

Конденсация мягкой π -моды приводит к фазовому переходу Пайерлса. Как показано в работе [3], в результате такого перехода в электронном спектре кумулена появляется щель, и он переходит из проводящего состояния в состояние полупроводника или изолятора. Это явление открывает теоретическую возможность влиять на электронные свойства рассматриваемого материала посредством простого механического воздействия, что, в свою очередь, может быть использовано при создании новых нанотехнологических устройств.

С другой стороны, теоретико-групповое исследование [4] показывает, что в монокристаллических цепочках с произвольным законом взаимодействия кроме π -моды могут существовать еще две симметрично-обусловленные нелинейные нормальные моды Розенберга, которым соответствуют однопараметрические периодические динамические режимы. Если π -мода связана с удвоением примитивной ячейки цепочки в ее колебательном состоянии, то двум другим модам Розенберга отвечает утроение и учетверение такой ячейки.

В настоящей работе исследовалась возможность смягчения двух последних мод в цепочках кумулена и возникновение фазовых переходов, обусловленных их конденсацией. Оказывается, что большинство статических и динамических свойств углеродных цепочек, подвергнутых однородному растяжению, можно объяснить в рамках простой классической модели цепочек с парными потенциалами межчастичного взаимодействия, в частности, с потенциалом Леннарда-Джонса. Детальное изложение представленных в настоящей работе результатов приведено в работе [5].

Список публикаций:

- [1] Chechin G.M., Sizintsev D.A., Usoltsev O.A. // *Letters on materials*. 2016. vol. 6(2). 146.
 [2] Chechin G.M., Sizintsev D.A., Usoltsev O.A. // *Letters on materials*. 2016. vol. 6(4). 309.
 [3] Artyukhov V.I., Liu M., Yakobson V.I. // *Nano Letters*. 2014. vol. 14. 4224.
 [4] Chechin G.M., Ryabov D.S., Zhukov K.G. // *Physica D*. 2005. vol. 203. 121.
 [5] Chechin G.M., Sizintsev D.A., Usoltsev O.A. // *arXiv:1701.0454*. 2017.

Дифференцирование по компонентам волнового вектора в расчетах электронной структуры кристаллов

Филиппов Даниил Игоревич

Кемеровский государственный университет

Гордиенко Алексей Болеславович, д.ф.-м.н.

filippovdaniil@gmail.com

При решении ряда задач физики твердого тела, актуальной и в наше время остается задача расчета точных производных по компонентам волнового вектора \mathbf{k} [1]. И это несмотря на то, что данная проблема уже рассматривается достаточно долго, в частности, в работах [2,3]. Основная сложность таких расчетов заключается в том, что рассматриваемая зависимость обычно является неявной, т.к. дифференцируемая величина является результатом предшествующих вычислений для заданного значения волнового вектора.

Целью данной работы была разработка метода расчета аналитических производных $E_{n\vec{k}}^{k_\alpha, k_\beta}$ полной энергии, полученной в рамках теории функционала плотности с использованием базиса численных псевдоатомных орбиталей (ПАО) [4]. Вследствие того, что данный базис является неортогональным и неполным, выражение для производных, которое следует из теоремы Геллмана-Фейнмана, становится неприменимым. Для достижения поставленной цели были получены соответствующие расчетные формулы и получены значения эффективных масс электронов для ряда соединений по известному соотношению

$$m_{\alpha\beta}^* = \left(E_{n\vec{k}}^{k_\alpha, k_\beta} \right)^{-1}, \quad (1)$$

которые сравнивались с результатами работ других авторов и доступными экспериментальными значениями.

Кристаллическая волновая функция в базисе ПАО имеет следующий вид:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mu\alpha} C_{\mu\alpha}(\vec{k}) \Phi_{\mu\alpha}(\vec{k}, \vec{r}), \quad \Phi_{\mu\alpha}(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{a}} e^{i\vec{k}(\vec{a} + \vec{t}_\alpha)} \varphi_{\mu\alpha}(\vec{r} - \vec{a} - \vec{t}_\alpha). \quad (2)$$

Первые производные можно получить путем прямого дифференцирования основного уравнения зонной теории

$$\hat{H} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_{n\vec{k}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3)$$

и использования решения обобщенной задачи на собственные значения и вектора

$$\sum_i [H_{ijk} - E_{nk} S_{ijk}] C_{jn}(\vec{k}) = 0; \quad H_{ijk} = \langle \Phi_{i\vec{k}} | \hat{H} | \Phi_{j\vec{k}} \rangle, \quad S_{ijk} = \langle \Phi_{i\vec{k}} | \Phi_{j\vec{k}} \rangle; \quad (4)$$

$$E_{nk}^{k_\alpha} = \sum_{i,j} C_{in}^*(\vec{k}) [H_{ijk}^{k_\alpha} - E_{nk} S_{ijk}^{k_\alpha}] C_{jn}(\vec{k}). \quad (5)$$

Для того чтобы получить производные $E_{nk}^{k_\alpha, k_\beta}$, необходимо уже найти первые производные от коэффициентов разложения $C_{in}(\vec{k})$, что является следствием т.н. « $2n+1$ » теоремы. В итоге было получено следующее выражение для вторых аналитических производных от энергии по компонентам волнового вектора, где первые производные от коэффициентов входят неявно:

$$E_{nk}^{k_\alpha, k_\beta} = [\tilde{H}_{nm}^{\alpha, \beta} - E_{nk} \tilde{S}_{nm}^{\alpha, \beta}] - E_{nk}^{k_\alpha} \tilde{S}_{nn}^{\beta} - E_{nk}^{k_\beta} \tilde{S}_{nn}^{\alpha} + 2\Re \sum_{m \neq n} \frac{[\tilde{H}_{nm}^{\alpha} - E_{nk} \tilde{S}_{nm}^{\alpha}] [\tilde{H}_{nm}^{\beta} - E_{mk} \tilde{S}_{mn}^{\beta}]}{E_n - E_m}, \quad (6)$$

где введены обозначения

$$\tilde{H}_{nm}^{\alpha, \beta} = \sum_{i,j} C_{in}^*(\vec{k}) H_{ijk}^{k_\alpha, k_\beta} C_{jm}(\vec{k}), \quad \tilde{S}_{nm}^{\alpha, \beta} = \sum_{i,j} C_{in}^*(\vec{k}) S_{ijk}^{k_\alpha, k_\beta} C_{jm}(\vec{k}). \quad (7)$$

При выводе выражения (6) использовалась параметризация собственных векторов, предложенная в работе [5].

В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы Si и C, а также бинарные соединения CaO, CdO, GaAs и AlAs. В таблице 1 приведены полученные собственные значения аналитических и численных матриц вторых производных энергии для кристаллов Si и C в точке, соответствующей дну зоны проводимости, и \mathbf{k} -точке X(0,5; 0,0; 0,5) первой зоны Бриллюэна. Численные производные были получены прямым разностным методом, на основе аналитических градиентов, с шагом $h = 10^{-7}$.

Таблица 1. Собственные значения матрицы гессуана для кристаллов Si и C ($n = 5$).

	Расчет	Дно зоны проводимости			X (0,5; 0,0; 0,5)		
Si	Аналитический	1,00270649	5,18880124	5,18880128	-6,0233301534	0,6866800152	0,7790824347
	Численный	1,00270660	5,18880130	5,18880130	-6,0233301550	0,6866800150	0,7790824300
C	Аналитический	0,62659419	3,00806955	3,00806956	0,4866444361	0,6743983921	4,8364430956
	Численный	0,62659430	3,00806950	3,00806960	0,4866444350	0,6743988200	4,8364430950

Видно, что данные значения совпадают с очень большой точностью (до 7 знака после запятой), что указывает на корректность реализации метода.

На примере ионного кристалла оксида кадмия CdO со структурой поваренной соли, полученное значение эффективной массы электронов составило $m^* = 0,10$ для LDA приближения и $m^* = 0,23$ для GGA. Последнее достаточно хорошо согласуется с результатом $m^* = 0,35$ из работы [6], где проводился полноэлектронный расчет по методу присоединенных плоских волн, с использованием обменно-корреляционного потенциала ТВ-mBJ [7] (последний использовался и в настоящей работе).

Экспериментальное значение эффективной массы электронов для CdO составляет $m_{\text{exp}}^* = 0,20$ [6], что хорошо согласуется с полученным результатом для GGA приближения.

Таким образом, в настоящей работе для расчетов, использующих базис локализованных псевдоатомных функций, был разработан и реализован метод вычисления аналитических производных одноэлектронных энергий по компонентам волнового вектора до второго порядка включительно.

Список публикаций:

- [1] Laflamme Janssen J., Gillet Y., Ponc'e S. and Gonze X. // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. P. 205147.
- [2] Luttinger J. M., Kohn W. // *Phys. Rev.* 1955. V. 97. P. 869–883
- [3] Evan O. Kane // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1957. V. 1. P. 249–261
- [4] Jansen R. W., Sankey O. F. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. P. 6520–6531.
- [5] Pople J. A., Krishnan R., Schlegel H. B. and Binkley J. S. // *Int. J. Quantum Chem.* 1979. V. 16. P. 225–241
- [6] Dixit H., Saniz R., Cottenier S. and Partoens B. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. V. 24. P. 205503
- [7] Tran F., Blaha P. // *Phys. Rev. Lett.* 2009. V. 102. P. 226401.