

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

И.К. Гайнуллин

## 1 Теоретические сведения

На сегодняшний день теория функционала плотности (DFT – density functional theory) является наиболее мощным инструментарием для моделирования электронной структуры и связанных с ней физических свойств твердых тел. С помощью DFT-расчетов находится распределение электронной плотности квантовой системы в основном состоянии (с наименьшей энергией). Далее могут быть определены такие физические свойства твердых тел, как плотность электронных состояний, модуль всестороннего сжатия, постоянная кристаллической решетки, диэлектрическая проницаемость, электрическая проводимость и многие другие.

В данной работе рассматривается применение теории функционала плотности для моделирования кристалла кремния и определения некоторых его свойств. Теория излагается упрощенно, в объеме, необходимом для выполнения работы студентами младших курсов. Для более полного изучения теоретической части можно ознакомиться со списком литературы, приведенным в конце данного раздела.

### *1.1 Краткие сведения о теории функционала плотности*

При квантово-механическом рассмотрении твердых тел и молекул принято разделять атомную и электронные подсистемы. При этом часто применяется приближение Борна-Оппенгеймера, в котором движение атомной

подсистемы считается заданным (например, тепловые колебания атомов) и (практически) не зависящим от электронной подсистемы, т.к. масса атомов много больше массы электронов. В этом случае стационарное состояние электронной подсистемы, состоящей из  $N$  электронов, описывается стационарным уравнением Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = \left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N V_{e-I}(\mathbf{r}_i) + \sum_{i<j}^N V_{e-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + U_{external} \right] \Psi = E\Psi, \quad (1)$$

где первый член Гамильтониана представляет собой кинетическую энергию электронов, второй энергию притяжения электронов к атомам (ионным остовам), третий энергию отталкивания электронов, а четвертый произвольный внешний потенциал.

Аналитически вышеуказанная система решается только для очень простых систем. Сложность численного решения уравнения (1) обусловлена двумя факторами. Во-первых, волновая функция зависит от координат всех электронов. Если для записи волновой функции одного электрона в трехмерном пространстве требуется задать порядка  $10^9$  значений (по  $10^3$  на каждую координату), то для записи волновой функции системы из 10 электронов требуется задать  $10^{90}$  значений, что существенно превышает суммарные возможности существующих на сегодняшний день компьютерных ресурсов. Во-вторых, потенциал отталкивания электронов зависит от их положения (т.е. от волновой функции электронной подсистемы). Таким образом требуется искать самосогласованное решение уравнения (1). Существуют различные приближенные (итеративные) подходы к решению вышеуказанного уравнения (например, метод Хартри-Фока), но все они применимы к системам с малым количеством электронов (до нескольких штук). По этой причине, для практических расчетов часто используется так называемое одноэлектронное приближение, т.е. приближенный метод нахождения волновых функций и энергетических состояний квантовой системы со многими электронами. В основе одноэлектронного приближения

лежит предположение, что квантовую систему можно описать как систему отдельных электронов, движущихся в усреднённом потенциальном поле, которое учитывает взаимодействие как с ядрами атомов, так и с другими электронами.

В 1964 году Хоэнберг (P. Hohenberg) и Кон (W. Kohn) показали, что электронная плотность многоэлектронной системы  $n(\mathbf{r})$  в основном состоянии (т.е. с минимальной энергией) может быть найдена путем решения одноэлектронных уравнений Кона-Шэма для вспомогательной системы, в которой исключено электрон-электронное взаимодействие [1-3]:

$$\left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где эффективный одночастичный потенциал взаимодействия задается как:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = U_{external}(\mathbf{r}) + V_{e-I}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'^3 \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}(n(\mathbf{r})), \quad (3)$$

первый и второй члены данного уравнения описаны ранее, третий член отвечает за электрон-электронное отталкивание (так называемое слагаемое Хартри), а последний член – обменно-корреляционный потенциал, который отвечает за все многочастичные взаимодействия.

Для задания обменно-корреляционного потенциала (функционалов обменной и корреляционной энергии), используется ряд приближений, рассмотрение которых выходит за рамки данной задачи. После решения системы уравнений (2) электронная плотность находится как:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (4)$$

На текущий момент существует несколько десятков программных пакетов, реализующих расчеты с помощью теории функционала плотности. Их условно можно разделить на две группы, соответствующие решению "физических" и "химических" задач. При решении "физических" задач, т.е. моделировании свойств (относительно) больших кристаллических твердых тел, как правило моделируется состояние одной элементарной ячейки кристалла, а решение во всем объеме получается за счет задания периодических граничных условий. При этом искомая волновая функция раскладывается по базису плоских волн. При решении "химических" задач, т.е. моделировании свойств отдельных молекул, как-правило используется базис, соответствующий молекулярным орбиталям. В нашей задаче мы DFT-расчеты производятся с помощью бесплатно-распространяемого программного пакета SIESTA [4], который ориентирован на моделирование "физических" задач.

В Упражнении 3 требуется найти модуль всестороннего сжатия  $B$ . Обычно данная величина находится из уравнения состояния Бирча-Мурнагана (Birch–Murnaghan isothermal equation of state) [5-7]:

$$P(V) = \frac{3B}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (5)$$

где  $V_0$  и  $V$  – объем тела в несжатом и сжатом состоянии, а  $B' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}$ . Модуль

всестороннего сжатия  $B$  имеет размерность давления, а производная

$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0}$  является безразмерной величиной.

В заключении, следует отметить, что результаты DFT-расчетов сильно зависят от выбранного приближения для обменной и корреляционной энергии. Выбор того или иного приближения зависит от рассматриваемого вещества и моделируемых физических свойств. В данной задаче мы не занимаемся заданием обменной и корреляционной энергии, но должны обратить внимание на существенное расхождение найденного значения модуля всестороннего сжатия с табличными данными.

## ***1.2 Кристаллическая структура кремния и алмаза***

Атом углерода [8] имеет порядковый номер 8, т.е. включает в себя 8 электронов, находящихся на уровнях 1s, 2s, 2p. Атом кремния [9] имеет порядковый номер 14, т.е. включает в себя 14 электронов. 1s, 2s, 2p и 3s электронные оболочки заполнены полностью, а на 3p орбитали находится только 2 электрона из 6 возможных.

Кристаллическая решетка алмаза и кремния кубическая гранецентрированная (см. рис. 1). Постоянная решетки равняется 3.57 Å для алмаза и 5.43 Å для кремния.

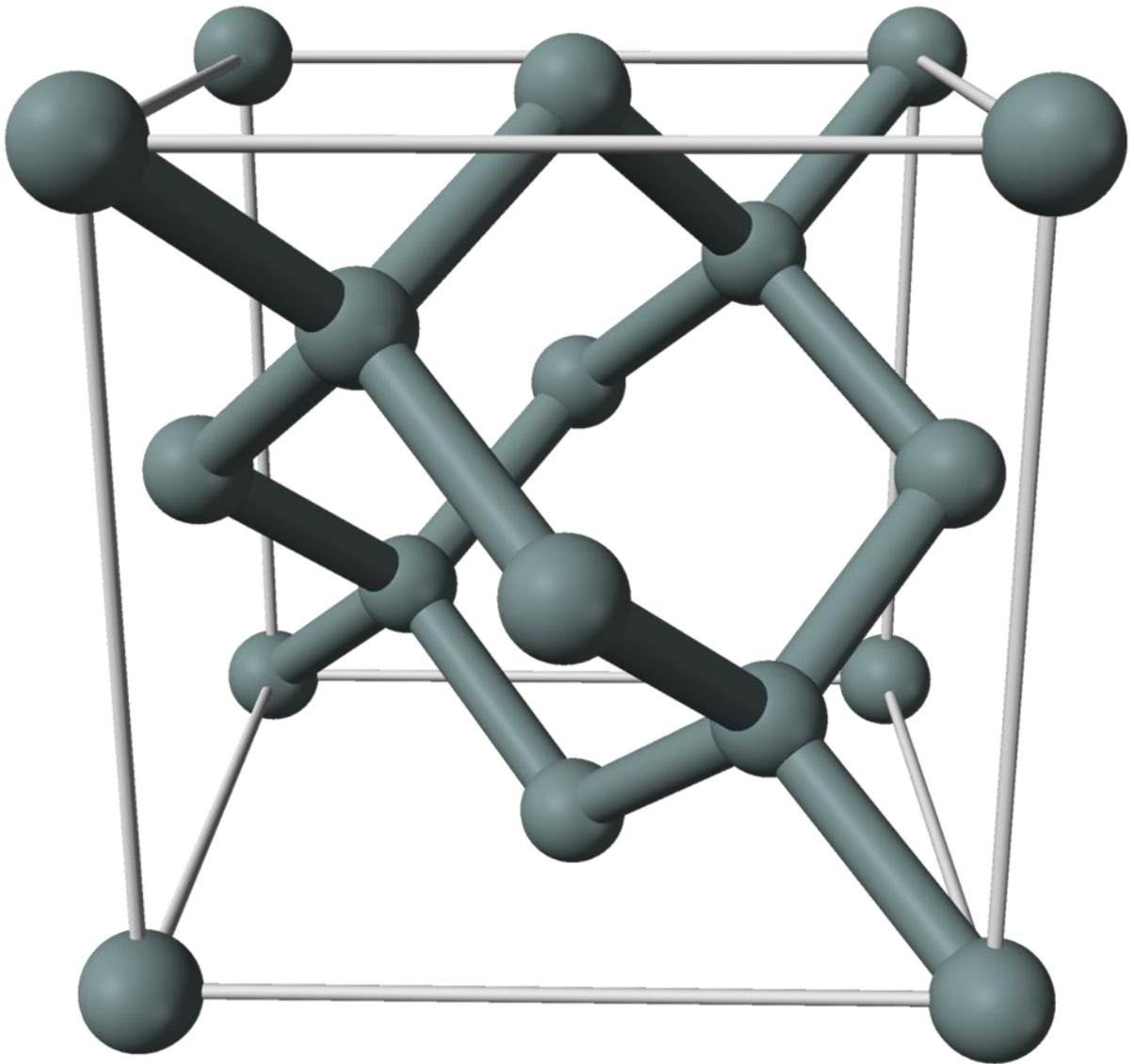


Рисунок 1 Кристаллическая структура кремния.

Распределение электронной плотности в кристалле кремния соответствует его кристаллической структуре. На рисунке 2 видны максимумы и минимумы, соответствующие позициям атомов кремния в кристалле. Примечательно, что в плоскости (110) присутствуют максимумы электронной плотности, локализованные между соседними атомами кремния, т.е. соответствующие ковалентной связи.

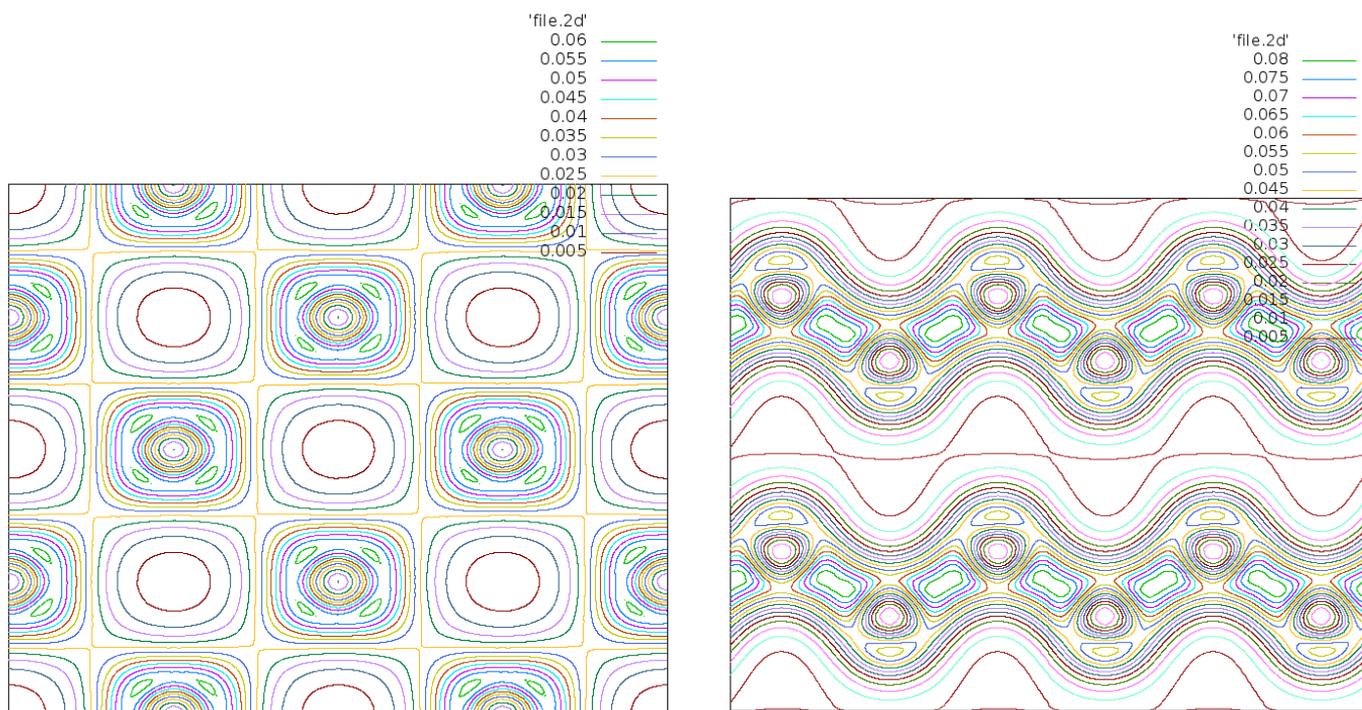


Рисунок 2. Изолинии электронной плотности в кристалле кремния для срезов вдоль плоскостей (100) – слева и (110) – справа.

Для наглядности, на рисунке 3 приведены базовые плоскости для простой кубической решетки.

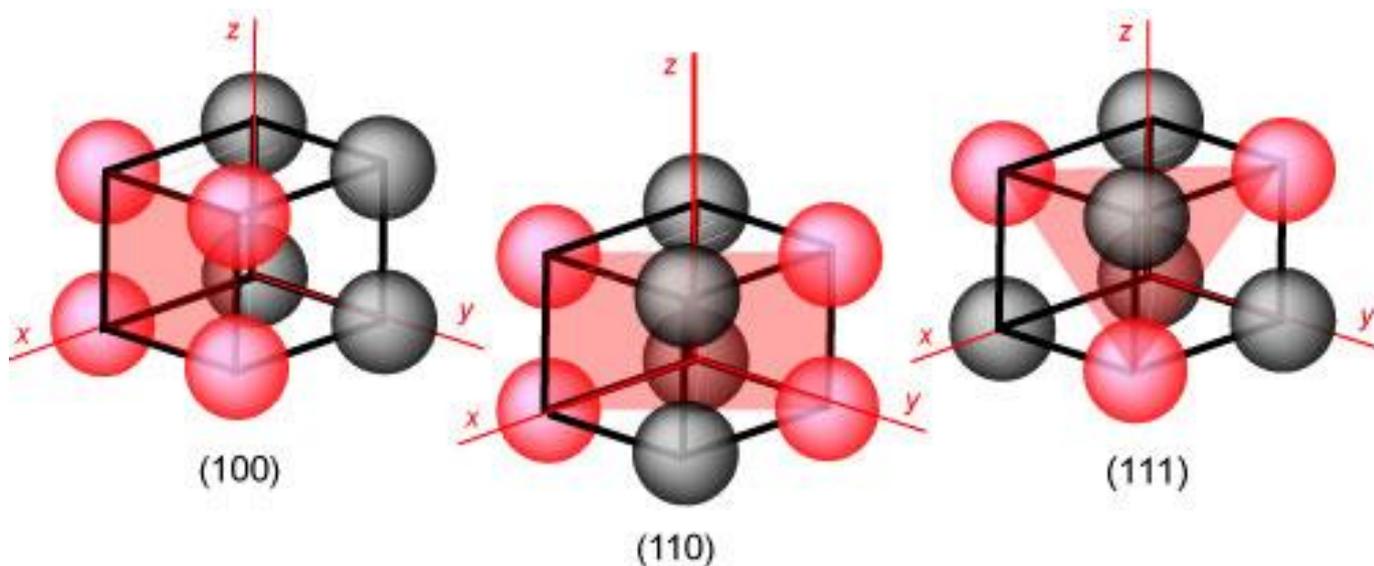


Рисунок 3. Иллюстрация плоскостей (100), (110) и (111) для простой кубической решетки.

Литература:

1. [https://en.wikipedia.org/wiki/Density\\_functional\\_theory](https://en.wikipedia.org/wiki/Density_functional_theory)
2. Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev. 136 (1964) B864.
3. Kohn W., Sham L. J. Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
4. <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>
5. [https://en.wikipedia.org/wiki/Birch%E2%80%93Murnaghan equation of state](https://en.wikipedia.org/wiki/Birch%E2%80%93Murnaghan_equation_of_state)
6. Birch, F. (1947). "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals". Physical Review. 71 (11): 809–824.
7. Murnaghan, F. D. (1944). "The Compressibility of Media under Extreme Pressures". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 30 (9): 244–247.
8. <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>
9. <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>

## 2 Упражнения

Подробные инструкции по работе с программным обеспечением приведены в следующем разделе.

### **Упражнение 1. Определение постоянной решетки для кристалла кремния.**

Построить (в рабочей тетради) график зависимости общей энергии системы от значения постоянной решетки (диапазон значений - 5-6 Å, шаг 0.05 Å, вблизи точки минимума – 0.01 Å).

Определить постоянную решетки с точностью до 0.01 Å.

### **Упражнение 2. Построение и анализ распределения электронной плотности.**

Выполнить расчет для значения постоянной решетки, полученного из предыдущего упражнения.

Построить распределение электронной плотности для плоскостей (100) и (110).

Указать местонахождение атомов кремния и ковалентные связи. Оценить длину связи между ближайшими атомами кремния.

### **Упражнение 3. Определение модуля всестороннего сжатия.**

Рассчитать зависимость общей энергии от постоянной решетки  $D$  для значений  $D = 5.30, 5.35, 5.40, 5.45, 5.50, 5.55, 5.60$  Å.

На основании полученных значений рассчитать модуль всестороннего сжатия (см. пункт 6 "Технических инструкций")

### **Упражнение 4. Определение постоянной решетки алмаза.**

Построить (в рабочей тетради) график зависимости общей энергии системы от значения постоянной решетки (диапазон значений - 3-4 Å, шаг 0.05 Å, вблизи точки минимума – 0.01 Å). Определить постоянную решетки с точностью до 0.01 Å.

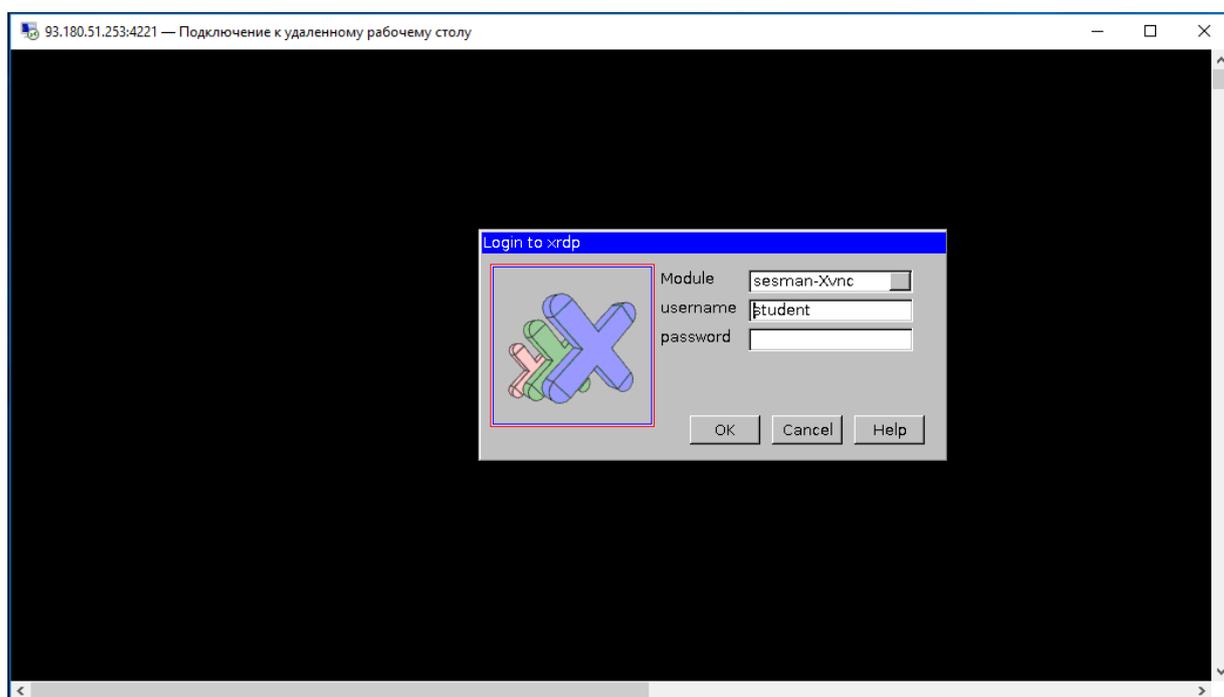
### 3 Технические инструкции по работе с программой

#### 1. Подключение к виртуальной машине:

1.1. Запустить программу подключения к удаленному рабочему столу (mstsc.exe).

1.2. Указать ип-адрес и порт подключения: **93.180.51.253:5678**

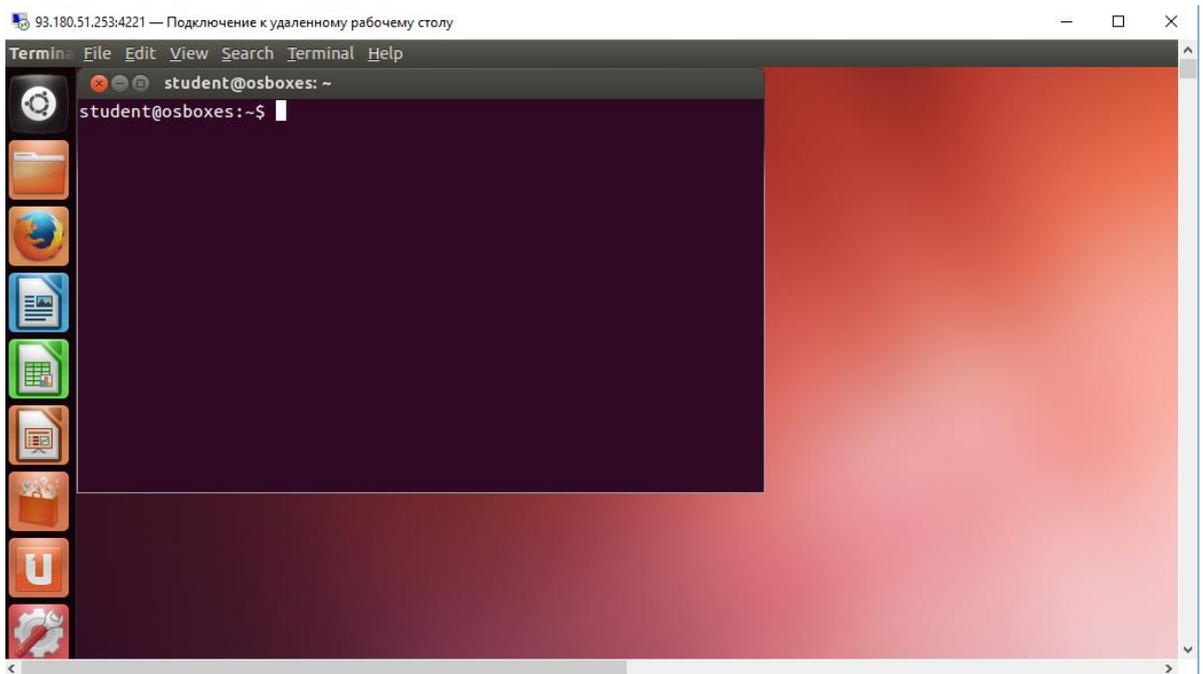
1.3. Указать логин и пароль (username/password): данные вводит преподаватель.



1.4. После нажатия кнопки ОК, Вы попадаете в графический интерфейс виртуальной машины на базе ОС Ubuntu 12.04. Все нижеописанные действия выполняются на виртуальной машине.

#### 2. Подготовка к работе с программой:

2.1. Открыть терминал командной строки с помощью сочетания клавиш **"Ctrl-Alt-T"** (одновременное нажатие).



2.2. В терминале выполнить последовательность команд

2.2.1. **cd ~/01\_DFT/**

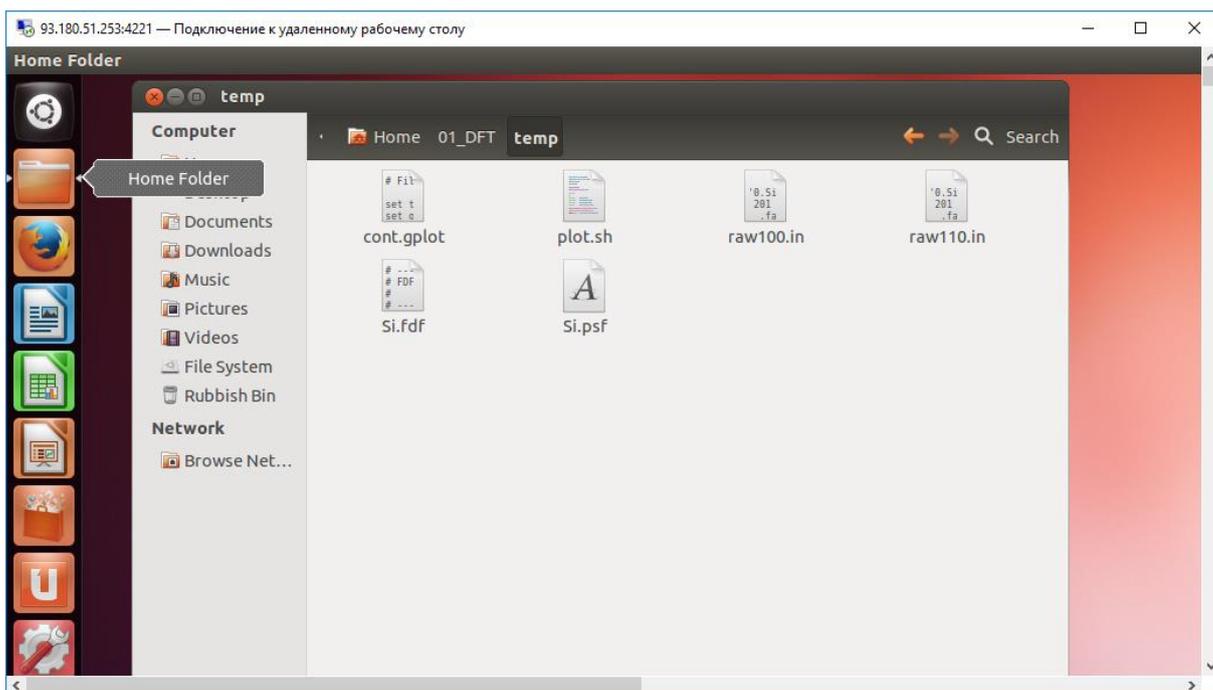
2.2.2. **rm -rf ./temp**

2.2.3. **cp -R ./src/ ./temp**

2.2.4. **cd ./temp/**

3. Просмотр и редактирование файлов:

3.1. Открыть Проводник (см. указатель "Home Folder" на рисунке).



3.2. Перейти в рабочий каталог "**Home/01\_DFT/temp/**".

3.3. Открыть нужный файл с помощью двойного щелчка левой кнопки мыши.

3.4. Для изменения постоянной решетки требуется редактировать значение поля "**LatticeConstant**", значение по умолчанию "5.43".

3.5. Если после изменения постоянной решетки при запуске программы возникает ошибка (например, в файле "**out.txt**" отсутствует значение полной энергии), то надо выполнить заново последовательность команд пункта "2. Подготовка к работе с программой". Как правило, ошибка возникает при увеличении постоянной решетки, если же производить перебор путем уменьшения постоянной решетки, то ошибка не проявляется.

4. Запуск программы и просмотр результатов:

4.1. Открыть окно терминала командной строки.

- 4.2. Перейти в рабочую директорию: `"cd ~/01_DFT/temp/"` (выполняется без кавычек).
- 4.3. Запустить расчет: `"/dft < Si.fdf > out.txt"` (для кремния) или `"/dft < C.fdf > out.txt"` (для алмаза). Обратите внимание на точку и слэш перед dft.
- 4.4. Результаты расчета смотрим в файле `"out.txt"`. Нам нужна полная энергия системы, ищем ее по ключевым словам: `"Final energy (eV):"` и `"Total"`. Значения энергии берем с точностью 3 знака после запятой.
5. Визуализация распределения электронной плотности:
  - 5.1. Открыть окно терминала командной строки.
  - 5.2. Перейти в рабочую директорию: `"cd ~/01_DFT/temp/"` (выполняется без кавычек).
  - 5.3. Выполнить скрипт визуализации: `"bash plot.sh"`.
  - 5.4. Результаты визуализации смотрим в файлах `"Si100.png"` и `"Si110.png"`.
6. Вычисление модуля всестороннего сжатия (модуля объемного сжатия, объемного модуля упругости, bulk modulus):
  - 6.1. С помощью редактора gedit создаем новый файл (создание нового файла – клик по пиктограмме "+").
    - 6.1.1. В новом файле пишем набор значений объем ячейки в  $\text{Å}^3$  и общей энергии в Ry ( $1 \text{ Ry} = 13.65 \text{ eV}$ ), разделенные точкой с запятой. В качестве объема ячейки пишем кубическое значение постоянной решетки, заданное во входных данных (файл `"Si.fdf"`).
    - 6.1.2. Пример заполнения: `"161.88; -15.7385"` (одна строка, пишем без кавычек).
    - 6.1.3. Сохраняем файл под именем `"ev.dat"` в рабочем каталоге `"Home/01_DFT/temp/"`.
    - 6.1.4. Обратите внимание, в файле `"ev.dat"` не должно быть пустых строк (в том числе и в конце файла).
  - 6.2. Запускаем программу расчета: `"/mfit"`.
    - 6.2.1. Программа запрашивает имя входного и выходного файлов, указываем `"ev.dat"` и `"mfit.txt"` соответственно.

6.3. Открываем файл "**mfit.txt**" с помощью редактора и ищем значение модуля всестороннего сжатия по ключевым словам "#Fit to Murnaghan equation of state" и "Bulk modulus" (из двух приведенных значений нам нужно второе – более точное).

6.4. Рассчитанное значение переводим из кБар в мПа (1 кБар = 0.1 гПа).

7. Завершение работы с программой:

7.1. Удалить временную директорию с помощью последовательности команд:

**7.1.1. cd ~/01\_DFT/**

**7.1.2. rm -rf ./temp**

7.2. Закрывать все окна терминалов и редактора.

7.3. Закрывать подключение к удаленному рабочему столу (виртуальной машине).