	1.8

A — техника проектирования [8],
B — QUAMBO [9].

Таблица 2. Порядки связей в минимальном атомном базисе

Кристалл	R_{AB} (Å)	M_{AB}		P_{AB}	
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
MgO	2.1067	0.112	0.113	0.095	0.096
BN	1.5653	0.804	0.800	0.709	0.700
TiO ₂	1.9512	0.552	0.550	0.305	0.302
Si	2.3643	0.894	0.889	0.756	0.744
SiC	1.9009	0.831	0.827	0.760	0.751
GaAs	2.4509	0.768	0.765	0.636	0.629

A — техника проектирования [8],
B — QUAMBO [9].

перекрывания P_{AB} (12), которые характеризуют порядки связи между атомами.

Заряды на атомах, полученные в данной работе методом A , можно сравнить с результатами из работы [10], рассчитанными аналогичным методом. Заряды на атомах, так же как и „spilling“ факторы, приведенные в работе [10], заметно меньше, чем в данной работе. Основная причина такого расхождения связана, на наш взгляд, с различным выбором атомного базиса, который проектируется на КО. Это предположение подтверждается следующим фактом, отмеченным в работе [10]. При удалении вакантной d -орбитали Si из атомного базиса заряд на атоме Si в кристалле SiC увеличивается с 0.66 до 1.25, а „spilling“ фактор увеличивается с $2 \cdot 10^{-3}$ до $9 \cdot 10^{-3}$. Как видно из табл. 1, в наших расчетах в минимальном базисе (без d -функций Si) эти величины составляют 1.26 и $8.9 \cdot 10^{-3}$ соответственно, что хорошо коррелирует с результатами [10] (без d -функций Si).

Очевидно, что при увеличении размеров атомных базисов „spilling“ фактор в методе A будет уменьшаться, поскольку увеличивается пространство АО, на которое проектируются занятые КО. Однако стремление при анализе заселенностей АО понизить „spilling“ фактор путем увеличения атомных базисов, что фактически сделано в работе [10], на наш взгляд, является некорректным. Так, например, увеличивая размеры базиса АО до полного, можно свести „spilling“ фактор к нулю, однако анализ заселенностей АО в таком базисе потеряет какой-либо физический смысл.

Для чисто ковалентного кубического кристалла Si результаты, полученные методом B , можно сравнить с данными работы [9]. Согласно данным [9] индекс Майера для связи Si-Si равен $M_{AB} = 0.885$, а малликеновская заселенность перекрывания $P_{AB} = 0.756$. Из табл. 2 видно, что наши результаты, полученные методом B ($M_{AB} = 0.889$ и $P_{AB} = 0.744$), очень близки к данным работы [9]. Небольшие отличия можно отнести на счет разных реализаций метода DFT в базисе плоских волн. Отметим, что метод B является более простым, модифицированным вариантом метода, предложенного в работе [9], и в нем не используются вакантные блоховские состояния.

Одна из основных целей настоящей работы состояла в сравнении результатов, полученных методами A и B . Из табл. 1 и 2 хорошо видно, что результаты, полученные обоими методами, очень близки. Отметим только, что ионная составляющая связи (Q_A) в методе B получается немного большей, чем в методе A . Соответственно ковалентная составляющая (C_A , M_{AB} и P_{AB}) в методе B получается несколько меньшей. Кроме того, „spilling“ факторы в методе B систематически меньше по величине.

В табл. 3 для кристалла TiO_2 проведено сравнение локальных характеристик электронной структуры, полученных нами на основе техники проектирования, с результатами работы [5], где использован вариационный метод для построения ФВАТ минимального валентного

Таблица 3. Локальные характеристики электронной структуры TiO_2

Метод	Q_A	C_A	M_{AB}
A	1.79	3.36	0.51
B	1.80	3.34	0.51
ЛКАОМ	1.78	3.30	0.52
ЛКАОЛ	1.04	4.29	0.66
ФВАТМ	1.98	3.16	0.51
ФВАТЛ	1.92	3.23	0.52

A — техника проектирования (минимальный базис) [8],

B — QUAMBO (минимальный базис) [9],

ЛКАОМ — анализ по Малликену, ЛКАО базис [5],

ЛКАОЛ — анализ по Левдину, ЛКАО базис [5],

ФВАТМ — анализ по Малликену, ФВАТ базис [5],

ФВАТЛ — анализ по Левдину, ФВАТ базис [5].

базиса атомов титана и кислорода. Блоховские функции рассчитывались в [5] методом DFT в приближении ЛКАО по программе CRYSTAL [16] с использованием атомных псевдопотенциалов из [17].

Из табл. 3 видно, что локальные характеристики электронной структуры для кристалла TiO_2 близки для двух вариантов проектирования (методы A и B) и мало отличаются от таковых для анализа заселенностей по Малликену в базисе АО, использованном в ЛКАО расчете. При анализе заселенностей в базисе ФВАТ ортогонализация базиса по Левдину (ФВАТЛ) [18] мало изменяет результаты анализа заселенностей по Малликену (ФВАТМ) (в силу локального характера ФВАТ). Левдиновские заряды на атомах и атомные ковалентности соответствуют несколько меньшей степени ионности. При анализе заселенности по Левдину на исходном ЛКАО базисе, содержащем диффузные атомные функции, ковалентность химической связи искусственно завышена.

Перечислим кратко основные результаты настоящей работы.

1) Проведен сравнительный анализ одноэлектронной матрицы плотности кристалла, получаемой в двух вариантах техники проектирования: A — проектирование КО на блоховские суммы атомных функций [8] и B — проектирование блоховских сумм атомных функций на КО (метод QUAMBO) [9]. Предложено упрощение варианта B , позволяющее избежать при его реализации трудоемких расчетов большого числа вакантных КО.

2) На основе техники проектирования выполнены расчеты локальных характеристик (атомные заряды и ковалентности, порядки связей) электронной структуры ряда кристаллов (Si, SiC, GaAs, MgO, кубический BN и TiO_2 в структуре рутила) методом DFT в приближении GGA, в базисе плоских волн и с использованием сохраняющих норму псевдопотенциалов. Установлено, что оба варианта техники проектирования приводят к близким результатам для локальных характеристик электронной структуры.

3) Для кристалла TiO_2 в структуре рутила проведено сравнение локальных характеристик электронной структуры, полученных на основе техники проектирования и вариационным методом ФВАТ в минимальном валентном базисе на основе расчета КО в приближении ЛКАО. Показано, что несмотря на использование существенно различных базисов при расчете КО (плоские волны в технике проектирования и ЛКАО в методе ФВАТ), локальные характеристики электронной структуры имеют близкие значения.

Приложение

Наряду с $(M-M_0) \times N$ матрицей $\Delta T_k \Delta T_k^+$ рассмотрим $N \times N$ матрицу

$$\Delta T_k^+ \Delta T_k = \Delta \tilde{S}_k = \tilde{S}_k - \tilde{S}_{0k}. \quad (\text{П.1})$$

Обозначим ее собственные векторы и собственные значения $(V_k)_n$ и λ_{kn}

$$\Delta \tilde{S}_k (V_k)_n = \lambda_{kn} (V_k)_n, \quad \Delta \tilde{S}_k V_k = V_k \Lambda_k, \quad V_k^+ V_k = I, \quad (\text{П.2})$$

где столбцы $N \times (N-M_0)$ матрицы V_k образованы $N-M_0$ собственными векторами $(V_k)_n$, соответствующими наибольшим собственным значениям матрицы $\Delta \tilde{S}_k$, а Λ_k — диагональная квадратная матрица порядка $(N-M_0)$ с диагональными элементами $(\Lambda_k)_{nn} = \lambda_{kn}$.

Хорошо известно, что ненулевые собственные числа матриц $\Delta T_k \Delta T_k^+$ (41) и $\Delta T_k^+ \Delta T_k$ (П.2) совпадают, а для собственных векторов имеем

$$U_k = \Delta T_k \Delta \tilde{S}_k^{-1/2} V_k. \quad (\text{П.3})$$

Матрицу $\Delta \tilde{S}_k$ можно рассматривать, как матрицу неортогональности для функций

$$\Delta \tilde{\chi}_{\mu k} = \tilde{\chi}_{\mu k} - \sum_{m=1}^{M_0} (T_{0k})_{m\mu} \psi_{mk} = \sum_{m=M_0+1}^M (\Delta T_k)_{m\mu} \psi_{mk}. \quad (\text{П.4})$$

Функции $\Delta \tilde{\chi}_{\mu k}$ можно также интерпретировать как набор функций, полученный в результате ортогонализации функций $\tilde{\chi}_{\nu k}$ к набору занятых зонных функций ψ_{mk} .

Используя выражение (П.3) для коэффициентов U_k вместо выражения (32) для функций $\psi_k^{(u)}$, можно получить

$$\psi_{nk}^{(u)} = \begin{cases} \psi_{mk}, & n = 1, 2, \dots, M_0 \\ \sum_{\mu=1}^N (\Delta \tilde{S}_k^{-1/2} V_k)_{\mu n} \Delta \tilde{\chi}_{\mu k}, & n = M_0 + 1, \dots, N. \end{cases} \quad (\text{П.5})$$

Используя эрмитовость матриц $S_k^{1/2}$ и $\Lambda_k^{1/2}$ и соотношения

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{S}_k^{-1/2} V_k &= V_k \Lambda_k^{-1/2}, & \Delta \tilde{S}_k^{1/2} V_k &= V_k \Lambda_k^{1/2}, \\ V_k^+ S_k^{1/2} &= \Lambda_k^{1/2} V_k^+, \end{aligned} \quad (\text{П.6})$$

получим

$$\begin{aligned} U_k U_k^+ \Delta T_k &= \Delta T_k \Delta \tilde{S}_k^{-1/2} V_k V_k^+ \Delta \tilde{S}_k^{-1/2} \Delta T_k^+ \Delta T_k \\ &= \Delta T_k \Delta \tilde{S}_k^{-1/2} V_k V_k^+ \Delta \tilde{S}_k^{1/2} = \Delta T_k V_k \Lambda_k^{-1/2} \Lambda_k^{1/2} V_k^+ = \Delta T_k V_k V_k^+. \end{aligned} \quad (\text{П.7})$$

Тогда уравнение (36) для $\tilde{\chi}_{\mu k}^{(u)}$ примет вид

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{\mu k}^{(u)} &= \sum_{m=1}^{M_0} (T_{0k})_{m\mu} \psi_{mk} + \sum_{m=M_0+1}^M (\Delta T_k V_k V_k^+)_{m\mu} \psi_{mk} \\ &= \sum_{m=1}^{M_0} (T_{0k})_{m\mu} \psi_{mk} + \sum_{v=M_0+1}^N (V_k V_k^+)_{v\mu} \Delta \tilde{\chi}_{vk}, \end{aligned} \quad (\text{П.8})$$

а для матрицы неортогональности для $\tilde{\chi}_{\mu k}^{(u)}$ вместо (39), используя (П.3), получаем

$$\begin{aligned} \tilde{S}_k^{(u)} &= T_{0k}^+ T_{0k} + \Delta T_k^+ \Delta T_k \tilde{S}_k^{-1/2} V_k V_k^+ \Delta \tilde{S}_k^{-1/2} \Delta T_k^+ \Delta T_k \\ &= S_{0k} + \Delta \tilde{S}_k^{1/2} V_k V_k^+ \Delta \tilde{S}_k^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{П.9})$$

Список литературы

- [1] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Alan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [2] C.M. Zicovich-Wilson, A. Bert, C. Roetti, R. Dovesi, V.R. Saunders. J. Chem. Phys. **116**, 1120 (2002).
- [3] P.A. Эварестов, И.И. Тупицын. ФТТ **44**, 1582 (2002).
- [4] V.P. Smironov, R.A. Evarestov, D.E. Usvyat. Int. J. Quantum Chem. **88**, 642 (2002).
- [5] P.A. Эварестов, Д.Е. Усвят, В.П. Смирнов. ФТТ **45**, 1972 (2003).
- [6] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. Site Symmetry in Crystals: Theory and Applications. Springer Series in Solid State Sciences. Vol. 108. Springer, Berlin (1997).
- [7] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov, I.I. Tupitsyn, D.E. Usvyat. Int. J. Quantum Chem. **102** (2005), to be published.
- [8] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler. Solid State Commun. **95**, 685 (1995).
- [9] W.C. Lu, C.Z. Wang, T.L. Chan, K. Ruedenberg, K.M. Ho. Phys. Rev. B **70**, 041 101 (2004).
- [10] M.D. Segall, C.J. Pickard, R. Shah, M.C. Payne. Mol. Phys. **89**, 571 (1996).
- [11] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov, I.I. Tupitsyn, D.E. Usvyat. Phys. Stat. Sol. (b) **241**, R35 (2004).
- [12] R.S. Mulliken. J. Chem. Phys. **23**, 1833 (1955).
- [13] I. Mayer. Int. J. Quantum Chem. **29**, 73 (1986).
- [14] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. Phys. Rev. B **70**, 233 101 (2004).
- [15] J.S. Lin, A. Quteish, M.C. Payne, V. Heine. Phys. Rev. B **47**, 4174 (1993).
- [16] R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, M. Causa, N.M. Harrison, R. Orlando, E. Apra. Crystal 95 Users Manual. Torino University, Torino (1996).
- [17] P. Durand, J.C. Barthelat. Theor. Chim. Acta **38**, 283 (1975).
- [18] P.O. Löwdin. Adv. Quant. Chem. **5**, 185 (1970).