

## **НОВЫЙ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ ДЛЯ РАСЧЕТА СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ ПЕРВОПРИНЦИПНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

*А.Н. Соболев, И.В. Булдашев*

В работе предлагается новый нормосохраняющий псевдопотенциал для описания электронов основы атомов железа. Показано, что результаты, полученные с его помощью, находятся ближе к результатам полноразмерных методов, чем у аналогов.

Ключевые слова: псевдопотенциал, ОЦК-железо, первопринципное компьютерное моделирование, элементарная ячейка, собственная функция, алгоритм градиентного спуска.

### **Введение**

Компьютерное моделирование «из первых принципов» в последние десятилетия переходит из разряда диковинок в инструментарий практикующих материаловедов. Постоянно увеличивающиеся вычислительные мощности, отсутствие необходимости в постановке дорогостоящих экспериментов, а также точность результатов, получаемых с помощью *ab initio* методов, делают проведение подобного моделирования необходимым шагом при разработке новых материалов. С использованием *ab initio* методов исследовались системы в различном агрегатном состоянии [1–3], различной размерности [4,5], в широком диапазоне термодинамических условий [6]. Однако, столь широкое использование этих методов приводит к появлению вопроса об определении погрешностей, возникающих при их применении.

Методы моделирования «из первых принципов» основываются на решении уравнения Шредингера для системы частиц. Среди всех подобных методов выделяются методы, основанные на теории функционала электронной плотности [7], которая предлагает искать решение уравнения Шредингера в виде одночастичной волновой функции, зависящей от функционала локальной электронной плотности. Эта волновая функция может быть разложена как линейная комбинация функций, составляющих некоторый базис, и представлена как вектор, состоящий из коэффициентов такого разложения. В качестве базисного набора функций удобно использовать атомные орбитали (с центрами на отдельных атомах), либо набор плоских волн. Такое описание электронной волновой функции, однако, весьма неудобно, если она концентрируется близко к ядру атома (т.н. «электроны основы»), – в этом случае возникают большие градиенты электронной плотности, которые можно описать таким разложением волновой функции только в случае существенного увеличения размеров базиса. Для таких электронов обычно используется т.н. эффективный потенциал, или псевдопотенциал, который замещает в уравнении Шредингера обычно в нем присутствующее кулоновское отталкивание электронов основы.

Вследствие векторного представления волновой функции теория функционала электронной плотности оказалась удобной для алгоритмизации и описания в виде программного кода. К настоящему моменту создано большое количество программных пакетов и комплексов, реализующих ТФП, самыми известными среди которых являются Wien2k [8], VASP [9], SIESTA [10], Quantum Espresso [11] и др. Эти пакеты отличаются друг от друга используемым базисным набором и способом получения псевдопотенциала для электронов основы – в то время, как Wien2K решает уравнение Шредингера для всех электронов, VASP использует ультрамягкие псевдопотенциалы Вандербиля [12], а SIESTA – нормосохраняющие псевдопотенциалы Трулье и Мартинса [13].

Необходимым условием для анализа погрешностей является повторяемость результатов – различные программные реализации одного и того же формализма (основанного на ТФП) должны выдавать одинаковые предсказания при одинаковых условиях. Недавно К. Лежер с коллегами [14] разработали метод, позволяющий последовательно на основе большого набора тестовых расчетов, содержащего большинство кристаллов химических элементов в основном состоянии, определить дельта-фактор – число, описывающее разницу в предсказаниях различных методов. Данный метод был применен к большому числу различных программных пакетов, реализующих ТФП, но подавляющее большинство этих методов использовали в качестве базисного набора плоские волны. В данной работе нами будет определен дельта-фактор для программного пакета SIESTA, использующего в качестве базиса атомные орбитали, и будет предложен способ создать нормосохраняющий псевдопотенциал, минимизирующий дельта-фактор по сравнению с де-факто стандартными в теории твердого тела программными пакетами VASP и Wien2K.

## Методы

Программный пакет SIESTA реализует самосогласованный метод решения уравнения Шредингера, основанный на теории функционала электронной плотности. Используемый в методе базисный набор включает в себя линейную комбинацию атомных орбиталей, причем каждой атомной орбитали может соответствовать одна либо несколько базисных функций. Вычислительная сложность этого метода масштабируется линейно с ростом числа частиц, что позволяет моделировать с его помощью системы, состоящие из  $10^2$ – $10^3$  атомов. Вследствие этого, он может быть применен к большому количеству разнообразных систем, среди которых жидкие и твердые металлы, нанотрубки, металлические стекла и биомолекулы (см. обзор [15]).

Стандартные нормосохраняющие псевдопотенциалы Трулье и Мартинса, используемые в методе (радиально симметричная функция  $V_l(r)$ , в зависимости от углового момента  $l$ ), переводятся в полностью нелокальную форму, предложенную Клейнманом и Байлендером [16]:

$$\hat{V}_l^{PS} = V_{local}(r) + \hat{V}^{KB}.$$

Здесь  $\hat{V}^{KB}$  получаются из собственных функций полулокального псевдопотенциала с использованием схемы ортогонализации, предложенной Блохлем [17], а  $V_{local}$  может в принципе быть произвольной функцией. Единственное условие, налагаемое на нее, заключается в том, что она должна быть равна полноэлектронному потенциалу за радиусом обрезания псевдопотенциала  $r_{core}$ . Таким образом, псевдопотенциал оказывается зависимо только от электронной конфигурации атома и от радиуса обрезания, который выбирается отдельно для каждого значения  $l$ . Изменяя эти параметры, можно добиться совпадения равновесной атомной конфигурации для выбранного вещества с экспериментом либо полноволновыми расчетами, и такое совпадение будет критерием правильности выбора псевдопотенциала. Это было сделано для атома железа Изгуердо с коллегами [18], которые получили псевдопотенциал для следующей электронной конфигурации:  $4s^1 4p^0 3d^7 4f^0$ , причем радиусы обрезания для каждого значения  $l$  были взяты равными  $2\text{Å}$ . Такой выбор параметров позволил получить равновесный параметр решетки, равный  $2,91\text{Å}$  (экспериментальный параметр решетки равен  $2,86\text{Å}$ ; равновесный параметр, полученный из полноэлектронных расчетов, оказался равным  $2,82\text{Å}$ ).

## Результаты

Для проверки точности программного пакета SIESTA нами были рассчитаны равновесные параметры и упругие модули 50 элементов из таблицы Менделеева в своих основных состояниях, а затем произведено сравнение полученных данных с результатами полноэлектронных расчетов по методике, предложенной в [14]. Псевдопотенциалы для расчетов были взяты из базы данных [19]. Результаты сравнения показаны на рис. 1.

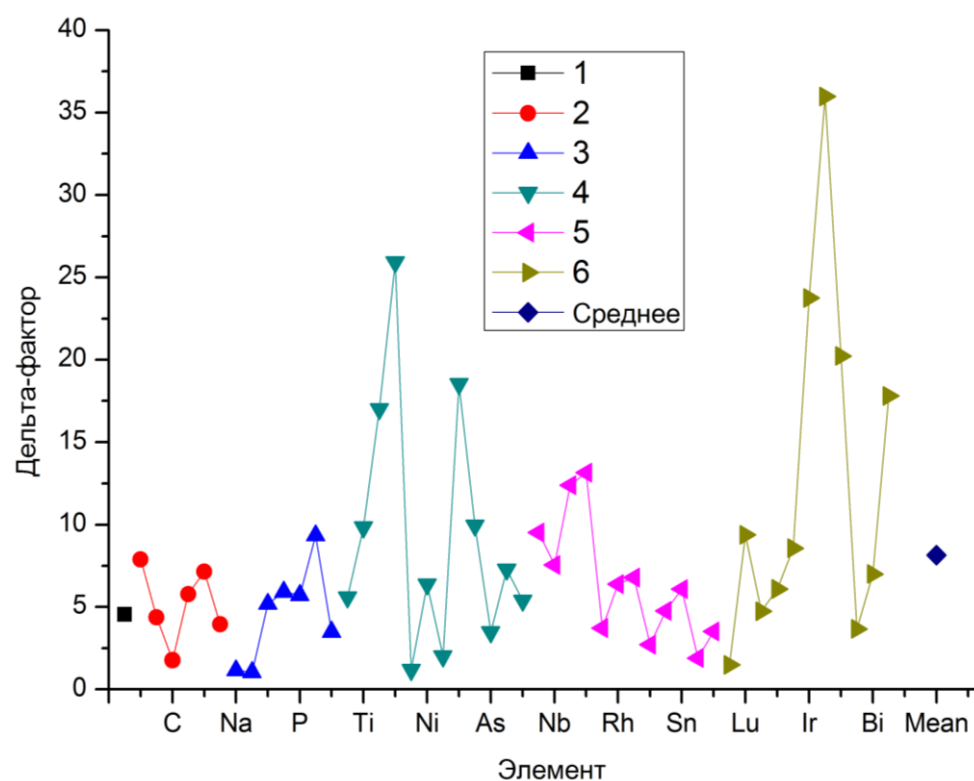


Рис. 1. Дельта-фактор для пакета SIESTA в сравнении с полноэлектронными расчетами, по методике из [14].

Разными цветами обозначены элементы различных периодов (см. легенду)

Из рисунка видно, что разница между результатами наших расчетов и полноэлектронными методами увеличивается с ростом номера периода. Кроме этого, дельта-фактор является наибольшим для переходных металлов (3d, 5d) и уменьшается по мере заполнения электронных оболочек. Наибольший дельта-фактор имеет расчет для платины, второй по величине – для железа.

Для уменьшения дельта-фактора нами была написана программа, реализующая для него алгоритм градиентного спуска. Она была протестирована на атоме железа, и нами был найден псевдопотенциал, уменьшающий дельта-фактор вдвое. Он рассчитан для валентной электронной конфигурации железа  $4s^2 4p^0 3d^6 4f^0$  (электронная конфигурация железа в основном состоянии имеет именно такой вид), причем радиусы обрезания для s, d и f-орбиталей ( $l = 0, 2, 3$  соответственно) равны  $2,0 \text{ \AA}$ , а радиус обрезания для p-орбитали ( $l = 1$ ) равен  $2,2 \text{ \AA}$ . При такой конфигурации псевдопотенциала равновесный параметр решетки оказывается равным  $2,86 \text{ \AA}$ , что практически совпадает с экспериментальным значением (см. рис. 2).

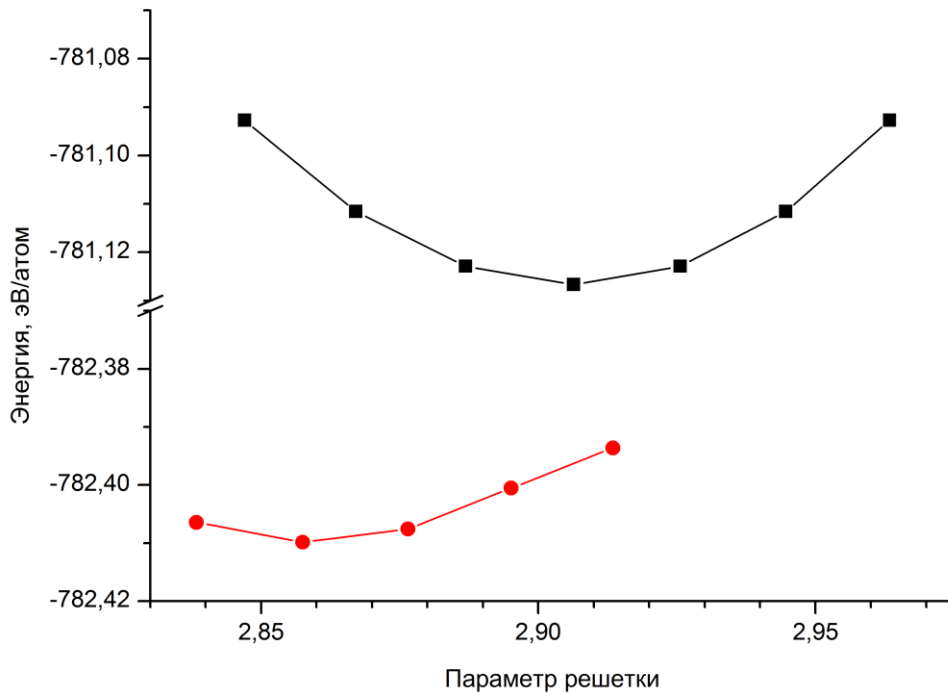


Рис. 2. Равновесный параметр решетки, построенный для разных псевдопотенциалов. Черные квадраты – потенциал, предложенный в [18], красные круги – эта работа

### Выводы

Таким образом, предложенный нами нормосохраняющий псевдопотенциал с высокой точностью воспроизводит равновесный параметр для ОЦК железа, полученный экспериментально. Кроме того, созданный нами набор программ позволяет быстро получить псевдопотенциалы для расчета свойств любых элементов с заданной степенью точности в сравнении с полноразмерными расчетами.

### Благодарности

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект РФФИ № 14-03-00618).*

### Библиографический список

1. Herper H., Hoffmann E., Entel P. Ab initio full-potential study of the structural and magnetic phase stability of iron // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60, № 6. Pp. 3839–3848.
2. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B*. APS, 1993. V. 47, № 1. P. 558.
3. Ganesh P., Widom M. Ab initio simulations of geometrical frustration in supercooled liquid Fe and Fe-based metallic glass // *Phys. Rev. B*. American Physical Society, 2008. V. 77, № 1. Pp. 1–10.
4. Weissmann M. etc. Theoretical study of iron-filled carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73, № 12. Pp. 1–8.
5. Christ K., Sadeghpour H. Energy dispersion in graphene and carbon nanotubes and molecular encapsulation in nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75, № 19. Pp. 1–7.

6. Alfè D., Kresse G., Gillan M. Structure and dynamics of liquid iron under Earth's core conditions // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, № 1. Pp. 132–142.
7. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. APS, 1964. V. 136, № 3B. P. B864.
8. Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences // Comput. Phys. Commun. 2002. V. 147, № 1–2. Pp. 71–76.
9. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54, № 16. Pp. 11169–11186.
10. Soler J.M.J.M. etc. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys. Condens. Matter. IOP Publishing, 2002. V. 14, № 11. Pp. 2745–2779.
11. Giannozzi P. etc. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21, № 39. P. 395502.
12. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // Phys. Rev. B. 1990. V. 41, № 11. Pp. 7892–7895.
13. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // Phys. Rev. B. 1991. V. 43, № 3. Pp. 1993–2006.
14. Lejaeghere K. и др. Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2014. V. 39, № 1. Pp. 1–24.
15. Ordejon P. Linear Scaling ab initio Calculations in Nanoscale Materials with SIESTA // Computer Simulation of Materials at Atomic Level / под ред. Deák P., Frauenheim T., Pederson M.R. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. V. 335. Pp. 335–356.
16. Bylander D., Kleinman L., Lee S. Self-consistent calculations of the energy bands and bonding properties of B12C3 // Phys. Rev. B. 1990. V. 42, № 2. Pp. 1394–1403.
17. Blöchl P.E. Generalized separable potentials for electronic-structure calculations // Phys. Rev. B. 1990. V. 41, № 8. Pp. 5414–5416.
18. Izquierdo J. etc Systematic ab initio study of the electronic and magnetic properties of different pure and mixed iron systems // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, № 20. Pp. 13639–13646.
19. SIESTA pseudopotential database [Электронный ресурс]. – URL: <http://departments.icmab.es/leem/siesta/Databases/Pseudopotentials/periodictable-intro.html>.

[К содержанию](#)