

OBLICZENIA AB INITIO METODĄ FP-LAPW W INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

ENERGIA WIĄZANIA I RÓWNANIE STANU W KRYSZTALE BaTiO_3

ANDRZEJ KOLEŻYŃSKI

FULL POTENTIAL LAPW AB INITIO CALCULATIONS IN MATERIALS SCIENCE BINDING ENERGY AND EQUATION OF STATE IN BaTiO_3 CRYSTAL

Abstract

In this paper, the overview and practical aspects of ab initio calculations using WIEN97 FP-LAPW package are presented. A step by step process of parameters setting and refinement is described in details. The results of the calculations for cubic barium titanate crystal structure, for three different exchange-correlation potentials (CA-LDA, PW-GGA and PBE-GGA) are presented. The obtained binding energy and equilibrium cell parameters from Murnaghan equation of state are compared to experimental and literature data (ab initio calculations results by means of other - DFT and HF methods). The obtained results show good agreement with both experimental and ab initio data.

1. WSTĘP

We współczesnej inżynierii materiałowej, własności materiałów występujących w postaci ciała stałego mają bardzo duże znaczenie technologiczne. W zależności od zastosowań, własności te opisuje się w szerokim zakresie rozmiarów geometrycznych. W przypadku własności opisywanych w zakresie od mikrometrów do metrów, w ich opisie i objaśnianiu dominuje mechanika klasyczna i modele ciągłe, podczas gdy dla własności definiowanych w skali atomowej, determinowanych poprzez strukturę elektronową, właściwym językiem opisu i analizy jest język mechaniki kwantowej.

Zrozumienie procesów zachodzących w skali atomowej jest kluczowe dla świadomego projektowania nowoczesnych tzw. inteligentnych materiałów funk-

cjonalnych. Jedną z możliwości analizy własności ciał stałych w skali atomowej są symulacje komputerowe oparte na licznej grupie metod uważanych już dzisiaj za klasyczne, a wywodzących się z mechaniki kwantowej (np. metody ab initio, czy metody półempiryczne). Metody półempiryczne oparte są na modelach, opisujących oddziaływania pomiędzy atomami w postaci funkcji sparametryzowanych, w których parametry dobierane są w sposób pozwalający na dokładne odtworzenie takich wielkości eksperymentalnych jak stałe sieciowe, energia wiązania, kształt krzywej energii w pobliżu położenia równowagowego, stałe sprężyste itp. Metody te są bardzo użyteczne i często stosowane w opisie materiałów, dla których dysponuje się już pewną wiedzą odnośnie ich struktury i właściwości, przekładającą się na możliwość określania optymalnych parametrów modelu. W przypadku nowego

A. Koleżyński, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

materiału, albo materiału o właściwościach, których natura nie została jeszcze poznana, niezbędnym staje się zastosowanie metod *ab initio*. Ich fundamentalną zaletą jest brak konieczności znajomości danych eksperymentalnych w celu obliczenia własności charakteryzowanego materiału. Podstawowa wada metod *ab initio*, w porównaniu z metodami półempirycznymi, to znacznie większe wymagania dotyczące mocy obliczeniowych komputerów i stąd możliwość prowadzenia obliczeń wyłącznie dla mniejszych jednostek (komórek elementarnych lub klastrów). Z drugiej strony moc obliczeniowa współczesnych komputerów rośnie bardzo szybko i już dzisiaj możliwe jest przeprowadzenie obliczeń *ab initio* dla komórek elementarnych zawierających ok. 100 atomów za pomocą najszybszych dostępnych komputerów PC. Pozwala to coraz szerszej grupie badaczy, na prowadzenie własnych obliczeń i analiz własności najróżniejszych materiałów, będących przedmiotem zainteresowania nauk materiałowych.

Istnieją dwa zasadnicze podejścia w obliczeniach *ab initio*: HF (Hartree, 1928, Fock, 1930) i DFT (Density Functional Theory; doskonałe wprowadzenie w zagadnienia teorii funkcjonału gęstości można znaleźć w książkach: Parr i Yang, 1989 oraz Dreizler i Gross, 1990), różniące się sposobem, w jaki uwzględnione są efekty wymiany i korelacji elektronów. Tradycyjnym i historycznie wcześniejszym jest podejście Hartree-Focka, oparte na opisie układu przy pomocy funkcji falowych (z wyznacznikiem Slatera), w którym efekt wymiany jest opisany i uwzględniony dokładnie, ale efekty korelacji są z definicji ignorowane. Oczywiście można je uwzględnić stosując bardziej wyrafinowane warianty tej metody (np. CI – Configuration Interaction), ale wiąże się to z dramatycznym wzrostem wymagań sprzętowych: ze wzrostem liczby cząstek N , czas obliczeń rośnie nawet jak N^7 , co pozwala na prowadzenie takich obliczeń tylko dla małych układów.

Alternatywnym podejściem jest DFT, gdzie zamiast funkcji falowej, do opisu układu wykorzystuje się gęstość elektronową, a efekty wymiany i korelacji są uwzględnione w obliczeniach z definicji, jednakże obydwa w sposób przybliżony (dokładne wyrażenie na funkcjonał wymiany i korelacji nie jest znane). Metoda ta jest obecnie często stosowana do obliczeń struktury elektronowej dla złożonych układów, np. dużych cząsteczek i ciał stałych.

W przypadku tych ostatnich, obliczenia wykonuje się dla pojedynczej komórki elementarnej, wykorzystując teorię grup, celem uproszczenia obliczeń, a periodyczne warunki brzegowe pozwalają na opis całego kryształu na podstawie własności pojedynczej komórki elementarnej.

Teoria funkcjonału gęstości jest uniwersalnym podejściem do kwantowego problemu wielu ciał, gdzie układ oddziałujących elektronów zastąpiony jest w sposób jednoznaczny przez efektywny układ elektronów nieoddziałujących, o identycznej gęstości całkowitej. Twierdzenie Hohenberga-Kohna (Hohenberg i Kohn, 1964) mówi, że energia całkowita niezdegenerowanego stanu podstawowego układu jest funkcjonałem całkowitej gęstości elektronowej. Nieoddziałujące elektrony w tak zdefiniowanym układzie poruszają się w polu efektywnego, lokalnego potencjału jednocząstkowego. Efektywny potencjał jednocząstkowy, $V_{eff}(\vec{r})$, zależy od całkowitej gęstości $\rho(\vec{r})$ i generalnie uwzględnia wszystkie oddziaływania międzycząstkowe. Potencjał $V_{eff}(\vec{r})$ składa się z klasycznego członu całkowitego oddziaływania elektrostatycznego i reszty, nazwanej potencjałem wymiany-korelacji V_{xc} , zależnej od całkowitej gęstości elektronowej układu. Dokładne wyrażenie na potencjał wymiany korelacji nie jest znane i zwykle stosuje się postacie przybliżone.

Odwołując się do zasady wariacyjnej, dla danego układu kwantowego można zdefiniować zbiór jednocząstkowych równań Kohna-Shama (Kohn i Sham, 1965) postaci:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[\rho(\vec{r})] \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \cdot \phi_i(\vec{r}) \quad (1)$$

gdzie

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^{obs} [\phi_i(\vec{r})]^2 \quad (2)$$

jest całkowitą gęstością elektronową układu otrzymaną w wyniku sumowania jednoelektronowych przyczynków po wszystkich stanach obsadzonych, zgodnie z zasadą *aufbau*. Układ równań Kohna-Shama (KS) musi być rozwiązany w sposób samouzgodniony. W praktycznych obliczeniach stosuje się najczęściej przybliżenia gęstości lokalnej LDA (Local Density Approximation) lub LSDA (Local Spin Density Approximation) w wersji uwzględniającej spiny elektronów. Oba przybliżenia zapewniają zwykle wystarczającą dokładność. W przypadku konieczności dokładniejszego odtworzenia lokalnej zmienności gęstości elektronowej, stosuje się przybliżenie GGA (Generalized Gradient Approximation) zawierające gradienty gęstości (Perdew i Wang, 1992 oraz Perdew i in. 1996).

Istnieje wiele programów komputerowych wykorzystujących metody DFT i generalnie bazujących na jednej z postaci przybliżenia liniowej kombinacji orbitali atomowych LCAO (Linear Combination of At-

mic Orbitals). Jako funkcje bazy stosuje się najczęściej funkcje Gaussa (Wang i Callaway, 1974) albo Slatera (Baerends 1973), stowarzyszone fale płaskie APW (Augmented Plane Waves, Slater 1937), orbitele muffin tin w dwóch wariantach różniących się postacią funkcji bazowych: w postaci analitycznej – LMTO (Linear Combination of Muffin Tin Orbitals – Skriver, 1984) i numerycznej – ASW (Augmented Spherical Wave – Moruzzi, 1978).

Poszczególne programy różni dodatkowo sposób opisu potencjału elektrostatycznego. W metodach MTA (Muffin Tin Approximation) i ASA (Atomic Sphere Approximation – Andersen, 1983), każdy atom otacza sfera, wewnątrz której potencjał elektrostatyczny jest w przybliżeniu sferyczno-symetryczny. Takie przybliżenie dobrze opisuje układy gęsto upakowane, np. metale o strukturze fcc, czy kryształy jonowo-kowalencyjne o strukturze perowskitów, ale zawodzi w przypadkach struktur warstwowych, czy układów otwartych. Jeżeli nie przyjmuje się żadnych założeń dotyczących kształtu potencjału krystalicznego, to metody takie nazywa się metodami całkowitego potencjału (Full Potential Methods), a gdy takie założenia są poczynione i potencjał opisany jest przy pomocy funkcji analitycznej, to takie metody nazywane są metodami pseudopotencjału (Phillips, 1958; Cohen i Heine, 1970; Payne i in., 1992). W metodach pseudopotencjału, część funkcji falowych wewnątrz rdzenia zastępuje się odpowiednio dobraną płaską pseudofunkcją, nie posiadającą występujących w rzeczywistości węzłów. W ten sposób otrzymuje się przybliżenie, które pozwala analizować zachowanie elektronów walencyjnych - istotnych z punktu widzenia wiązania chemicznego. Zaletą takiego podejścia jest zmniejszenie, w stosunku do metod całkowitego potencjału, wymagań odnośnie mocy obliczeniowej komputerów.

Konsekwencją omówionych powyżej różnic, występujących w dostępnych programach do obliczeń *ab initio*, są ich zalety i wady oraz zmienna efektywność w obliczeniach różnych wielkości fizycznych. Przykładowo, do analizy wielkości zależnych silnie od rozkładu gęstości elektronowej w pobliżu rdzeni atomowych (np. EFG – Electric Field Gradient) metody pseudopotencjału są całkowicie nieprzydatne, ze względu na niefizyczną formę funkcji falowych w pobliżu rdzeni atomowych. Z drugiej strony w badaniach zjawisk, których towarzyszy zmiana kształtu i symetrii komórki elementarnej, do efektywnej optymalizacji struktury często konieczna jest precyzyjna znajomość odpowiedniego tensora naprężeń. Takie tensory są w chwili obecnej dostępne tylko dla metod pseudopotencjału.

Oznacza to, że wybór programu zależy w znacznym stopniu od potrzeb i rodzaju planowanych obliczeń (np. struktura pasmowa, gęstość stanów, rozkład

gęstości elektronowej, siły działające na atomy w komórce elementarnej, tensor naprężeń, stałe siłowe, rentgenowskie widma emisyjne i absorpcyjne itp.), wpływając istotnie zarówno na dokładność jak i na efektywność obliczeń. Na stronie: <http://psi-k.dl.ac.uk/data/codes.html> można znaleźć wykaz najszerszej stosowanych, aktualnie dostępnych programów do obliczeń struktury elektronowej ciał stałych i powierzchni swobodnych.

W prezentowanej pracy, przedstawiona została analiza własności użytkowych i efektywności jednego z takich programów – programu WIEN97 (Blaha i in., 1999), na przykładzie obliczeń energii wiązania oraz kształtu krzywej energii potencjalnej dla kryształu tytanianu baru o strukturze perowskitu.

2. WIEN97 – krótki opis programu

Pakiet WIEN97 jest profesjonalnym narzędziem do obliczeń *ab initio* w ciele stałym. Jest to zestaw programów wykorzystujących, w ramach teorii funkcjonału gęstości, przybliżenie zlinearyzowanych fal płaskich z pełnym potencjałem krystalicznym FP-LAPW – Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (Slater, 1937; Loucks, 1967; Andersen, 1973; Hamman, 1979; Wimmer i in., 1981; Singh, 1994). Metoda ta uważana jest obecnie za jedną z najbardziej dokładnych metod stosowanych do obliczeń struktury elektronowej ciał stałych. Program WIEN97 umożliwia obliczanie rozkładu gęstości elektronowej, całkowitej gęstości stanów, cząstkowych gęstości stanów związanych z typem orbitali i ich symetrią, struktury pasmowej wraz z charakterem pasma, obliczanie rentgenowskich czynników struktury z gęstości ładunku, rentgenowskich widm emisyjnych i absorpcyjnych, symulację dynamiki molekularnej (szukanie minimum energii, poprzez przemieszczanie atomów zgodnie z działającymi na nie siłami), obliczanie własności optycznych (zespolonego tensora dielektrycznego, współczynników absorpcji).

Pakiet WIEN97 składa się z następujących programów:

- NN – oblicza odległości między atomami (nearest neighbour distances),
- LSTART – oblicza gęstości atomowe za pomocą relatywistycznej metody LSDA opracowanej przez Desclaux, dodatkowo generuje potencjały atomowe, obcinane na granicy komórki,
- SYMMETRY – generuje operacje symetrii, dla danej grupy punktowej,
- KGEN – generuje listę wektorów falowych k w nieredukowalnej strefie Brillouina,
- DSTART – oblicza początkowy rozkład gęstości elektronowej w kryształach, w postaci superpozycji gęstości atomowych obliczonych wcześniej przez

- moduł LSTART,
- LAPW0 – generuje potencjał krystaliczny z gęstości elektronowej,
- LAPW1 – oblicza pasma walencyjne (wartości i wektory własne),
- LAPWSO – analogicznie jak LAPW1, ale z uwzględnieniem sprzężenia spinowo-orbitalnego,
- LAPW2 – oblicza gęstość elektronową elektronów walencyjnych,
- LCORE – oblicza gęstości dla stanów rdzenia,
- MIXER – „miesza” gęstości początkową i końcową w cyklu SCF, generując gęstość dla następnego cyklu,
- TETRA – oblicza całkowitą i cząstkowe gęstości stanów,
- SPAGHETTI – generuje wykresy struktury pasmowej,
- LAPW3 – oblicza rentgenowskie czynniki struktury, na podstawie gęstości elektronowej,
- LAPW5 – generuje mapy gęstości lub potencjału na dowolnie wybranej płaszczyźnie,
- XSPEC – oblicza rentgenowskie widma absorpcyjne i emisyjne,
- OPTIMIZE – generuje serie nowych struktur, odpowiadających zmianie objętości lub ilorazu c/a w komórce, co pozwala na obliczenie modułu sprężystości,
- MINI – umożliwia optymalizację geometrii układu, poprzez minimalizację energii podczas przemieszczania atomów zgodnie z działającymi na nie siłami,
- OPTIC – umożliwia analizę własności optycznych układu.

Dodatkowo pakiet zawiera szereg programów narzędziowych, ułatwiających modyfikację parametrów, analizę i drukowanie wyników.

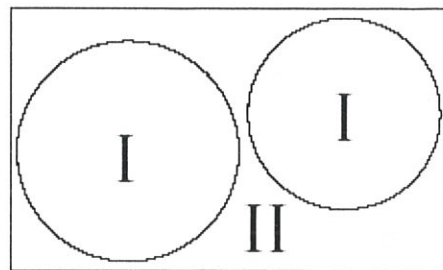
Szczegółowy opis każdego z wymienionych modułów, można znaleźć w dokumentacji dołączonej do programu (informacja w internecie na stronie <http://www.wien2k.at>).

Punktem wyjścia w obliczeniach metodą FP-LAPW jest umowny podział przestrzeni komórki elementarnej kryształu na dwa obszary z różnymi zbiorami funkcji bazowych (rysunek 1):

I – obszar nie nakładających się sfer (centrowanych w położeniach atomów w komórce), w którym stosuje się liniową kombinację radialnych funkcji falowych, pomnożonych przez harmoniki sferyczne

$$\phi_{k_n}(r) = \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (3)$$

gdzie $u_l(r, E_l)$ jest rozwiązaniem radialnego równania Schrödingera dla energii E_l i sferycznej części potencjału wewnątrz sfery, a $\dot{u}_l(r, E_l)$ jest pochodną



Rysunek 1. Umowny podział przestrzeni komórki elementarnej kryształu.

funkcji $u_l(r, E_l)$, obliczoną dla tej samej energii E_l , II – obszar, obejmujący przestrzeń pomiędzy sferami, w którym stosuje się kombinację liniową funkcji

$$\phi_{k_n}(r) = \frac{1}{\sqrt{\omega}} e^{ik_n \cdot r} \quad (4)$$

gdzie $k_n = k + K_n$; K_n – wektory sieci odwrotnej, a k – wektory falowe wewnątrz pierwszej strefy Brillouina.

Współczynniki A_{lm} i B_{lm} są funkcjami wektorów falowych k_n , o wartościach tak dobranych, aby spełniony był warunek dopasowania wartości i nachylenia funkcji falowych $\phi_{k_n}(r)$ na brzegu obszarów I i II (równania 3 i 4).

Rozwiązania równań Kohna-Shama przyjmują postać kombinacji liniowych zdefiniowanych powyżej funkcji bazowych $\phi_{k_n}(r)$:

$$\psi_k = \sum_n c_n \phi_{k_n} \quad (5)$$

gdzie współczynniki c_n obliczane są przy pomocy zasady wariacyjnej Rayleigha-Ritza.

Zbieżność funkcji bazowych kontrolowana jest poprzez odpowiedni dobór trzech najważniejszych parametrów:

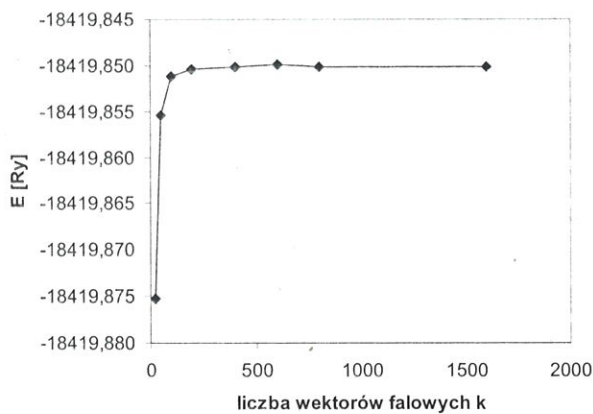
- $R_{mt}K_{max}$, gdzie R_{mt} jest promieniem najmniejszej sfery w komórce, a K_{max} długością największego wektora sieci odwrotnej w rozwinięciu funkcji $\phi_{k_n}(r)$,
- G_{max} , definiującego największy wektor rozwinięcia gęstości w szereg Fouriera,
- całkowitej liczby wektorów falowych k w pierwszej strefie Brillouina (k-mesh).

3. Dobór optymalnych parametrów: $R_{mt}K_{max}$ i liczby wektorów falowych k (k-mesh)

Wraz ze wzrostem liczby funkcji bazowych rośnie precyzja obliczeń, kosztem wydłużenia czasu niezbędnego do ich wykonania. Przed przystąpieniem do obliczeń i interpretacji otrzymanych wyników, należy

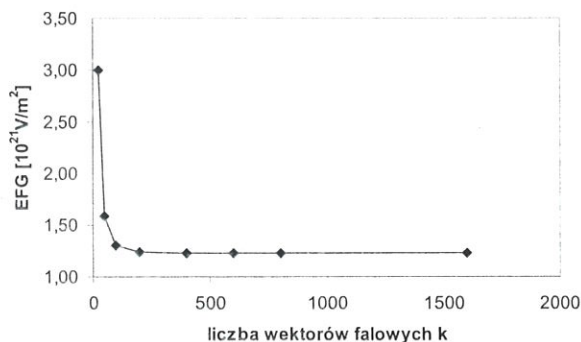
więc koniecznie zoptymalizować parametry $R_{mt}K_{max}$ i k -mesh. Większa od wymaganej precyzja jest marnowaniem zasobów komputerowych i czasu, a mniejsza prowadzi często do wyników nonsensownych (niefizycznych).

Optymalizacji parametrów dokonuje się w dwóch etapach. W pierwszym etapie należy ustalić wartość parametru $R_{mt}K_{max}$ na stosunkowo niskim, ale dosyć bezpiecznym poziomie, np. 6.0–7.0 i przeprowadzić szereg obliczeń energii całkowitej i wybranej dodatkowej wielkości, wrażliwej na zmiany parametrów. Może to być np. główny składnik tensora gradientu pola elektrycznego EFG (Electric Field Gradient) w funkcji liczby wektorów falowych k w pierwszej strefie Brillouina, podwajanej w kolejnych obliczeniach. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki takich obliczeń dla wysokotemperaturowej fazy paraelektrycznej $BaTiO_3$ o strukturze regularnej.



Rysunek 2. Zależność energii całkowitej od liczby wektorów falowych k w pierwszej strefie Brillouina dla struktury kubicznej $BaTiO_3$ ($R_{mt}K_{max} = 7$).

Figure 2. Total energy vs the number of wave vectors k in first Brillouin zone for cubic $BaTiO_3$ ($R_{mt}K_{max} = 7$ used).



Rysunek 3. Zależność wielkości składowej głównej tensora EFG od liczby wektorów falowych k w pierwszej strefie Brillouina dla struktury kubicznej $BaTiO_3$ ($R_{mt}K_{max} = 7$).

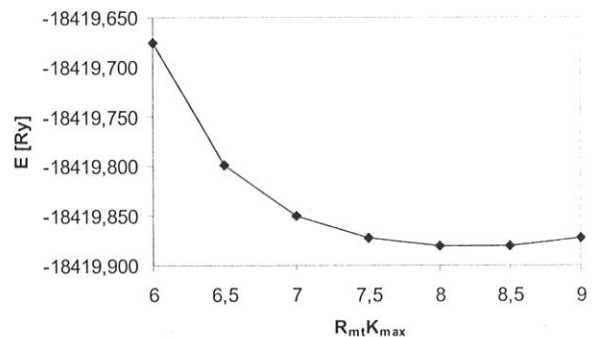
Figure 3. Main component of the EFG tensor vs the number of wave vectors k in first Brillouin zone in cubic $BaTiO_3$ ($R_{mt}K_{max} = 7$ used).

Jak widać, już dla wartości równej 400, co odpowiada siatce punktów ($7 \times 7 \times 7$) w nieredukowalnej strefie Brillouina, osiągnięta została wystarczająca precyzja obliczeń energii całkowitej i gradientu pola elektrycznego.

W kolejnym kroku należy ustalić liczbę wektorów falowych na optymalną (tutaj – 400) i przeprowadzić tym razem obliczenia zależności energii i EFG od wielkości parametru $R_{mt}K_{max}$, zmienianego w zakresie 6–9.

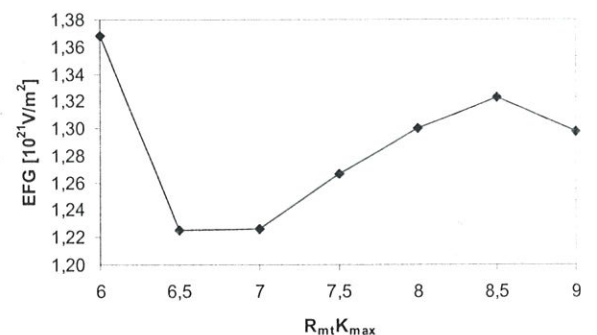
Wyniki obliczeń, przedstawione na rysunkach 4 i 5 pokazują, że optymalna wartość parametru $R_{mt}K_{max}$ wynosi 8. Ponieważ liczba fal płaskich jest wielkością wariacyjną, zależną od parametru $R_{mt}K_{max}$, to energia całkowita maleje monotonicznie ze wzrostem tego parametru. Jednakże dla wartości parametru $R_{mt}K_{max} = 9$, energia zaczyna rosnąć, co wskazuje na nadmiarowość bazy – liczba funkcji bazowych jest większa niż potrzebna do zapisania funkcji falowej, a stąd pojawia się problem liniowej zależności współczynników i spadku dokładności obliczeń.

Wielkość promieni *muffin-tin* dla poszczególnych atomów w komórce elementarnej nie jest decydująca



Rysunek 4. Zależność energii całkowitej od wielkości parametru $R_{mt}K_{max}$ dla struktury kubicznej $BaTiO_3$ (400 punktów k).

Figure 4. Total energy vs the $R_{mt}K_{max}$ parameter in cubic $BaTiO_3$ (400 k points used).



Rysunek 5. Zależność wielkości składowej głównej tensora EFG od wielkości parametru $R_{mt}K_{max}$ dla struktury kubicznej $BaTiO_3$ (400 punktów k).

Figure 5. Main component of the EFG tensor vs the $R_{mt}K_{max}$ parameter in cubic $BaTiO_3$ (400 k points used).

– niemniej jednak należy dla różnych atomów w komórce elementarnej dobrać zbliżone wielkością promienie, a dodatkowo dla obliczeń, w których występują małe atomy np. wodór, parametr G_{max} należy ustawić na wartość większą niż domyślna (10) np. 14–20. Analogicznie, gdy w obliczeniach jako potencjał wymiany – korelacji wybrany zostanie potencjał GGA, to wartość parametru G_{max} powinna być równa lub większa od 14, aby zagwarantować odpowiednią precyzję numerycznie obliczanych gradientów gęstości.

4. Przykładowe obliczenia energii wiązania i równania stanu dla kryształu tytanianu baru

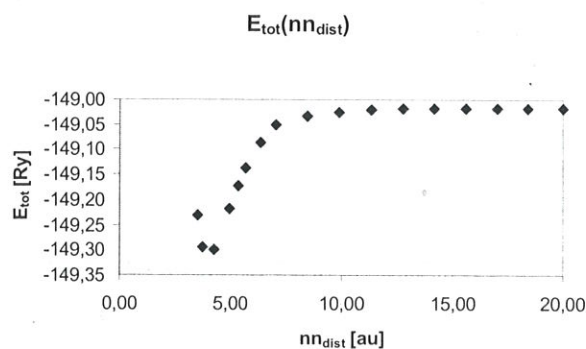
4.1. Energia wiązania

Gdy w wyniku wstępnych obliczeń określone zostaną optymalne wartości parametrów R_m, K_{max} i $k\text{-mesh}$, można przystąpić do systematycznych, dokładnych obliczeń dla danej struktury krystalicznej. Najbardziej podstawowe obliczenia dotyczą energii wiązania, którą definiuje się jako różnicę pomiędzy energią całkowitą kryształu, a sumą energii izolowanych atomów, tworzących dany kryształ. Obliczenia energii wiązania przy pomocy metody FP-LAPW nie należą do łatwych. Wynika to bezpośrednio z własności samej metody i sposobu definicji funkcji falowej jako kombinacji radialnych funkcji falowych, pomnożonych przez harmoniki sferyczne oraz stowarzyszonych z nimi fal płaskich. Tak zdefiniowana funkcja falowa zawiera informację o periodyczności struktury, nawet dla bardzo dużych odległości między atomami w komórce elementarnej. Nie oznacza to jednak, że nie można, z dobrym przybliżeniem, oszacować wielkości energii wiązania. Dla rosnących wartości parametrów sieciowych komórki, energia całkowita zmierza asymptotycznie do sumy energii atomów izolowanych, więc dla wystarczająco dużych wartości parametrów komórki, dalsze jej powiększanie nie będzie już prowadziło do wzrostu energii. Można w związku z tym przyjąć, że obliczona tak wartość energii całkowitej pomniejszona o wartość energii całkowitej otrzymanej dla komórki o rozmiarach odpowiadających wartościom eksperymentalnym jest, z dobrym przybliżeniem, równa energii wiązania w danym kryształ.

Zasadniczym problemem, jaki wiąże się z takim podejściem, jest gwałtowny wzrost czasu obliczeń, przy zwiększaniu parametrów komórki. Alternatywnym podejściem do prezentowanego powyżej, jest wykonanie obliczeń nie dla powiększanej sukcesywnie komórki oryginalnego kryształu, ale oddzielnie dla każdego atomu. Przykładowo dla kryształu tytanianu baru, należy przeprowadzić obliczenia dla baru, tyta-

nu i tlenu. Obliczenia takie wymagają znacznie mniej czasu i zasobów komputera i mają dodatkową zaletę – tak obliczone energie „izolowanych” atomów można wykorzystać z powodzeniem w obliczeniach dla innych struktur, np. tytanianu wapnia, albo strontu, gdzie wystarczy tylko przeprowadzić dodatkowe obliczenia energii dla atomów wapnia lub strontu. Odpowiednia suma obliczonych wartości energii całkowitych atomów „izolowanych”, dla wystarczająco dużych wartości parametrów komórki elementarnej, powinna być identyczna z wartością energii otrzymaną za pomocą pierwszego podejścia.

Ważne jest, aby przestrzegać zasady jak najlepszej zgodności dobranych parametrów obliczeń dla kryształu oryginalnego i kryształów utworzonych z pojedynczych atomów. Pozwala to na minimalizację błędów systematycznych i otrzymanie wyników na jednakowym poziomie odniesienia na osi energii. Obliczenia dla kryształów „atomowych” można prowadzić dla dowolnej wybranej komórki elementarnej – może to być komórka prymitywna, komórka typu fcc lub bcc – jest to dla końcowych wyników obliczeń bez znaczenia. Do obliczeń należy wybrać tylko jeden wektor k sieci odwrotnej, o największej symetrii – punkt Γ . Na rysunku 6 przedstawiono wykres zależności energii całkowitej dla kryształu tlenu, dla komórki fcc, w zależności od odległości najbliższych sąsiadów.



Rysunek 6. Wykres zależności energii całkowitej komórki tlenu od odległości między najbliższymi sąsiadami w komórce (obliczenia wykonane dla potencjału xc CA-LDA).

Figure 6. Total energy of the oxygen fcc cell vs the nearest neighbours distance (calculations performed for CA-LDA xc potential).

Wyniki obliczeń energii wiązania w kryształach BaTiO₃, przeprowadzonych według opisanego powyżej schematu dla trzech różnych potencjałów wymiany-korelacji (CA-LDA, GGA-PW, GGA-PBE), przedstawiono w Tabeli 1.

We wszystkich trzech analizowanych przypadkach, obliczona energia wiązania przekracza istotnie wartość eksperymentalną. Najprawdopodobniej wynika to z samej metody obliczeń, w której mimo znacznej od-

Tabela 1. Wyniki obliczeń energii wiązania dla struktury regularnej tytanianu baru.

Potencjał xc	E_{BaTiO_3} [Ry]	$E_{\text{Ba atom}}$ [Ry]	$E_{\text{Ti atom}}$ [Ry]	$E_{\text{O atom}}$ [Ry]	$E_{\text{Ba}+E_{\text{Ti}}+3E_{\text{O}}}$ [Ry]	E wiązania [Ry]
CA-LDA	-18419,872	-16266,074	-1703,445	-149,017	-18416,572	3,301
GGA PBE	-18438,625	-16278,599	-1707,142	-149,262	-18433,528	5,097
GGA PW	-18441,622	-16280,745	-1707,666	-149,365	-18436,507	5,115
Eksp.						2,320 ^{a)}

^{a)} G.H. Kwei, A.C. Lawson, S.J.L. Bilinge, S.W. Cheong, J. Phys. Chem. 97, 2368 (1993)

ległości między atomami (20 jednostek atomowych), gdy już praktycznie nie występuje nakładanie orbitali atomowych, wciąż widoczny jest efekt periodyczności sieci krystalicznej, poprzez fale płaskie w rozwinięciach funkcji falowych.

4.2. Równanie stanu

Program WIEN97 pozwala w prosty sposób wyznaczyć równanie stanu (EOS – Birch-Murnaghan Equation of State; Murnaghan 1944; Birch, 1978):

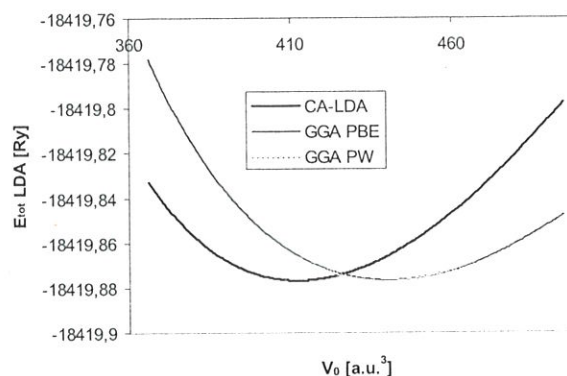
$$E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'(B_0' - 1)} \left[B_0' \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} - 1 \right] + E_0 V_0 \quad (6)$$

gdzie E_0 i V_0 – odpowiednio energia kohezji i objętość komórki elementarnej w temp. 0 K, a B_0 i B_0' – moduł sprężystości objętościowej i jego pochodna względem ciśnienia.

Stąd można wyliczyć równowagową objętość komórki elementarnej V_0 i moduł sprężystości objętościowej B_0 , dopasowując równanie do krzywej obliczonej dla różnych objętości komórki elementarnej (minimum 5 punktów) w zakresie $\pm 20\%$ objętości eksperymentalnej. Wyniki przeprowadzonych obliczeń równania stanu, dla trzech różnych potencjałów wymiany-korelacji, przedstawiono w tabeli 2.

Przedstawione dane pokazują dużą zgodność wyników obliczeń, otrzymanych przy pomocy programu WIEN97, z wynikami innych autorów, uzyskany-

mi przy pomocy wykorzystującego metodę LCAO programu CRYSTAL (Towler i in. 1996). Zaletą tej ostatniej metody jest możliwość prowadzenia obliczeń struktury elektronowej zarówno przy pomocy klasycznego modelu HF jak i DFT, wadą natomiast konieczność każdorazowego optymalizowania funkcji bazowych dla danej struktury krystalicznej. Zebrane wyniki potwierdzają znane z innych obliczeń trendy: niedoszacowanie objętości komórki w metodzie LDA i przeszacowanie w metodach gradientowych, a stąd zbyt duży moduł sprężystości obliczony w metodzie LDA i zbyt mały w metodach GGA.



Rysunek 7. Wykres zależności opisanych równaniem stanu EOS dla struktury regularnej BaTiO_3 . Skala energii odpowiada wartościom otrzymanym dla potencjału CA-LDA. Pozostałe dwie krzywe (GGA-PBE oraz GGE-PW), zostały przesunięte w górę odpowiednio o 18,7243 i 21,7337 Ry.

Figure 7. Birch-Murnaghan EOS curves for cubic BaTiO_3 . Energy scale is adequate to CA-LDA xc potential calculations. The two additional curves obtained for GGA-PBE and GGE-PW potentials are moved up on the energy scale by 18,7243 and 21,7337 Ry respectively.

Tabela 2. Wyniki obliczeń modułu sprężystości objętościowej i objętości równowagowej komórki elementarnej dla struktury regularnej BaTiO_3 (wartości wytłuszczone) oraz odpowiednie wartości eksperymentalne i wyniki obliczeń ab initio programem CRYSTAL (dane literaturowe – Piskunov i in., 2004 oraz odsyłacze tam zawarte)

Metoda	WIEN LDA	WIEN GGA PBE	WIEN GGA PW	Eksp.	CRYSTAL LDA	CRYSTAL GGA PBE	CRYSTAL GGA PW	CRYSTAL BLYP	CRYSTAL HF
a_0 [Å]	3,94	4,03	4,02	3,996 ^{a)}	3,96	4,03	4,03	4,08	4,01
V_0 [Å ³]	61,10	65,28	65,06	63,81	62,10	65,45	65,45	67,92	64,48
B_0 [GPa]	196,32	157,23	158,08	162 ^{b)}	196,00	175,00	169,00	166,00	190,00

a) Edwards J W, Speiser R, Johnston H L, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 2934-2935

b) K.H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), Ferroelectrics and Related Substances, New Series, vol. 3, Landolt Bornstein, Springer Verlag, Berlin, 1969, group III.

Na rysunku 7 przedstawiono równania stanu obliczone ze wzoru Bircha-Murnaghana, dla trzech potencjałów wymiany-korelacji zaimplementowanych w programie WIEN97. Ponieważ wyniki energii całkowitej w metodzie LDA i metodach gradientowych różnią się o ok. 20 Ry, więc dla celów porównawczych przesunięto krzywe dla metod GGA na poziom minimum energii dla metody LDA. Wykres pokazuje, że krzywe różnią się zarówno kształtem, jak też położeniem minimum energii. Obie metody gradientowe dają krzywe bardzo zbliżone kształtem, co skutkuje podobnymi wartościami modułów sprężystości objętościowej.

5. Podsumowanie

Celem prezentowanej pracy było pokazanie możliwości wykorzystania obliczeń *ab initio*, przeprowadzanych przy pomocy dostępnych obecnie komputerów osobistych klasy PC, do analizy własności typowych, powszechnie stosowanych materiałów. Na przykładzie kryształu BaTiO₃ o strukturze kubicznej i programu WIEN97 wykorzystującego przybliżenie zlinearyzowanych stowarzyszonych fal płaskich, z pełnym potencjałem krystalicznym (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method), pokazano metodę optymalnego doboru parametrów obliczeniowych i przeprowadzono przykładowe obliczenia. Dla trzech różnych potencjałów wymiany – korelacji, obliczono energię całkowitą kryształu, energię wiązania, parametry równania stanu i moduł sprężystości objętościowej. Wyniki porównano z danymi eksperymentalnymi i wartościami *ab initio*, uzyskanymi innymi metodami. Pokazano dużą zgodność zarówno z danymi eksperymentalnymi, jak i wynikami obliczeń kwantowych. Ponieważ metoda FP-LAPW jest uznawana za jedną z najbardziej precyzyjnych metod umożliwiających obliczanie struktury pasmowej i cechuje ją brak założeń co do kształtu potencjału krystalicznego, wyniki otrzymane za pomocą programu WIEN97 umożliwiają prowadzenie szczegółowej analizy wielu fizykochemicznych własności krystalicznych ciał stałych (rodzaje i własności wiązań chemicznych, przepływ ładunku, mapy gęstości elektronowej, gradient pola elektrycznego, tensor polaryzacji, krzywe dyspersji, gęstości stanów itd.).

Zastosowanie programu WIEN97 do szczegółowej analizy ferroelektrycznego przejścia fazowego w kryształach tytanianu baru, zarówno z punktu widzenia gęstości elektronowej jak też struktury pasmowej, z uwzględnieniem stabilności wyników obliczeń, zostanie przedstawione szerzej w odrębnej publikacji (Koleżyński, 2004).

6. Literatura

- Andersen O.K., 1973, *Solid State Comm.*, 13, 133.
 Andersen O.K., 1983, *Linear methods in band theory. Phys. Rev.*, B12, 3060.
 Baerends E. J., Ellis D. E., Ros P., 1973, *Chem. Phys.*, 2, 41.
 Birch F., 1978, *J. Geophys. Res.*, 83, 1257.
 Blaha P., Schwarz K., Luitz J., 1999, *WIEN97, A full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN3-9501031-0-4.
 Cohen M. L., Heine V., 1970, *Solid State Physics*, 24, 37.
 Dreizler R.M., Gross E.K.U. 1990, *Density Functional Theory*, Springer Verlag.
 Fock V., *Z. Phys.*, 1930, 61, 126 (1930) and *ibid.* 62, 795.
 Hamann D.R., 1979, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 662.
 Hartree D. R., 1928, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24, 89.
 Hohenberg P., Kohn W., 1964, *Phys. Rev.*, 136B, 864-871.
 Kohn W., Sham L. S., 1965, *Phys. Rev.*, 140, A1133-1138.
 Loucks T.L., 1967, *Augmented Plane Wave Method*, Benjamin, New York.
 Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R., 1978, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon Press, NY.
 Murnaghan F. D., 1944, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 244.
 Parr R.G., Yang W., 1989, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York
 Payne M. C., Teter M. P., Allan D. C., Joannopoulos J. D., 1992, *Reviews of Modern Physics*, 64, 1045.
 Perdew J.P. and Wang Y. 1992, *Phys. Rev.*, B45, 13244.
 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., 1996, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865.
 Phillips J.C., 1958, *Phys. Rev.*, 112, 685.
 Piskunov S., Heifets E., Eglitis R.I., Borstel G., 2004, *Comp. Mat. Sci.*, 29, 165-178.
 Skriver H. L., 1984, *The LMTO Method*, Springer Verlag; M. Methfessel, *Phys. Rev.*, B38, 1537 (1988)
 Singh D.J., 1994, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer, Dordrecht.
 Slater J.C., 1937, *Phys. Rev.*, 51, 151.
 Towler M.D., Zupan A., Causa M., 1996, *Comp. Phys. Commun.*, 98,181; <http://www.chimifm.unito.it/teorica/crystal/crystal.html>
 Wang C. S., Callaway, 1974, *J. Phys. Rev.*, B8, 4897.
 Wimmer E., Krakauer H., Weinert M., Freeman A.J., 1981, *Phys. Rev.*, B24, 864.
 Koleżyński A., w przygotowaniu.

Artykuł otrzymano 8 marca 2004 r.