

# ПРИМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРИЗОВАННОГО МТ-ГАМИЛЬТОНИАНА ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ

*А.Г. Воронцов, А.А. Мурзоев*

В работе предложена параметризация гамильтониана методом ЛМТО, позволяющая производить расчеты кластеров из нескольких тысяч атомов. Были проведены расчеты электронной структуры расплава Cs при всех температурах существования жидкой фазы для суперячейки методом ЛМТО и для кластера с 1000 атомов методом ЛМТО-рекурсии с параметризованным гамильтонианом. Отмечается хорошее согласие электронных структур, полученных в этих двух методах.

Одной из наиболее актуальных проблем современной физики является изучение внутренней структуры и свойств неупорядоченных систем. В то время как атомная и электронная структуры кристаллов довольно хорошо изучены, строение систем с неупорядоченным расположением частиц до сих пор является одной из интереснейших задач. Наиболее сложно изучение конденсированных систем, содержащих топологический беспорядок (жидкости, аморфные вещества). Неупорядоченное расположение атомов приводит к тому, что не удается просто находить атомную и электронные структуры и аналитически находить свойства подобных веществ.

На сегодняшний день для теоретического исследования структуры веществ приходится прибегать к помощи приближенных методов вычислений. Наиболее строгие из них получили названия первопринципных методов. Они позволяют, используя минимальное количество обоснованных приближений, переходить от уравнения Шредингера к уравнениям, которые могут быть решены численно для систем, содержащих около сотни частиц. Это – методы, вычисляющие одновременно атомную и электронные подсистемы: первопринципная молекулярная динамика и молекулярная динамика Кара – Париннелло. К сожалению, кластеры, содержащие порядка сотни атомов, не позволяют сделать заключения о макроскопических наблюдаемых в эксперименте свойствах веществ. Поэтому существует потребность в развитии других, более сильных, но обоснованных приближений.

Один из путей – это разбить задачу на две: сначала нахождение атомной структуры, соответствующей экспериментальным данным; затем расчет электронной структуры и получение свойств. Модели атомной структуры получают методами молекулярной динамики (МД) или обратного Монте-Карло (ОМК), специально созданными для топологически неупорядоченных систем. В то же время методы расчета электронной структуры в подавляющем большинстве направлены на работу с кристаллами, и остро стоит задача применения и поиска оптимального использования широко известных методов расчета электронной структуры кристаллов к неупорядоченным веществам.

В данной работе проведен полностью самосогласованный расчет электронной структуры расплава Cs для всего диапазона температур существования жидкой фазы Cs методом ЛМТО для суперячейки (СЯ) из 50 атомов. Полученные параметры самосогласованного ЛМТО-гамильтониана были проанализированы и составлена интерполяционная формула, с помощью которой проведено вычисление электронной структуры модели, содержащей 1000 атомов методом прямого пространства ЛМТО-рекурсии. Сравнение плотности электронных состояний для суперячейки и кластера в 1000 атомов показало их хорошее совпадение.

## Построение атомной структуры

Модели структуры, содержащие 1000 атомов, были построены методом ОМК [1] для всех температур существования жидкой фазы цезия на основе данных дифракционного эксперимента [2]. В предыдущей работе [1] были детально описаны параметры полученных моделей и проведено сравнение структур, полученных методами ОМК и МД с восстановленным парным потенциалом взаимодействия. Отметим, что параметры моделей, полученных двумя различными методами, имели незначительные различия, наиболее заметные в области низких температур.

# Метод ЛМТО, расчет СЯ

Мы использовали метод суперячейки, представляющий структуру расплава как кластер из нескольких десятков атомов с периодическими граничными условиями. Для этого из кластера с 1000 атомами выбиралась суперячейка состоящая из 50 атомов, для которой при помощи метода ЛМТО [3] находилась электронная структура. Метод ЛМТО позволяет получить локальную электронную структуру и парциальные плотности состояний для отдельных атомов. На рис. 1 представлены плотности электронных состояний Cs для нескольких температур от 323 до 1923 К. (Температура плавления Cs – 301 К, критическая температура – 2050 К). Детальное описание вычислений и результаты для расчета СЯ Cs методом ЛМТО представлены в нашей предыдущей работе [4].

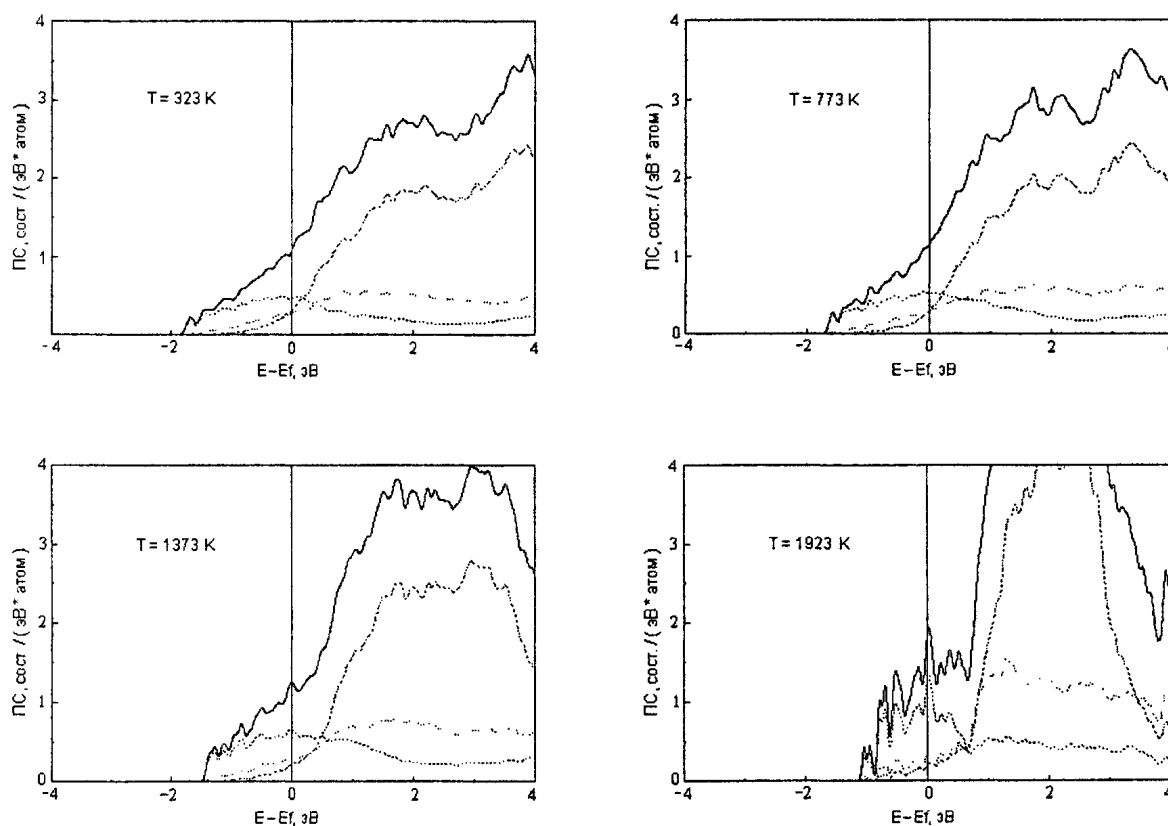


Рис. 1. Плотности электронных состояний расплава Cs, полученные в методе суперячейки, для температур 323 К, 773 К, 1373 К, 1923 К. Сплошная линия – полная плотность состояний, пунктирная линия – s-состояния, штриховая линия – p-состояния, штрих-пунктирная линия – d-состояния

## Потенциальные параметры

В методе ЛМТО гамильтониан с точностью до первого порядка по энергии можно записать как:

$$h_{iL,jL'} = (C_{iL} - E_{v_{iL}})\delta_{ij}\delta_{LL'} + (\Delta_{iL})^{1/2} S_{iL,jL'}^{\alpha} (\Delta_{jL'})^{1/2}, \quad (1)$$

где  $C_{iL}, E_{v_{iL}}, \Delta_{iL}$  – потенциальные параметры, а  $S_{iL,jL'}^{\alpha}$  – структурные константы.

Одним из достоинств метода является то, что гамильтониан системы состоит из двух различных частей. Структурные константы вычисляются один раз и содержат зависимость гамильтониана от геометрического расположения атомов, а потенциальные параметры описывают форму МТ-потенциала у каждого атома и находятся самосогласованно при решении уравнения Шредингера. Для получения короткодействующего гамильтониана используют экранированные структурные константы:

$$S^{\alpha} = \alpha^{-1}[(1 - \alpha S^0)^{-1} - 1] = \alpha^{-1}(\alpha^{-1} - S^0)^{-1} \alpha^{-1} - \alpha^{-1}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – параметр, а  $S^0$  – матрица канонических структурных констант [5].

Для топологически неупорядоченных систем можно точно найти структурно зависимую часть гамильтониана и воспользоваться приближением для потенциальной части. Это приближе-

ние существенно лучше имеющихся способов расчета электронной структуры жидкости, так как в нем точно учитывается локальное окружение каждого атома, а также учитывается реальная форма потенциала.

Для построения МТ-потенциала расплава Cs с использованием приближения атомных сфер необходимо использование атомных радиусов различного размера, поэтому после полного самосогласования гамильтониана в методе суперячейки была изучена статистика зависимости самосогласованных потенциальных параметров атомов Cs и пустых сфер от радиуса МТ-сферы. Результаты зависимостей потенциальных параметров Cs для s-, p- и d-индексов приведены на рис. 2.

Можно отметить, что самосогласованные потенциальные параметры практически не зависят от структуры и могут быть хорошо аппроксимированы формулой, содержащей единственный параметр – радиус МТ-сферы. Только в области очень малых (менее 4,5 а.е.) и очень больших (более 9 а.е.) радиусов наблюдается отклонение от плавной зависимости.

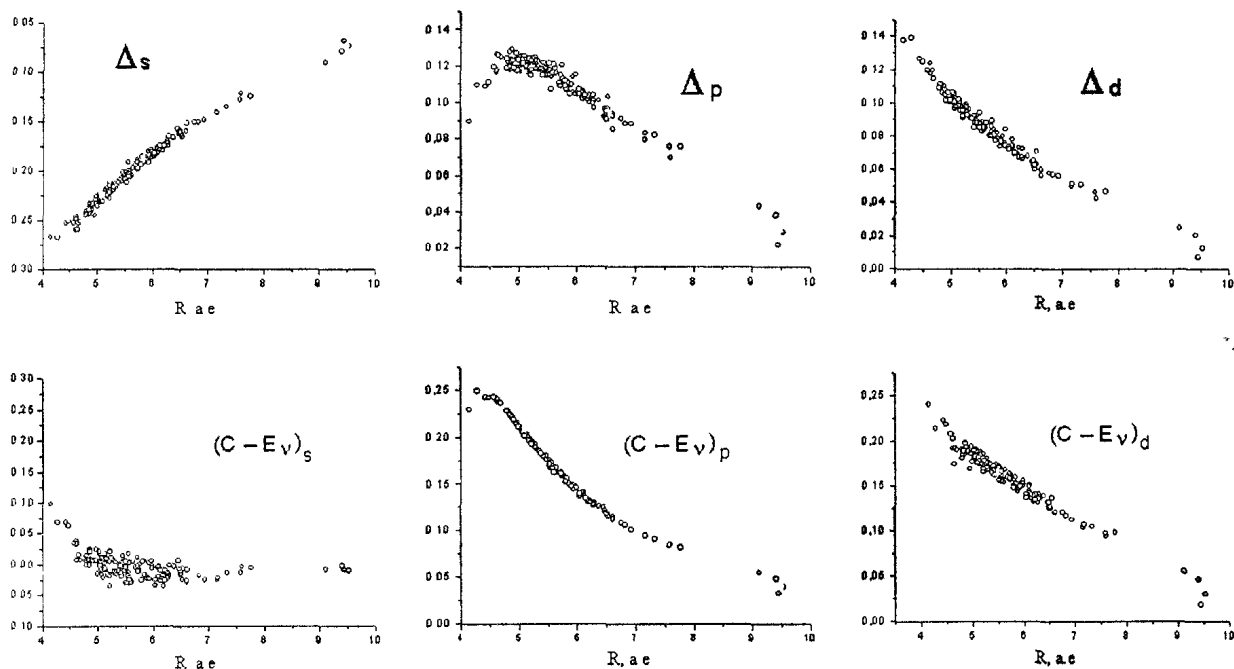


Рис. 2. Зависимость потенциальных параметров для атомной сферы Cs при самосогласованном расчете ЛМТО от радиуса МТ-сфер

### Параметризация гамильтониана для кластера из 1000 атомов.

По результатам анализа графиков на рис. 2 построены численные формулы, аппроксимирующие зависимости потенциальных параметров от радиусов МТ-сфер. Для каждого волнового числа подбирались коэффициенты  $a, b$  и  $c$  такие, что кривая

$$y(x) = a \cdot e^{bx+cx^2} \quad (3)$$

наиболее точно описывала имеющийся массив точек. Данные коэффициенты использовались для восстановления потенциальных параметров и построения гамильтонианов для атомных моделей расплава Cs, содержащих 1000 атомов при различных температурах (323 К, 573 К, 773 К, 973 К, 1073 К, 1173 К, 1373 К, 1673 К, 1923 К). Экранированные структурные константы (2) были найдены обращением матрицы  $S^0$  для каждого атома в модели расплава.

### Электронная структура расплава Cs с параметризованным гамильтонианом

Плотности состояний для кластеров из 1000 атомов находились в прямом пространстве методом рекурсии. Метод рекурсии [6] развивался как эффективное приложение для решения уравнения на собственные значения для матриц гамильтониана, имеющих разреженную форму. В этом методе осуществляется переход к базису, в котором гамильтониан имеет трехдиагональную форму:

$$\vec{H} = \begin{bmatrix} a_0 & b_1 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ b_1 & a_1 & b_1 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & b_1 & a_2 & b_1 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_1 & a_3 & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & a_{n-1} & b_n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & b_n & a_n \end{bmatrix} \quad (4)$$

Это соответствует последовательному учету взаимодействия начального атома с все более и более удаленными атомами окружения. Метод рекурсии находит локальные проекции плотности электронных состояний

$$n(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{E - a_0 - \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \dots}}} \quad (5)$$

и другие локальные свойства веществ. Среди его преимуществ можно отметить прозрачность и простоту его использования. Кроме того, данный метод использует только матричное умножение, поэтому он может быть использован для систем, содержащих большое число атомов.

Методом рекурсии были вычислены плотности состояний для расплава Cs при различных температурах. Результаты для некоторых температур приведены на рис. 3.

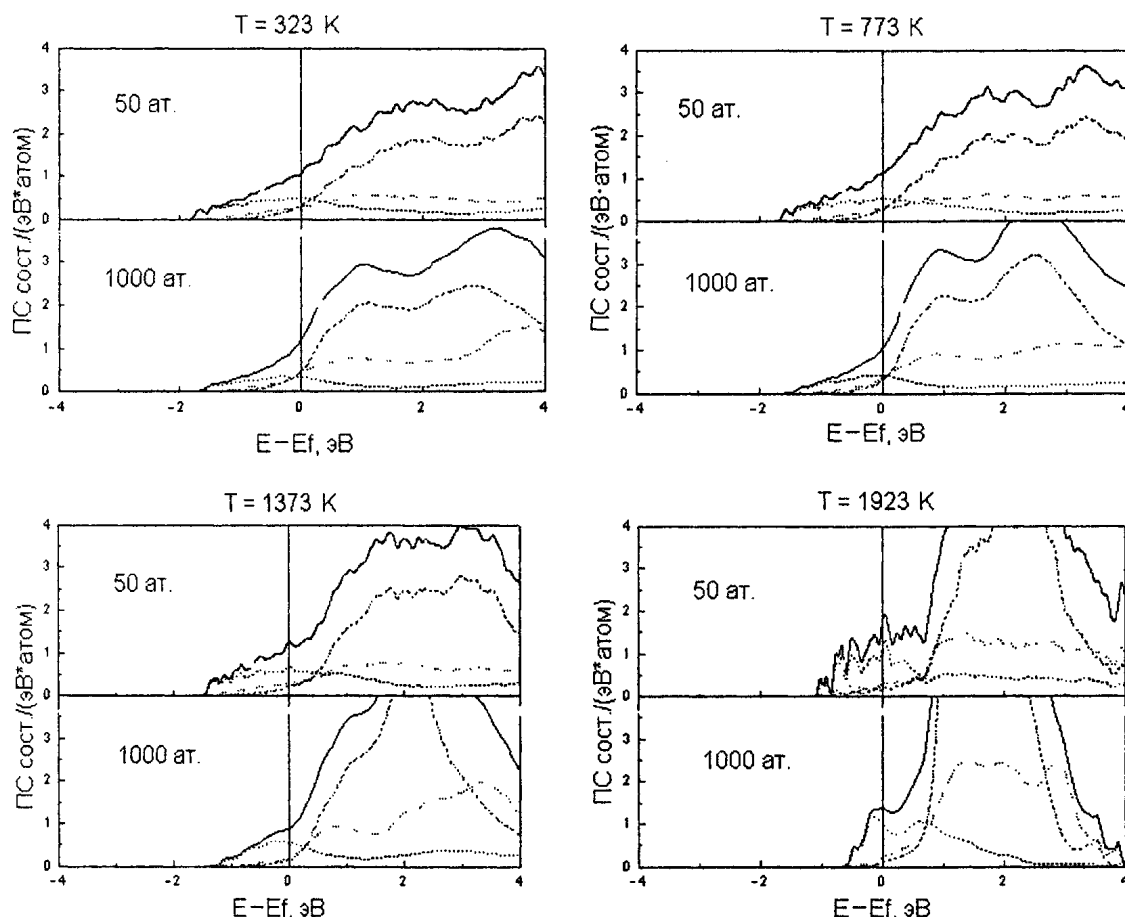


Рис. 3. Плотности электронных состояний расплава Cs, полученные с параметризованным гамильтонианом в методе рекурсии (1000 ат.) и в методе суперячейки (50 ат.) для температур 323, 773, 1373 и 1923 К. Сплошная линия – полная плотность состояний, пунктир – s-состояния, штриховая линия – p-состояния, штрих-пунктирная линия – d-состояния

Можно отметить хорошее согласование данных для параметризованного гамильтониана и самосогласованного гамильтониана (рис. 3). Точно передаются ширина зон и их форма. Сущест-

венное отличие есть только при очень высоких температурах (около 1923 К), где сильная разряженность структуры приводит к существенной ошибке при замене реального на МТ-потенциал.

### Заключение

В данной работе предложен новый метод расчета электронной структуры топологически неупорядоченных рыхлых систем, позволяющий эффективно находить электронную структуру для систем, содержащих около тысячи атомов. Он основан на параметризации зависимости потенциальных параметров ЛМТО-гамильтониана для систем со значительными флуктуациями локальной плотности. Показано, что можно эффективно параметризовать ЛМТО-гамильтониан для неупорядоченной системы. На примере расплава Cs проведено сравнение самосогласованных расчетов методом ЛМТО для суперячейки, содержащей 50 атомов Cs, с методом ЛМТО-рекурсии для кластера, состоящего из 1000 атомов. Сравнение плотности электронных состояний для суперячейки и кластера в 1000 атомов показало их хорошее согласие.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-02-96443).*

### Литература

1. Winter R., Hensel F., Bodensteiner T., Glaser W. The static structure factor of Cesium over the whole liquid range up to the critical point// Ber. Bunsenges. Phys. Chem. –1987. – B. 91. –S. 1327.
2. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. Use of the Voronoi polyhedra method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte-Carlo modeling // J. Non-cryst. Solids. –1990. –V. 250–252. – P. 40.
3. Skriver H. L. LMTO Method. – New-York: Springer-Verlag, 1984. – 281 p.
4. Воронцов А.Г., Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р. Изучение электронной структуры жидкого цезия в широком температурном диапазоне методом ЛМТО // Расплавы. –2002. – № 3. – С. 33–40.
5. Andersen O.K., Jepsen O., Glotzel D. Canonical description of the band structures of metals. – Tipografia Compositori Bologna, 1985. P. 59–176.
6. Haydock R. The recursive solution of the Shrodinger equation // Solid State Physics. –1980. – V.35. – P. 215–293.

*Поступила в редакцию 27 апреля 2003 года*