

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кемеровский государственный университет»

На правах рукописи



Тимофеев Вячеслав Сергеевич

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) СО
СТРУКТУРОЙ АНТИХАЛЬКОПИРИТА**

Специальность 1.4.4 – «Физическая химия»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор

Гордиенко Алексей Болеславович

Кемерово – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. Литературный обзор представления об исследуемом типе соединений.....	9
1.1. История развития представления о соединениях X_2NA с точки зрения состава.....	9
1.2. История развития представления о структуре антихалькопирита.....	11
1.3. Теоретическое исследование кристаллов X_2NA ($X = Be$; $A = F, Cl, Br, I$).....	14
Глава 2. Методы проведения теоретических исследований.....	23
2.1. Многочастичный Гамильтониан и метод Хартри-Фока.....	23
2.2. Теоремы Хоэнберга-Кона и уравнения Кона-Шема.....	27
2.3. Электронная плотность в выражении полной энергии.....	32
2.4. Псевдопотенциал.....	39
2.5. Функция электронной локализации.....	42
2.6. Функции Ванье.....	45
2.7. Первопринципная динамика решетки.....	47
2.8. Метод проталкивания эластичной ленты.....	51
Глава 3. Теоретическое исследование изокатионных рядов X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) со структурой антихалькопирита.....	56
3.1. Параметры расчёта.....	56
3.2. Кристаллическая структура.....	59
3.3. Электронная структура.....	64
3.3.1. Результаты для изокатионного ряда Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$).....	64
3.3.2. Результаты для изокатионного ряда Ca_2NA ($A = F, Cl, Br, I$).....	71
3.4. Химическая связь.....	79
3.5. Динамика решетки и молярная теплоемкость.....	86
3.5.1. Результаты для изокатионного ряда Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$).....	90
3.5.2. Результаты для изокатионного ряда Ca_2NA ($A = F, Cl, Br, I$).....	97
3.5.3. Молярная теплоемкость кристаллов X_2NA	103
3.6. Механические свойства.....	103
3.7. Оптические свойства.....	106
Глава 4. Взаимосвязь структур антихалькопирита и анти-$LiFeO_2$ для X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$).....	108
4.1. Параметры расчета и описание структуры для решетки типа анти- $LiFeO_2$	108
4.2. Динамика решетки и упругие константы соединений X_2NA в структуре анти- $LiFeO_2$	111

4.2.1. Результаты для изокатионного ряда Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$).....	111
4.2.2. Результаты для изокатионного ряда Ca_2NA ($A = F, Cl, Br, I$).....	113
4.3. Исследование твердофазных переходов.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	122
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	126

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одним из приоритетных направлений современного метриаловедения является систематический и целенаправленный поиск новых химических соединений, которые могут расширить спектр технологических решений, востребованных в различных областях науки и техники. В большинстве случаев эти технологии основаны на использовании полупроводниковых соединений. В связи с этим одной из ключевых задач современной науки является идентификация и разработка новых полупроводниковых соединений с заранее определенными или прогнозируемыми характеристиками.

Экспериментальный поиск новых соединений требует значительных финансовых, ресурсных и временных затрат, которые не всегда оправданы. В некоторых случаях он может быть даже жизненно опасным, например, при работе с ядовитыми соединениями бериллия. Более того, существуют свойства, которые трудно интерпретировать без теоретического моделирования этих структур. Например, колебательные характеристики и фононные спектры, полученные экспериментально с использованием методов инфракрасной (ИК) и рамановской (КР) спектроскопии, требуют обязательного теоретического моделирования для обеспечения корректного объяснения наблюдаемых данных.

Теоретическое моделирование новых соединений и исследование их свойств с использованием современных методов позволяют, опережая непосредственный синтез, получить первые сведения о гипотетических кристаллах и сделать синтез новых соединений более осознанным.

В рамках данного исследования проводится анализ ограниченного числа кристаллов, включающих тройные соединения с антихалькопиритной кристаллической структурой. Геометрически эта структура идентична хорошо изученной халькопиритной структуре, которая имеет значительное прикладное значение в различных областях науки и техники. Однако физико-химические параметры антихалькопиритной структуры отличаются от халькопиритной из-за обратного заполнения катионных и анионных подрешеток. Это обуславливает интерес к изучению антихалькопиритов в контексте поиска новых перспективных соединений.

Структурное сходство антихалькопирита с халькопиритом предполагает возможность существования широкого спектра соединений нового типа, обладающих потенциалом, как материалы для создания различных функциональных устройств, которые могут применяться в качестве источников излучения, фоточувствительных структур, элементов оптоэлектроники и других высокотехнологичных систем. По этой причине исследование этих соединений с приме-

нием современных методов компьютерного моделирования представляет значительный научный интерес.

Степень разработанности темы исследования. Несмотря на многообразие существующих теоретических методов исследования, наличие большого количества расчётных программ и значительное число публикаций, посвящённых соединениям в структуре халькопирита (более 10 000 работ), структура антихалькопирита, выделенная в отдельный класс в 2014 году в исследовании Ю. М. Басалаева, представлена лишь в нескольких научных публикациях, включая работы соискателя.

Структура анти- LiFeO_2 , наиболее приближенная к структуре антихалькопирита среди уже синтезированных кристаллов в рядах $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), впервые была описана в 1970 году С. Андерсоном для кристалла Mg_2NF . Впоследствии, в 2012 году, М. Бруган уточнил данные о структуре Mg_2NF , используя метод порошковой дифракции рентгеновских лучей. В 2014 году, в рамках этой же структурной модели, Ю. Ли осуществил синтез кристалла Ca_2NF .

Следует отметить, что кристаллы составов Mg_2NCl , Ca_2NCl и Ca_2NBr были синтезированы с гексагональной кристаллической структурой типа анти- $\alpha\text{-NaFeO}_2$, что подробно описано в публикациях Ю. Ли и К. Хаденфельдта. В другой работе К. Хаденфельдт классифицировал кристалл состава Ca_2NI как принадлежащий к структуре анти- $\beta\text{-RbScO}_2$. Так как они значительно отличаются от структуры антихалькопирита, то в настоящей работе они не рассматривались.

Цель диссертационного исследования.

Систематическое исследование физико-химических свойств двух изокатионных рядов тройных алмазоподобных соединений $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита, а также их взаимосвязи с существующими системами методами компьютерного моделирования, основанными на теории функционала плотности.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи диссертационной работы**:

1. В рамках подготовительной работы, для получения первичного представления о кристаллах группы $\text{II}_2\text{-N-VII}$ рассматриваемых в структуре антихалькопирита, определить наличие равновесной геометрии и физико-химические свойства изокатионного ряда Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).
2. Определить параметры равновесной геометрии для кристаллической структуры соединений типа $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита и реальных кристаллов с решеткой анти- LiFeO_2 , и исследовать рядовые зависимости этих параметров, обусловленные заменой катионов или анионов.

3. Рассчитать и проанализировать зонные спектры и плотности электронных состояний, тензоры эффективных зарядов и диэлектрической проницаемости, фононные спектры и плотность фононных состояний, зависимость молярной теплоемкости от температуры, упругие константы и механические параметры, зависимость показателя преломления, коэффициента поглощения и отражательной способности от энергии падающего излучения для соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита.
4. Провести качественный и количественный анализ химической связи для соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита.
5. Рассмотреть возможность перехода структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 , предварительно оценив стабильность соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) в структуре типа анти- LiFeO_2 .

Научная новизна. Впервые теоретически исследованы алмазоподобные кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$), относящиеся к структурному типу антихалькопирита с расчетом параметров кристаллической и электронной структуры, определением характера химической связи, расчетом колебательных, диэлектрических, упругих и оптических постоянных, а также молярной теплоемкости этих материалов.

Впервые в ряду соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита на основе анализа рассчитанных колебательных спектров и упругих постоянных определены устойчивые соединения.

Впервые теоретически исследован переход в соединениях X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 .

Теоретическая и практическая значимость работы. Расширена область знаний о тройных алмазоподобных соединениях группы II-V-VII в новой структуре антихалькопирита. Получен спектр физико-химических параметров соединений типа X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$), позволяющий прогнозировать возможности их синтеза в структуре антихалькопирита. Исследуемые соединения типа X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) обладают низкой симметрией и могут применяться в оптоэлектронике, фотовольтаике, устройствах нелинейной оптики. Выполненный в диссертации цикл расчетов позволяет оценить возможность получения отдельных представителей в структуре антихалькопирита в структуре анти- LiFeO_2 через лабильную структуру антихалькопирита.

Методы диссертационного исследования. Исследование свойств группы соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита осуществлялось с использованием методов теории функционала плотности, реализованных в программном пакете Quantum

ESPRESSO. Для целей визуализации, а также решения некоторых вспомогательных задач также использовались программы VESTA и XCrySDen.

Для расчета механических свойств использовался программный пакет thermo_pw, который представляет собой драйвер для Quantum ESPRESSO.

Положения, выносимые на защиту:

1. Для всех кристаллов состава X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) существует равновесная конфигурация с решеткой антихалькопирита. Результаты расчета фононных спектров, температурных зависимостей теплоемкости и упругих констант, демонстрируют динамическую стабильность кристаллов Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита.
2. Для всех соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита характеристики и особенности их электронной структуры, включая зонные структуры, распределение электронной плотности, эффективные заряды, структура и форма функций Ванье и электронной локализации, указывают на преимущественно ионный тип химической связи. Рассчитанные величины ширины запрещенной зоны подчиняются закономерностям Велькера, увеличиваясь при движении вдоль изокатионных и изоанионных рядов в направлении роста заряда ядра.
3. Для динамически стабильных в структуре типа анти- LiFeO_2 кристаллов $X_2\text{NF}$ ($X = \text{Mg, Ca}$) возможен твердофазный переход из структуры антихалькопирита в структуру типа анти- LiFeO_2 , а кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{Cl, Br, I}$) являются динамически нестабильными в структуре типа анти- LiFeO_2 .

Степень достоверности научных результатов. Высокая степень достоверности результатов, проведенных соискателем исследований обоснована использованием проверенных и хорошо зарекомендовавших себя методов физической химии и теории твёрдого тела. Полученные результаты также согласуются с расчётными данными о других соединениях в структуре антихалькопирита. Выводы, сделанные в работе, не содержат внутренних противоречий и согласованы между собой. Результаты работы прошли экспертную апробацию и опубликованы в рецензируемых журналах, в том числе индексируемых международными базами Scopus и Web of Science и представлены на конференциях всероссийского и международного уровня.

Апробация работы. Материалы диссертационного исследования были представлены на конференциях всероссийского и международного уровней в 2022–2024 годах. В 2022 году на XVII (XLIX) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых в Кемерово и на Двадцать шестой всероссийской научной конференции студентов-физиков в Екатеринбурге, Ростове-на-Дону и Уфе, а также на 60-й Международной научной студенческой конференции в Новосибирске. В 2023 году на 81-й международной научно-технической конфе-

ренции в Магнитогорске и на Двадцать седьмой всероссийской научной конференции студентов-физиков в Екатеринбурге и Ростове-на-Дону. В 2024 году на Двадцать восьмой всероссийской научной конференции студентов-физиков в Новосибирске.

Публикации. Основные результаты представлены в 10 публикациях: 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и 6 тезисов в сборниках конференций.

Личный вклад соискателя. В сотрудничестве с научным руководителем были определены цель и задачи исследования, а также выбраны методы их выполнения.

Автором самостоятельно выполнены все расчеты и соответствующий анализ результатов, что позволило определить такие характеристики кристаллов, как геометрические параметры кристаллической структуры, электронные, упругие, оптические, диэлектрические и колебательные свойства, тип химической связи, энергию активации фазового перехода. Обсуждение результатов и подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем. В статьях, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в положениях, выносимых на защиту, результатах и выводах работы.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы составляет 141 страница, в том числе 40 рисунков и 21 таблица. Список литературы включает 182 наименований работ.

Соответствие специальности 1.4.4. «Физическая химия». Диссертация соответствует пунктам паспорта специальности № 11 «получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении», № 12 «физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» и № 5 «изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях».

Глава 1. Литературный обзор представления об исследуемом типе соединений

Для более точного определения места текущего диссертационного исследования в современной науке, нужно кратко рассмотреть историю развития представления о кристаллах X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$), или, более глобально, $\text{II}_2\text{-V-VII}$. Так как, на момент проведения диссертационного исследования группа X_2NA в структуре халькопирита остается гипотетической, то путь её развития разделяется на две независимые составляющие: преимущественно экспериментальные данные о тройных соединениях такого же состава, но другой структуры, и в большей степени теоретические исследования тройных соединений в структуре антихалькопирита, но другого химического состава. И в заключение данной главы будет рассмотрено вводное исследование соискателя, в котором были объединены решетка антихалькопирита и формула $\text{II}_2\text{-V-VII}$.

1.1. История развития представления о соединениях X_2NA с точки зрения состава

Одной из первых работ, касающихся Mg_2NF можно считать [1]. В ней были рассмотрены три фторнитрида магния при температуре от 900 до 1350 °C, из которых два представляют интерес в рамках данного диссертационного исследования. Низкотемпературная фаза $\text{L-Mg}_2\text{NF}$ обладает тетрагональной решеткой с параметрами $a = 4,186 \text{ \AA}$, $c = 10,042 \text{ \AA}$ и $z = 0,1595$, которые получены методом порошковой рентгеновской дифракции. Позже эти данные были уточнены схожими, но более современными методами в работе [2]. Новые, более точные параметры: $a = 4,1847 \text{ \AA}$, $c = 10,0223 \text{ \AA}$ и $z = 0,2868$. Пространственная группа решетки $I4_1/\text{amd}$, атомы располагаются в следующих позициях Уайкоффа: $\text{Mg} - 8e$, $\text{N} - 4b$ и $\text{F} - 4a$. Данную структуру называют анти- LiFeO_2 , и, так как она является промежуточной между структурами каменной соли и цинковой обманки, её можно рассматривать как самую близкую к структуре халькопирита. Именно поэтому в главе 4 рассматривается взаимосвязь структур антихалькопирита и анти- LiFeO_2 .

Переход в высокотемпературную фазу $\text{H-Mg}_2\text{NF}$ осуществляется при температуре около 1300°C и давлении 20 кбар, она практически изоструктурна кубическому оксиду магния MgO .

В работе [3] было проведено первопринципное исследование электронной структуры низкотемпературной фазы $\text{L-Mg}_2\text{NF}$. Псевдопотенциальный расчёт осуществлялся в обобщенно-градиентном приближении в рамках теории функционала плотности. Вычисленные параметры ячейки: $a = 4,211 \text{ \AA}$ и $c = 10,187 \text{ \AA}$. Было получено, что Mg_2NF – полупроводник с шириной запрещенной зоны $2,22 \text{ эВ}$.

Синтез, определение структуры методом порошковой рентгеновской дифракции и теоретическое исследование электронной структуры для Mg_2NCl были осуществлены в работе [4]. Кристалл обладает гексагональной решеткой типа анти- $\alpha\text{-NaFeO}_2$ с пространственной группой $R\bar{3}m$. Позиции Уайкоффа для атомов следующие: Mg – 6c, N – 3b и Cl – 3a, а структурные параметры: $a = 3,2994 \text{ \AA}$, $c = 17,857 \text{ \AA}$ и $z = 0,2233$. Теоретический расчёт показал прямую ширину запрещенной зоны в точке Γ равной $3,6 \text{ эВ}$.

О кристаллах Mg_2NBr и Mg_2NI известные сведения ограничиваются одной статьёй 1968 года [5]. В данной работе опускается обсуждение структуры данных соединений, но при этом указывается один интересный параметр – температура разложения, и при этом она для них она достаточно высокая: для $\text{Mg}_2\text{NCl} \sim 2200^\circ\text{C}$, для $\text{Mg}_2\text{NBr} \sim 2050^\circ\text{C}$ и для $\text{Mg}_2\text{NI} \sim 1800^\circ\text{C}$.

Одной из первых работ о кристалле Ca_2NF считать небольшой очерк [6]. В нем предполагается кубическая ячейка типа каменной соли с параметром решетки $a = 4,937 \text{ \AA}$.

Но более современная работа [7] опровергает это предположение. В ней методом рентгеновской дифракции было найдено, что Ca_2NF изоструктурен кристаллу $\text{L-Mg}_2\text{NF}$, описанному ранее, и обладает пространственной группой $I4_1/amd$. Структурные параметры: $a = 4,9018 \text{ \AA}$, $c = 10,516 \text{ \AA}$ и $z = 0,1032$.

Стоит отметить, что Ca_2NF действительно может существовать с кубической ячейкой, что отмечено в работах [8] и [9]. В них кристалл имеет пространственную группу $Fd\bar{3}m$ и параметры a равные $10,0215 \text{ \AA}$ и $10,0301 \text{ \AA}$ соответственно. Только в данном случае речь идет о частичной заселенности и структурные формулы отличаются от Ca_2NF : в работе [8] – $\text{Ca}_2\text{N}(\text{F}_{0,913})^{\text{oct}}(\text{F}_{0,087})^{\text{tet}}$, а в работе [9] – $\text{Ca}_2\text{N}_{0,9247}\text{F}_{1,226}$.

Первым упоминанием кристаллов Ca_2NCl , Ca_2NBr и Ca_2NI можно считать работу [10]. В ней подтверждён факт синтеза, но в тоже время акцент статьи смещен с получения кристаллографических данных в сторону анализа схем плавления. В статье отмечено, что Ca_2NCl и Ca_2NBr при $\sim 1750^\circ\text{C}$ бурно разлагаются без первичного таяния, в случае Ca_2NI температура заметно ниже – около 1400°C .

Кристаллографические данные Ca_2NCl и Ca_2NBr появляются несколько позже в работе [11]. Было установлено, что решетка этих кристаллов относится к типу анти- $\alpha\text{-NaFeO}_2$, то есть они изоструктурны Mg_2NCl . Параметры для Ca_2NCl – $a = 3,6661 \text{ \AA}$, $c = 19,711 \text{ \AA}$ и $z = 0,229$, для

Ca_2NBr – $a = 3,7166 \text{ \AA}$, $c = 20,558 \text{ \AA}$ и $z = 0,2258$. В следующей работе этих же авторов была точно определена структура Ca_2NI [12]. Решетка была классифицирована как относящаяся к типу анти- $\beta\text{-RbScO}_2$, пространственная группа $\text{P6}_3/\text{mmc}$. Структурные параметры: $a = 3,8095 \text{ \AA}$, $c = 21,795 \text{ \AA}$ и $z = 0,0826$.

Самая современная, на момент написания диссертации, работа [13] подтверждает данные о пространственной симметрии полученные в работах [11] и [12] и уточняет структурные параметры с помощью метода порошковой нейтронной дифракции. Параметры для Ca_2NCl – $a = 3,6665 \text{ \AA}$, $c = 19,7187 \text{ \AA}$ и $z = 0,2288$, для Ca_2NBr – $a = 3,7186 \text{ \AA}$, $c = 20,5668 \text{ \AA}$ и $z = 0,2258$, для Ca_2NI – $a = 3,8053 \text{ \AA}$, $c = 14,5527 \text{ \AA}$ и $z = 0,4175$.

И в заключение раздела, стоит дополнительно отметить, что все вышеописанные соединения образуют именно антиструктуры, то есть катионные и анионные подрешетки заполняются обратно исходным структурам. Это можно трактовать как отличительную особенность тройных нитридов.

1.2. История развития представления о структуре антихалькопирита

Структура антихалькопирита (или анти- CuFeS_2) получается из структуры халькопирита путем взаимной замены катионных и анионных подрешёток. И, разумеется, стоит начать обзор истории развития представлений об антиструктуре с самой структуры.

Подробно описать историю структуры халькопирита в рамках небольшого раздела представляется невозможной задачей, так как список статей, книг, диссертаций и др., которые так или иначе связаны со структурой халькопирита, насчитывает более 10000 наименований. Если даже оставить только работы, у которых в названии или ключевых словах фигурирует халькопирит, то количество работ по прежнему будет огромно – около 3000.

Исходя из вышесказанного целесообразно кратко рассмотреть только несколько, в своём роде ключевых, работ.

Первой работой, описывающей халькопирит не с минералогической точки зрения, можно считать статью [14] *1901 года выпуска*. В этой работе определялось содержание железа в халькопирите, было установлено хорошее согласование со структурной формулой CuFeS_2 , которая предполагает содержание железа в 30,5 %, было показано что железо именно двухвалентное, также была определена возможность полного разложения халькопирита соляной кислотой.

Первые структурные данные были получены в работе *1917 года* [15] методом дифракции рентгеновских лучей. Анализ структуры является несколько необычным для современной кристаллографии, в данной работе содержатся не значения параметров, а разного рода соотношения. Например, решетка была определена как тетрагональная, что, как будет видно далее, верно, но при этом тетрагональное сжатие $c/a = 0,985$, что на данном историческом этапе требует доработки.

Данные о кристаллической структуре халькопирита, которые являются актуальными по сей день, были получены *в 1932 году* в работе [16]. В ней были также отмечены неточности работы [15]. Тетрагональная объемноцентрированная решетка CuFeS_2 обладает пространственной группой симметрии $I \bar{4}2d$. Структурные параметры: $a = 5,24 \text{ \AA}$, $c = 10,3 \text{ \AA}$ и $z = 0,27$.

Дальше следует отметить работу [17] 1944 года выпуска. В ней впервые было доказано, что структура халькопирита может сохраняться, если заменить атомы в её формуле на другие химические элементы из той же группы в таблице Менделеева. Это открыло простор для теоретического моделирования новых гипотетических тройных соединений в структуре халькопирита. Конкретнее, было показано, что AgFeS_2 , полученный псевдоморфным превращением KFeS_2 в растворе AgNO_3 , сохраняет структуру халькопирита. Структурные параметры: $a = 5,66 \text{ \AA}$ и $c = 10,3 \text{ \AA}$.

Для получения множества гипотетически и действительно стабильных соединений, метод моделирования, описанный в предыдущем абзаце, может быть дополнен правилом октета [18]. В случае тройных соединений необходимо смягчить условие «достижения 8-электронной оболочки молекулы» до «достижения оболочки с количеством электронов, кратным 8».

Далее, можно выделить работу [19]. Данная работа представляет особый интерес, как первое теоретическое исследование, проведенное в организации, в которой выполнена текущая диссертация. В этой работе рассматривается динамика решетки соединений ZnGeP_2 и AgGaS_2 в модели жестких ионов. На момент публикации были известны экспериментальные данные об этих кристаллах, но при этом, стоит отметить, что они могут быть смоделированы с помощью правила октета, упомянутого ранее. Среди результатов вычислений были длинноволновые частоты колебаний решетки и упругие константы.

В заключение, прежде чем перейти к обсуждению альтернативной структуры – антихалькопирита, необходимо представить работу, отражающую текущее состояние области исследования структуры халькопирита. Это работа [20], которая принадлежит целому отдельному классу статей, в котором исследуются всевозможные дефекты в эталонной структуре халькопирита. В рамках данной работы было проведено исследование оптических характеристик монокристаллов ZnGa_2S_4 с использованием методов теории функционала плотности и эллипсометрии. Ана-

лиз зависимости коэффициента поглощения от энергии фотона выявил наличие прямых запрещённых переходов с энергией 3,5 эВ, что близко к значению энергии запрещённой зоны, полученному в результате теоретических расчётов.

Структура антихалькопирита является новой, и, на данный момент, не обладает значительным количеством упоминаний в научной литературе.

Первыми первопринципными исследованиями кристаллов со структурой антихалькопирита можно считать работы [21] и [22], в которых рассматриваются особенности кристаллов Ga_2PSb и Ga_2AsSb соответственно. Не смотря на то, что речь уже идет о новой антиструктуре, в данных статьях ещё используются термины классической структуры.

Структура антихалькопирита обособляется в отдельный класс соединений в работе 2014 года [23]. Именно эту дату можно считать точкой отсчёта развития представлений о структуре антихалькопирита, так как именно в этой статье определяется классификация и принципы формирования соединений этого типа.

В работе [24] проводилось первопринципное исследование электронной структуры кристалла Cu_2BrCl с решеткой антихалькопирита. Было установлено, что указанное соединение представляет собой широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны около 3 эВ. Полученные результаты также могут говорить о значительном присутствии ионной составляющей в химической связи кристалла.

Результаты расчета кристаллической и электронной структуры кристаллов Sn_2GeSi и Ag_2BrCl были представлены статье [25]. Тетрагональная объемноцентрированная решетка антихалькопирита обладает пространственной группой симметрии $I\bar{4}2d$. Структурные параметры: для Sn_2GeSi – $a = 6,0038 \text{ \AA}$, $c/a = 1,978$ и $x = 0,256$, для Ag_2BrCl – $a = 5,9427 \text{ \AA}$, $c/a = 1,914$ и $x = 0,271$. Также были подтверждены выводы работы [24] об ионном типе химической связи.

Схожим образом были рассмотрены и соединения Ga_2SbP и In_2SbP в работе [26]. Было показано, что эти кристаллы представляют собой широкозонные полупроводники с ионно-ковалентным типом химической связи. Структурные параметры: для Ga_2SbP – $a = 5,769 \text{ \AA}$, $c/a = 1,988$ и $x = 0,214$, для In_2SbP – $a = 6,181 \text{ \AA}$, $c/a = 2,006$ и $x = 0,207$.

Электронные, колебательные и упругие свойства кристалла Zn_2SeTe были рассчитаны в статье [27]. Это тройное соединение также можно отнести к широкозонным полупроводникам ($E_g = 3,07 \text{ эВ}$). Анализ упругих свойств показал, что Zn_2SeTe является упругим и прочным кристаллом с высокой долей ионности химических связей Zn-Se и Zn-Te.

Структура антихалькопирита для Ge_2SiC была рассмотрена в сравнении со структурами халькопирита и квази-халькопирита в работе [28]. Полученные выводы, касающиеся антихалькопирита и описанные ранее, сохраняются и для Ge_2SiC .

И крайней статьей, касающейся антихалькопирита можно считать работу [29]. В ней рассматривается гипотетический кристалл Be_2SeTe . Было установлено, что это прямозонный полупроводник, у которого $E_g = 3,57$ эВ. Особенностью этого соединения является преимущественно ковалентный характер химической связи.

1.3. Теоретическое исследование кристаллов $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Be}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$)

Склонность реальных тройных соединений из множества $\text{II}_2\text{-V-VII}$ образовывать антиструктуры и общие правила формирования алмазоподобных соединений со структурой халькопирита естественным образом приводят к рассмотрению реальных соединений в гипотетически возможной структуре антихалькопирита.

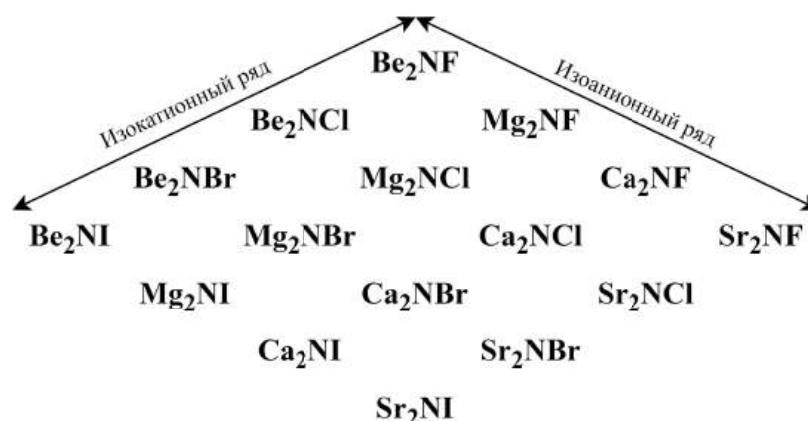


Рисунок 1 – Диаграмма Велькера для группы тройных соединений $\text{II}_2\text{-N-VII}$

Согласно правилам и закономерностям, выявленным Генрихом Велькером в 1952 году [30], подгруппа $\text{II}_2\text{-N-VII}$ группы $\text{II}_2\text{-V-VII}$ может быть представлена в виде диаграммы, которая показана на рисунке 1. Моделирование и исследование такой обширной группы соединений необходимо разбить на изучение отдельных изокатионных или изоанионных рядов.

В рамках текущего исследования было принято следующее распределение изокатионных рядов:

- По свойству диаграммы Велькера в её верхней части находятся соединения наиболее явно проявляющие свойства конкретной группы, в данном случае $\text{II}_2\text{-N-VII}$. Исходя из этого изокатионный ряд Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) целесообразно использовать для проверки

возможности существования кристаллов группы $\Pi_2\text{-N-VII}$ в структуре антихалькопирита, чтобы избежать непредвиденных осложнений в ходе диссертационного исследования.

- Изокатионные ряды $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) будут детально рассмотрены непосредственно в рамках диссертационного исследования.
- И в таком случае изокатионный ряд Sr_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) можно рассматривать как перспективное продолжение поиска новых полупроводниковых соединений с заданными свойствами в структуре антихалькопирита.

Учитывая вышесказанное, необходимо кратко описать результаты рассмотрения кристаллов Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) в структуре антихалькопирита, которые опубликованы в следующих работах: [31], [32], [33], [34], [35] и [36]. И так как теоретические основы методов расчета, применяемых при осуществлении исследований в рамках теории функционала плотности, будут детально рассмотрены далее в главе 2, а также в результативной части диссертации, то в данном разделе имеет смысл, с целью сведения самоповторения к минимуму, исключить описание методической части.

Соединения Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита характеризуются пространственной группой симметрии $I\bar{4}2d$, № 122. Атомы занимают следующие позиции Уайкоффа: Be – 8d ($x, 1/4, 1/8$), N – 4b ($0, 0, 1/2$) и A – 4a ($0, 0, 0$). В качестве начальных структурных параметров были приняты идеальные значения для структуры халькопирита: $x = 0,25$, $c/a = 2$. Значения структурных параметров для кристаллов Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита после оптимизации представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Оптимизированные значения структурных параметров Be_2NA

Be_2NA	a, Å	c, Å	c/a	x	Be-N, Å	Be-A, Å
Be_2NF	3,974	7,977	2,007	0,323	1,573	1,906
Be_2NCl	4,468	8,38	1,876	0,367	1,642	2,244
Be_2NBr	4,619	8,57	1,856	0,384	1,663	2,373
Be_2NI	4,811	8,938	1,858	0,408	1,7	2,56

Из данных в таблице 1 можно сделать вывод, что основные характеристики кристаллической структуры Be_2NA имеют тенденцию к увеличению с ростом атомного номера галогена. Эти изменения хорошо согласуются с изменениями атомных радиусов галогенов.

После установления кристаллической структуры необходимо рассмотреть особенности электронной структуры, так как, очевидно, наибольший научный и технический интерес пред-

ставляют именно полупроводниковые соединения. И более того, как было упомянуто выше в разделе 1.2, все ранее описанные кристаллы в структуре антихалькопирита были полупроводниковыми. Зонная структура была вычислена по всем направлениям высокой симметрии первой зоны Бриллюэна. Результаты расчёта, совместно с полной и проектированными плотностями электронных состояний, показаны на рисунке 2. Начало отсчёта по шкале энергии на графиках соответствует вершине валентной зоны.

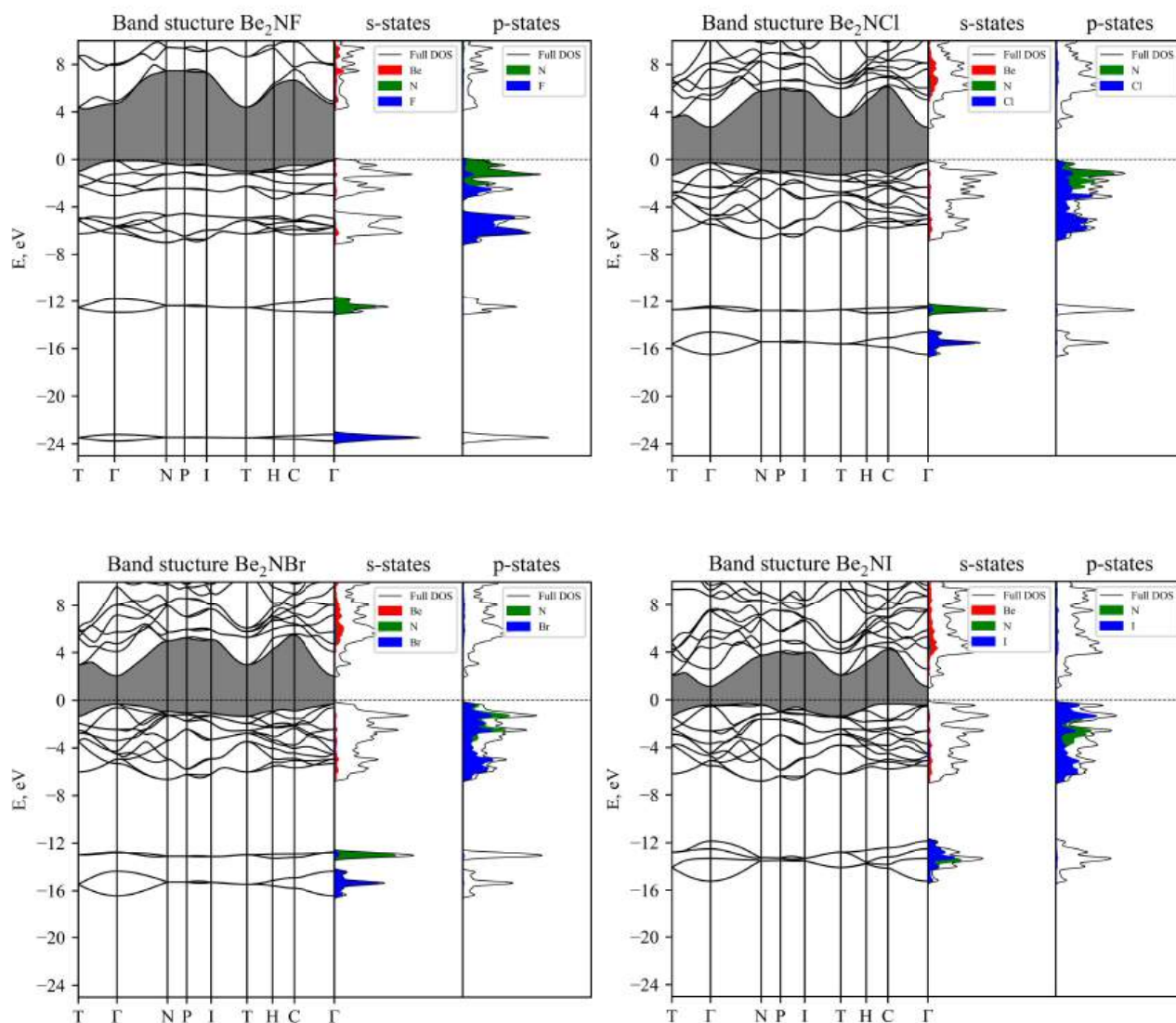


Рисунок 2 – Зонная структура, полная и проектированные плотности электронных состояний кристаллов Be_2NA со структурой антихалькопирита

Как видно, кристаллы Be_2NA являются широкозонными полупроводниками с шириной запрещенных зон: для Be_2NF – 4,47 эВ, для Be_2NCl – 3,33 эВ, для Be_2NBr – 2,73 эВ и для Be_2NI – 1,9 эВ. Сразу стоит отметить, что в таком случае, по свойствам диаграммы Велькера с рисунка 1, от кристаллов X_2NA ($\text{X} = \text{Mg}, \text{Ca}$; $\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита ожидаются

меньшие значения ширины запрещенной зоны, приближающие их к классическому полупроводниковому диапазону.

Валентная область состоит из трех разрешенных зон, но при этом для кристалла Be_2NF верхняя разрешенная зона претерпевает разрыв за счет «отделения» p -состояний электронов фтора. Средняя разрешенная зона с энергией около -12,5 эВ состоит из двух полос принадлежащих s -состояниям электронов азота. И две полосы нижней разрешенной зоны валентной области формируются преимущественно s -состояниями электронов атома A , и она закономерно смещается вверх при замене галогена в изокатионном ряду.

Для первичного рассмотрения типа химической связи были построены карты распределения электронной плотности (рисунок 3), функции электронной локализации (рисунок 4) и функции Ванье (рисунок 5).

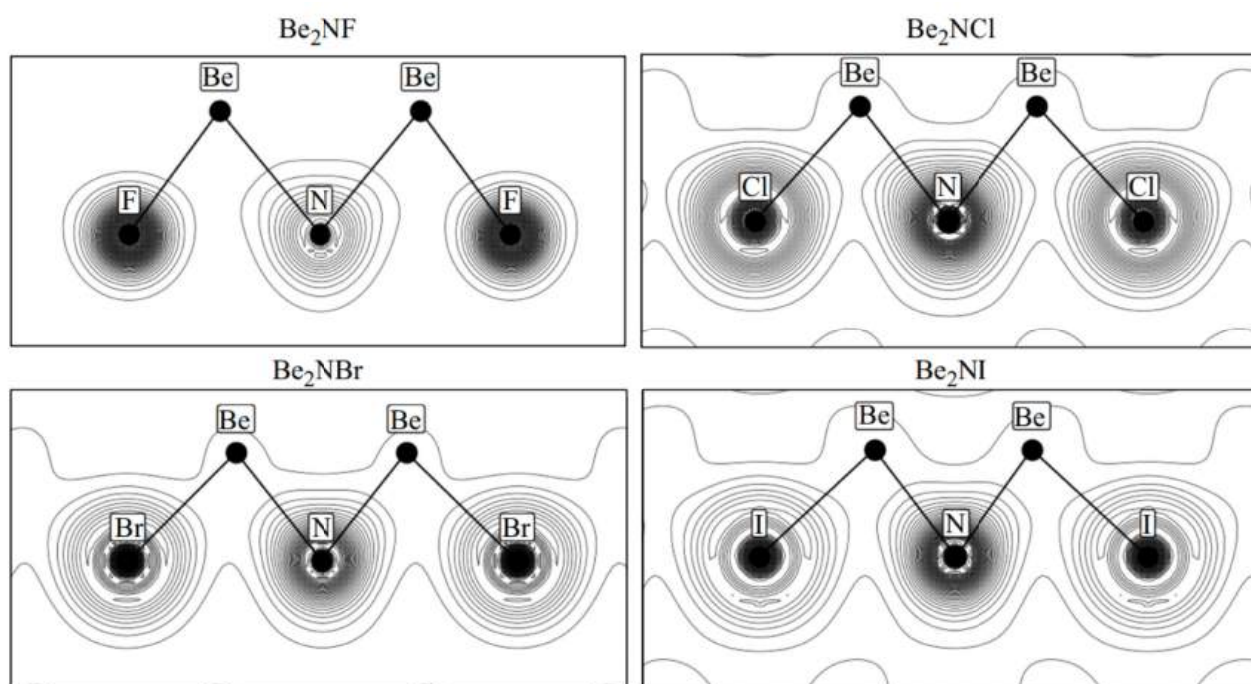


Рисунок 3 – Распределение (псевдо)электронной плотности кристаллов Be_2NA

На рисунке 3 четко просматривается сосредоточение электрического заряда на атомах азота и галогена. Это приводит к качественному выводу о высокой доле ионности связей бериллия с анионами. Причем по форме электронного облака можно судить об уменьшении ионного вклада в образование химической связи при продвижении по ряду Be_2NA , так как практически сферическая форма облака галогена для Be_2NF постепенно вытягивается в сторону бериллия. Причиной такого поведения может служить усиление гибридизации p -состояний N и A , которая визуально выражается в обобществлении заряда всех трёх атомов.

Функции электронной локализации (рисунок 4) для кристаллов Be_2NA позволяют более четко выделить области высокой плотности вероятности встретить два спаренных электрона, непосредственно участвующих в образовании химической связи. Как видно, электроны образующие химическую связь располагаются преимущественно около анионов, что характерно для ионного типа химической связи.

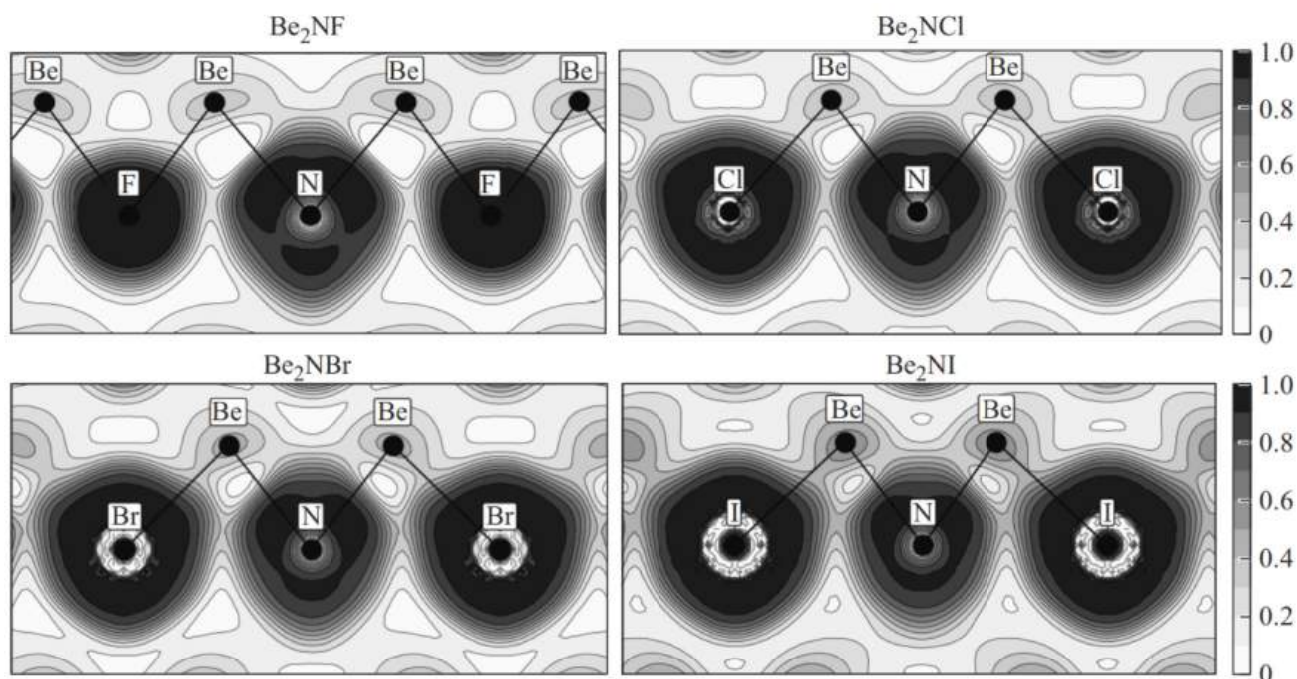


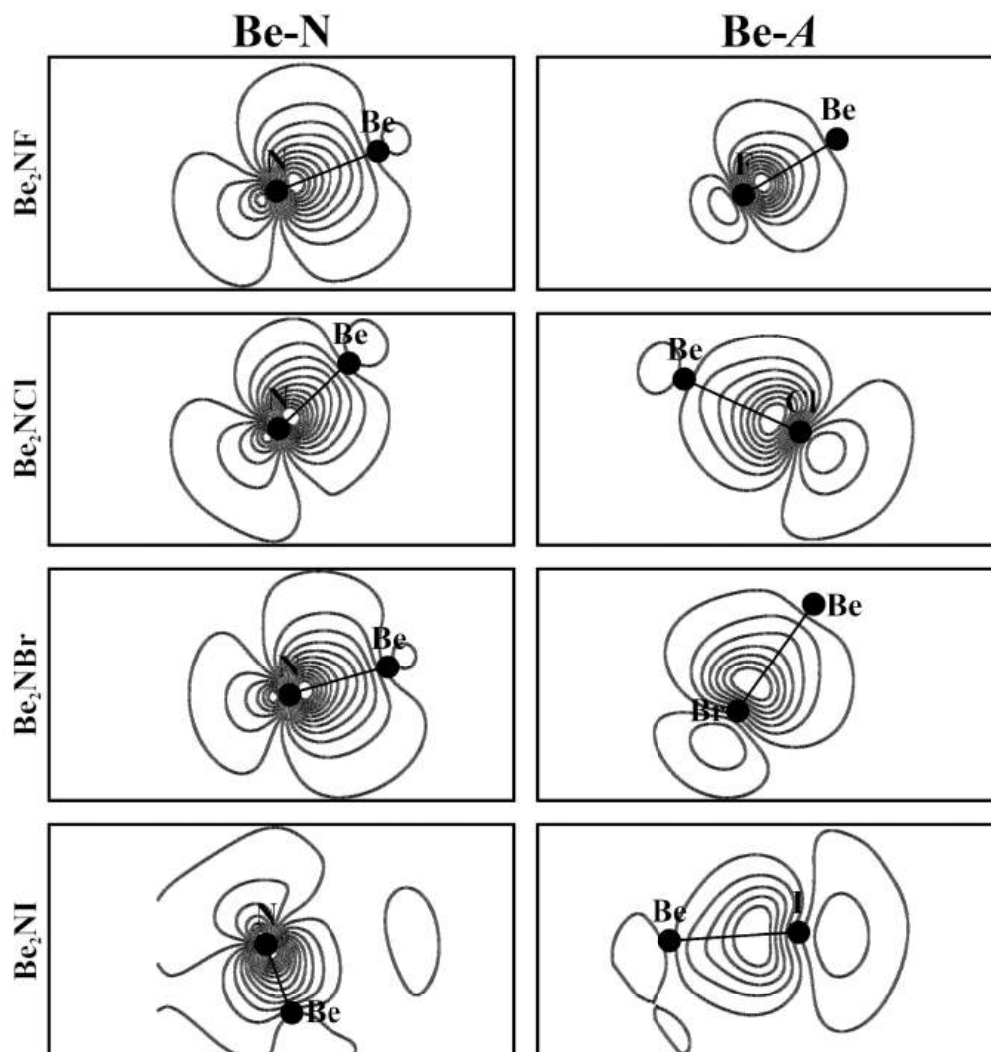
Рисунок 4 – Функция электронной локализации для кристаллов Be_2NA

Количественный анализ удобно проводить с использованием максимально локализованных функций Ванье (МЛФВ), которые представлены на рисунке 5.

По расположению центра функции Ванье можно определить степень ионности кристаллов, которая определяется соотношением [37]:

$$w_i = (2\beta - 1)^{\frac{N}{M}}, \quad (1)$$

где N – валентность катиона, M – координационное число, а параметр β определяется как отношение расстояния центра функции Ванье от катиона к длине связи.

Рисунок 5 – Функции Ванье для связей в кристаллах Be_2NA

Результаты определения степени ионности совместно с составляющими функционала локализации МЛФВ, описанными в разделе 2.6 представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения составляющих функционала локализации Ω , параметра β и степени ионности для кристаллов Be_2NA

Be_2NA	$\Omega_i, \text{\AA}^2$	$\Omega_D, \text{\AA}^2$	$\Omega_{\text{об}}, \text{\AA}^2$	$\beta (\text{Be-N})$	$\beta (\text{Be-A})$	$w_i (\text{Be-N}), \%$	$w_i (\text{Be-A}), \%$
Be_2NF	8,41	0,0004	1,84	0,731	0,834	67,95	81,76
Be_2NCl	12,56	0,0004	2,48	0,726	0,768	67,28	73,21
Be_2NBr	14,57	0,0008	2,7	0,727	0,758	67,35	71,84
Be_2NI	18,2	0,0028	3,23	0,727	0,738	67,38	68,92

Из таблицы следует, что все соединения являются ионными со степенью ионности более 67 %.

Фононные спектры были получены для всех высокосимметричных направлений первой зоны Бриллюэна. Результаты расчета представлены на рисунке 6.

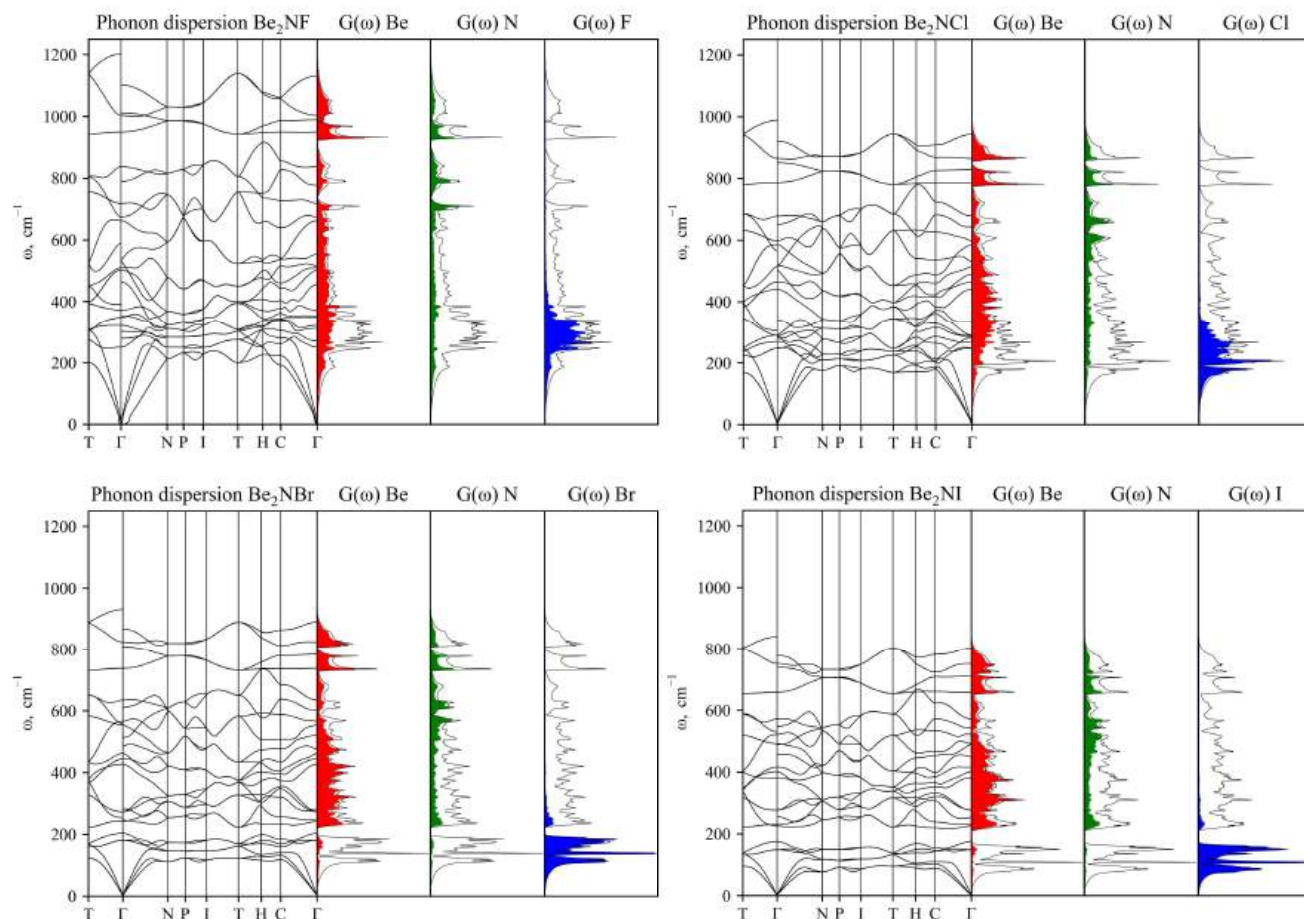


Рисунок 6 – Фононный спектр, полная и проектированные плотности фононных состояний кристаллов Be_2NA с решеткой антихалькопирита

Фононный спектр в центре зоны Бриллюэна не содержит мнимых частот, что говорит о динамической стабильности всех соединений Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в структуре антихалькопирита. Замена галогена при продвижении по ряду влияет на общую ширину спектра уменьшая её с ~ 1200 до $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$.

Основываясь на проектированных плотностях фононных состояний можно разделить спектр на две области по частоте $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$. Ниже этой частоты преимущественно располагаются колебания тяжелой подрешетки галогена, а выше находятся конкурирующие колебания бериллия и азота.

В ходе вычисления динамических свойств также были получены тензоры эффективных зарядов и диэлектрические константы для всех исследуемых соединений Be_2NA (таблица 3), включая изотропные части $\langle Z_{\text{atom}} \rangle = (\sum_i Z_{\text{atom},ii}) / 3$ (выделены жирным шрифтом) и $\epsilon = (2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}) / 3$.

Таблица 3 – Тензоры эффективных зарядов по Борну и диэлектрические константы кристаллов Be_2NA

Be_2NA	Be	N	A	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{\parallel}$	ϵ
Be_2NF	$\begin{pmatrix} 1,794 & 0 & 0 \\ 0 & 1,822 & -0,16 \\ 0 & -0,23 & 1,729 \end{pmatrix}$ 1,781	$\begin{pmatrix} -2,129 & -0,002 & 0 \\ 0,002 & -2,129 & 0 \\ 0 & 0 & -2,2 \end{pmatrix}$ -2,152	$\begin{pmatrix} -1,499 & -0,028 & 0 \\ 0,028 & -1,499 & 0 \\ 0 & 0 & -1,243 \end{pmatrix}$ -1,414	3,44	3,24	3,37
Be_2NCl	$\begin{pmatrix} 2,133 & 0 & 0 \\ 0 & 1,896 & 0,018 \\ 0 & -0,065 & 1,711 \end{pmatrix}$ 1,913	$\begin{pmatrix} -2,61 & -0,123 & 0 \\ 0,123 & -2,61 & 0 \\ 0 & 0 & -2,479 \end{pmatrix}$ -2,567	$\begin{pmatrix} -1,45 & 0,033 & 0 \\ -0,033 & -1,45 & 0 \\ 0 & 0 & -0,934 \end{pmatrix}$ -1,278	4,63	4,19	4,48
Be_2NBr	$\begin{pmatrix} 2,373 & 0 & 0 \\ 0 & 1,933 & 0,078 \\ 0 & 0,007 & 1,73 \end{pmatrix}$ 2,012	$\begin{pmatrix} -2,899 & -0,19 & 0 \\ 0,19 & -2,898 & 0 \\ 0 & 0 & -2,667 \end{pmatrix}$ -2,812	$\begin{pmatrix} -1,469 & 0,021 & 0 \\ -0,021 & -1,469 & 0 \\ 0 & 0 & -0,785 \end{pmatrix}$ -1,241	5,46	4,8	5,24
Be_2NI	$\begin{pmatrix} 2,846 & 0 & 0 \\ 0 & 1,996 & 0,149 \\ 0 & 0,109 & 1,761 \end{pmatrix}$ 2,201	$\begin{pmatrix} -3,442 & -0,283 & 0 \\ 0,283 & -3,442 & 0 \\ 0 & 0 & -3,018 \end{pmatrix}$ -3,301	$\begin{pmatrix} -1,579 & -0,072 & 0 \\ 0,072 & -1,579 & 0 \\ 0 & 0 & -0,512 \end{pmatrix}$ -1,223	7,73	6,38	7,28

Из вышеприведенной таблицы можно сделать выводы об уровне анизотропии кристаллов Be_2NA . В случае кристалла Be_2NF диагональные элементы тензоров эффективных зарядов и диэлектрической проницаемости близки по величине, что говорит о низком уровне анизотропии и подтверждает выводы об ионном характере химической связи. Но при этом в случае последовательной замены галогена анизотропия увеличивается, в химической связи появляется заметный ковалентный вклад.

Теперь рассмотрим частоты фононных колебаний в точке Γ , которые представлены в таблице 4 с учетом расщепления продольных (LO) и поперечных (TO) оптически мод. Элементарная ячейка Be_2NA состоит из 8 атомов, двух формульных единиц, что определяет 24 колебательные моды: 3 акустические и 21 оптическая. Оптические колебательные моды можно разбить на неприводимые представления следующим образом:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_1 + 2 A_2 + 3 B_1 + 3 B_2 + 6 E, \quad (2)$$

где A_1, A_2, B_1, B_2 – однократные неприводимые представления, E – двукратное.

Таблица 4 – Оптические частоты колебаний Be_2NA в точке Γ

Симметрия	Be_2NF	Be_2NCl	Be_2NBr	Be_2NI	Активность
A_1	657	510	460	379	КР
A_2	985	581	822	751	—
	645	860	563	521	
B_1	819	673	632	570	КР
	491	435	424	400	
	303	285	201	173	
B_2 TO/LO	1183/1084	983/916	929/864	839/776	ИК+КР
	571/518	561/514	556/510	529/546	
	372/445	301/336	251/281	225/254	
E TO/LO	932/993	782/846	736/807	658/739	ИК+КР
	700/771	593/647	551/563	490/487	
	484/513	460/497	441/482	414/454	
	355/336	285/282	270/270	275/276	
	329/284	265/276	239/242	228/224	
	230/261	242/245	177/177	147/147	

За исключением скрытой оптической моды с симметрией A_2 все частоты могут наблюдаться в спектрах комбинационного рассеяния (КР). В инфракрасном спектре можно установить наличие 10 оптических частот с симметрией B_2 и E . Моды A_1 и A_2 являются следствием колебаний только атомов бериллия, остальные моды носят смешанный характер.

И как итог, DFT-исследование изокатионного ряда Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) показало, что эти кристаллы являются диэлектриками с шириной запрещённой зоны, уменьшающейся с ростом атомного номера галогена (от 4,47 эВ для Be_2NF до 1,9 эВ для Be_2NI), а также выявило сильную ионную природу химической связи с заметной ковалентной составляющей. Анализ фононных спектров и диэлектрических свойств привел к выводу об устойчивости исследуемых структур. Полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшего рассмотрения группы $\text{II}_2\text{-N-VII}$ в структуре антихалькопирита с целью поиска широкозонных полупроводниковых стабильных ионных соединений.

Глава 2. Методы проведения теоретических исследований

2.1. Многочастичный Гамильтониан и метод Хартри-Фока

Большинство ключевых характеристик атомов, молекул или твердых тел могут быть получены через решение задачи на нахождение собственных функций *Гамильтониана* [38],

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (3)$$

Для соблюдения энергетического масштаба вышеуказанных систем, необходимо учитывать вклады двух типов частиц: электронов и ядер. Это порождает три типа взаимодействия, которые являются составными частями потенциального слагаемого $\hat{V}$ в уравнении (3):

- *Ядро-ядро*: Взаимодействие ядер описывается классическими кулоновскими силами, описание взаимодействия одного ядра со всеми остальными ядрами в явном виде трудно осуществимо в случае твердых тел, и тогда, с целью упрощения, прибегают к применению *метода Эвальда*.
- *Ядро-электрон*: Кулоновское действие со стороны ядер на один электрон. В ходе теоретических исследований на практике истинный потенциал ядер часто возможно заменить *псевдопотенциалом*.
- *Электрон-электрон*: Также кулоновское взаимодействие, но уже отдельных пар электронов. Именно этот тип взаимодействия делает точное аналитическое решение многочастичной задачи невозможным в большинстве случаев. На практике используются приближенные методы, и успех теоретических исследований в многом зависит от выбора данного приближения.

Слагаемое кинетической энергии $\hat{T}$ – это сумма кинетических энергий всех электронов и ядер, но последней можно пренебречь по двум причинам:

1. Ионы в несколько десятков тысяч раз тяжелее электронов.
2. Временной масштаб движения электронов много больше, чем у ядер, и тогда время отклика электронов на любое изменение положения ядер можно считать мгновенным. Это называется *приближением Борна-Оппенгеймера* [39].

В общем виде Гамильтониан системы из N_e электронов и N_n ядер принимает вид описываемый в работах [40] и [41]:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[-\sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right],\end{aligned}\quad (4)$$

где индексы i и j проходят по электронным степеням свободы, I и J – по ядерным.

Несмотря на то, что многочастичный Гамильтониан в уравнении (4) выглядит очень просто, точное решение для систем с более чем несколькими электронами невозможно. Для решения этой проблемы можно выделить два класса приближенных методов, которые дают хорошую точность [42]:

1. *Методы, основанные на волновой функции:* Волновая функция записывается в явной форме и используется для вычисления всех наблюдаемых характеристик.
2. *Методы, основанные на электронной плотности:* Волновая функция не записывается явно, вместо этого для описания характеристик системы используется электронная плотность.

Для дальнейшего описания будет полезно перейти от системы СИ, использовавшейся в уравнении (4), к *атомным единицам*, что позволит характеризовать величины атомных масштабов более естественным образом [43]. Для получения соответствующего масштабирования нужно принять $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$. Тогда получим следующее итоговое выражение [44]:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}.\quad (5)$$

Для описания метода Хартри-Фока переопределим уравнение (5) следующими образом:

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}_1(\vec{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{h}_2(\vec{x}_i, \vec{x}_j),\quad (6)$$

где $\vec{x}_i$ – обобщенные координаты, учитывающие пространственные и спиновые степени свободы.

Метод Хартри-Фока – это вариационный, основанный на волновой функции метод [45]. Несмотря на то, что данный многочастичный метод строится на основе одночастичных орбиталей, в виде одночастичных функций, каждый электрон взаимодействует с остальными электронами через *эффективный потенциал*.

Начать описание метода Хартри-Фока логично начать с описания классического метода Хартри. Тогда, простейшей волновой функцией является полученная из одночастичных орбиталей путем их прямого произведения

$$\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \phi_1(\vec{x}_1) \phi_2(\vec{x}_2) \dots \phi_N(\vec{x}_N).\quad (7)$$

Это называется *приближением Хартри* [46]. Но, стоит отметить, что волновая функция Хартри не удовлетворяет условию антисимметрии, которое устанавливает изменение знака фермионной волновой функции при нечетных перестановках электронных переменных. Оператор перестановки определяется по его действию на волновую функцию

$$\hat{P}_{ij} \Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = \Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N) = -\Phi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N). \quad (8)$$

Если применить оператор перестановки нечетное число раз, то волновая функция изменяет свой знак, сохраняя его в случае четного количества перестановок. Для учета данного условия необходимо изменить волновую функцию Хартри.

Вид волновой функции в общем случае системы ортонормированных орбиталей N -электронов может быть записан следующим образом:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (9)$$

где множитель в начале введен для нормировки. Волновая функция в форме из уравнения (9) удовлетворяет условию антисимметрии при любом количестве электронов. Это определитель, называемый *определителем Слейтера* [47], который можно представить следующим образом:

$$\Phi = \sum_i (-1)^{P(i)} \phi_{i_1}(\vec{x}_1) \phi_{i_2}(\vec{x}_2) \dots \phi_{i_N}(\vec{x}_N). \quad (10)$$

Форма орбиталей $\phi_i(\vec{x}_j)$ находится помощью вариационной процедуры минимизации, для этого найдем в явном виде математическое ожидание электронного Гамильтониана для вариационной волновой функции из уравнения (10)

$$E_H = \langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle. \quad (11)$$

Опуская некоторые математические выкладки, можно напрямую записать форму искомого математического ожидания Гамильтониана [48]:

$$\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \hat{h}_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \phi_i \phi_j | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_j \phi_i | \hat{h}_2 | \phi_i \phi_j \rangle \right]. \quad (12)$$

Теперь можно применить вариационный принцип к уравнению (12), при этом используя наиболее общий подход [49]. Более того, применением метода Лагранжа, необходимо учесть условие ортогональности для орбиталей ϕ_k . Тогда, выражение может быть записано, как

$$\delta F \equiv \delta \left[\langle \Phi | \hat{H}_e | \Phi \rangle - \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = 0, \quad (13)$$

где количество множителей Лагранжа равно N^2 .

Уравнение (13), после математических преобразований, приводит к следующему известному выражению:

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \phi_k(\vec{x}_1) + \sum_i \left\{ \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\vec{x}_2) \phi_k(\vec{x}_1)] d\vec{x}_2 - \right. \\ \left. - \int \phi_i^*(\vec{x}_2) \hat{h}_2 [\phi_i(\vec{x}_1) \phi_k(\vec{x}_2)] d\vec{x}_2 \right\} = \sum_i \lambda_{ki} \phi_i(\vec{x}_1). \end{aligned} \quad (14)$$

Общепринято записывать уравнение (14) с помощью орбитально-зависимых операторов $\hat{J}_i$ и $\hat{K}_i$, как

$$\left[\hat{h}_1 + \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \right] \phi_k = \sum_i \lambda_{ki} \phi_i, \quad (15)$$

где первое слагаемое – одночастичный оператор, а второе и третье – интегральные операторы. Теперь получается набор взаимозависимых одночастичных уравнений на собственные значения. Оператор $\hat{J}$ соответствует классическому взаимодействию распределений электронов заданных $|\phi_i|^2$ и $|\phi_k|^2$, и он называется *прямой составляющей*. Оператор $\hat{K}$, называемый *обменной составляющей*, не имеет классических аналогов и является прямым следствием свойства антисимметрии волновой функции. Оператор Фока [50] определяется, как

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (16)$$

и, используя данный оператор, уравнения (15) записываются достаточно просто:

$$\hat{F} \phi_k = \sum_{i=1}^N \lambda_{ki} \phi_i. \quad (17)$$

Уравнения в (17) имеют несколько различных решений, зависящих от различных множеств λ_{ki} . При это можно выбрать решение таким образом, чтобы λ_{ki} удовлетворяло условию

$$\lambda_{ki} = \delta_{ki} \epsilon_k, \quad (18)$$

где ϵ_k – просто новая форма множителей Лагранжа. Тогда можно переписать уравнения (17) как

$$\hat{F} \phi_k = \epsilon_k \phi_k. \quad (19)$$

Уравнение (19) представляет собой классическое уравнение на собственные значения. Для каждого k есть соответствующее уравнение, определяющее систему одночастичных уравнений, подобных уравнению Шрёдингера. Но неверно интерпретировать ϵ_k как энергетические уровни взаимодействующей системы, так как они относятся только к одноэлектронной картине. Согласно *теореме Купманса* [51] ϵ_k – это энергия, необходимая для удаления электрона с соответствующего одноэлектронного состояния.

Для учета спин-орбитального взаимодействия в определителе Слейтера [52] реализуется *неограниченный метод Хартри-Фока*. Или можно рассматривать линейную комбинацию более

чем одного определителя Слейтера как приближенную функцию, этот метод называется *проекционным методом Хартри-Фока* [53].

2.2. Теоремы Хоэнберга-Кона и уравнения Кона-Шема

В основе теории функционала плотности лежат теоремы Хоэнберга-Кона, введенные и доказанные Хоэнбергом и Коном в 1964 году [54].

Теорема I (Хоэнберг-Кон): Для любой системы взаимодействующих частиц, подверженных воздействию внешнего потенциала $V_{ext}(\vec{r})$, потенциал однозначно определяется плотностью частиц в основном состоянии.

Теорема II (Хоэнберг-Кон): Существует универсальный функционал электронной плотности $E[n]$, который применим к любому внешнему потенциалу $V_{ext}(\vec{r})$. Если внешний потенциал $V_{ext}(\vec{r})$ является полностью определённым, то экстремум функционала $E[n]$ достигается при электронной плотности, соответствующей основному состоянию $n(\vec{r})$.

Универсальный функционал для энергии $E[n]$ может быть получен с помощью плотности, и основное состояние – это глобальный минимум этого функционала.

Вырожденные основные состояния. Если более чем одна волновая функция соответствует энергии основного состояния системы, становится невозможным утверждение уникальности математического ожидания операторов основного состояния. В частности, нельзя доказать первую теорему Хоэнберга-Кона. Решение данного вопроса можно найти в теоремах Лейба-Леви [55].

Для определения *системы уравнений Кона-Шема* [56] применяется метод дифференцирования сложной функции, включая вычисление вариационных производных. Это справедливо для всех слагаемых за исключением кинетической энергии, которая может продифференцироваться напрямую по орбитали. Таким образом, получаем

$$\frac{\delta E_e}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r})} \right] \frac{\delta n(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (20)$$

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[V_{ext}(\vec{r}) + \underbrace{\int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{V_H} + \underbrace{\epsilon_{xc}[n] + n(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}}_{V_{xc}} \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (21)$$

Уравнения (21) – это фактически система уравнений, решаемых одновременно, которая представляет многочастичную задачу как совокупность одночастичных. Каждое из этих уравнений имеет форму подобную уравнению Шрёдингера

$$[\hat{T} + V_{eff}] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (22)$$

но с важным отличием: потенциал V_{eff} , определяемый как сумма V_H , V_{xc} и V_{ext} , зависит от плотности и, косвенно, от орбиталей. То есть любое изменение орбиталей влияет на потенциал, от которого они же и зависят.

Таким образом, естественный способ решения системы Кона-Шема – самосогласованный расчет, то есть на основе исходной плотности итеративно вычисляется новая путем подстановки в систему уравнений. Но такой, семантически простой метод обычно приводит к очень плохой сходимости. В общем случае, гораздо более подходящей группой методов являются, так называемые, *алгоритмы смешивания* [57]. Такие алгоритмы наилучшим образом определяют путь обновления на основе смешивания предыдущей и следующей плотностей на итерации. Среди самых распространенных способов смешивания можно выделить: простое [58], *смешивание Андерсона* [59], *смешивание Бройдена* [60], *смешивание Пулая* [61], *метод Крылова-Ньютона* [62] и другие.

Так же, как для теорем Хоэнберга-Кона, для уравнений Кона-Шема есть несколько важных *фундаментальных вопросов*, необходимых к рассмотрению.

Смысл собственных значений Кона-Шема. Ещё раз, в системе уравнений Кона-Шема, многочастичная система описывается с помощью набора одночастичных орбиталей (*орбиталей Кона-Шема*). Суммарное значение собственных энергий Кона-Шема может быть получено из системы уравнений (21), умноженной слева на соответствующую функцию $\phi^*(\vec{r})$, с последующим интегрированием по всему пространству и суммированием по всем индексам i . Данная последовательность операций приводит к выражению

$$\begin{aligned} \sum \epsilon_i = & T_s + \int d\vec{r} n(\vec{r}) V_{ext} + \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ & + \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) + \int d\vec{r} n^2(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n}, \end{aligned} \quad (23)$$

для которого отличие от функционала полной энергии, полученного ранее в разделе 2.3, может быть записано, как

$$\Delta E = \sum_i \epsilon_i - E_{tot}[n] = \frac{1}{2} E_H + \int d\vec{r} n^2(\vec{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n}. \quad (24)$$

Таким образом, собственные значения не могут быть интерпретированы как одночастичные энергии, поскольку полное описание многочастичной системы посредством совокупности одиночных частиц в общем случае является некорректным.

Но тем не менее, орбитали Кона-Шема, что доказано, дают очень точные описания характеристик зонной структуры и химических связей, и исследование этого феномена продолжается, как и поиск какого-либо физического значения [63].

Частичные заселенности и теорема Янака. Орбитали Кона-Шема имеют фундаментальное значение в теории функционала плотности. Несмотря на то, что их физический смысл остается теоретически неопределенным, эмпирически они обеспечивают достаточно точное описание электронной структуры. Согласно теореме Купманса собственные значения в теории Хартри-Фока представляют собой энергию, необходимую для удаления электрона с заданной орбитали. Схожая теорема была разработана Янаком в 1978 году для собственных значений Кона-Шема [64].

Теорема Янака была подвергнута сомнению в работе Валиева и Фернандо в статье [65]. Эта работа не снискала должного внимания, и теорема Янака применяется по сей день. Вероятнее всего, это связано с практической применимостью, как и в случае орбиталей Кона-Шема [66].

Одним важным выводом из теоремы Янака является связь между энергиями орбиталей Кона-Шема и разницей энергии между системами из N и $N + 1$ частиц. Тогда, можно записать

$$E_{N+1} - E_N = \int_N^{N+1} d n_M \frac{\partial E_M}{\partial n_M} = \int_N^{N+1} d n_M \epsilon_M, \quad (25)$$

где ϵ_M должна, при вариации, оставаться наивысшей заселенной орбиталью. В связи с тем, что теорема Янака предполагает удаление или добавление электрона исключительно с верхней заселённой орбитали, она вступает в противоречие с теоремой Купманса для метода Хартри-Фока. В рамках последнего электронные переходы могут быть произвольными. Несмотря на это, на практике теорема Янака часто применяется для расчётов, включающих переходы с произвольных энергетических уровней, в частности для определения энергии связи электронов с атомным ядром.

Орбитали Кона-Шема в базисе плоских волн. Процесс разложения орбиталей Кона-Шема в базисе плоских волн осуществляется следующим образом: [67]:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i \vec{G} \cdot \vec{r}) \equiv \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} |\vec{G}\rangle, \quad (26)$$

где $c_{i,\vec{G}}$ – коэффициенты разложения и нормирующий множитель $\frac{1}{\sqrt{\Omega}}$ выбирается для выполнения следующего условия:

$$\langle \vec{G}' | \vec{G} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} \exp(-i\vec{G}' \cdot \vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) = \delta_{\vec{G},\vec{G}}. \quad (27)$$

Естественным, для случаев рассмотрения твердых тел, способом описания потенциальной части эффективного Гамильтониана является преобразование Фурье [68]. Эффективный потенциал V_{eff} имеет периодичность решетки, и поэтому допустимы только те компоненты Фурье, для которых существуют волновые вектора в обратном пространстве кристалла. Таким образом

$$V_{eff}(\vec{r}) = \sum_m V_{eff}(\vec{G}_m) \exp(i\vec{G}_m \cdot \vec{r}), \quad (28)$$

где

$$V_{eff}(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} V_{eff}(\vec{r}) \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}) d\vec{r}, \quad (29)$$

и индекс m применяется к вектору обратного пространства для упрощения суммирования.

Вывод Фурье-представления для слагаемого Хартри приводит к следующему выражению [69]:

$$\frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 2\pi\Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} \frac{n(\vec{G})^2}{G^2}. \quad (30)$$

Слагаемое обменно-корреляционной энергии было записано как интеграл произведения двух функций. В таком случае преобразование Фурье приобретает очень простую форму, называемую *конволюцией* [70]

$$\begin{aligned} \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}) &= \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \int d\vec{r} n(\vec{G}) e^{-i\vec{G} \cdot \vec{r}} \epsilon_{xc}(\vec{G}') e^{-i\vec{G}' \cdot \vec{r}} = \\ &= \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \delta_{\vec{G}, -\vec{G}'} n(\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}') = \\ &= \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(-\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}) = \Omega_{cell} \sum_{\vec{G}} n(\vec{G}) \epsilon_{xc}(\vec{G}). \end{aligned} \quad (31)$$

Реализуя тривиальные математические выкладки для обменно-корреляционного потенциала, можно прийти к следующему результату

$$V_{xc}(\vec{G}) = \sum_{\vec{G}'} n_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \frac{d\epsilon_{xc}(\vec{G}')}{dn} + \epsilon_{xc}(\vec{G}). \quad (32)$$

Предположим, кристалл состоит из различных видов атомов, каждый из которых имеет индекс $k = 1, \dots, n_{sp}$. Ионный потенциал (или внешний потенциал) может быть определен в виде суперпозиции потенциалов изолированных атомов [71]

$$V_{ne}(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_k} \sum_{\vec{T}} V^k(\vec{r} - \vec{\tau}_{k,j}, j - \vec{T}). \quad (33)$$

В случае применения преобразования Фурье к функции из уравнения (33) приходим к выражению:

$$\begin{aligned} V(\vec{G}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\vec{r} V(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{k=1}^{n_{sp}} \sum_{j=1}^{n_k} \int_{\Omega} d\vec{u} V^k(\vec{u}) \exp(i\vec{G} \cdot (\vec{u} + \vec{\tau}_{k,j})) \underbrace{\sum_{\vec{T}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{T})}_{N_{cell}} = \\ &= \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{k=1}^{n_{sp}} \underbrace{\int_{\Omega} d\vec{u}}_{n_{sp}} V^k(\vec{u}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{u}) \sum_{j=1}^{n_k} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{\tau}_{k,j}) \equiv \sum_{k=1}^{n_{sp}} \frac{\Omega^k}{\Omega_{cell}} S^k(\vec{G}) V^k(\vec{G}), \end{aligned} \quad (34)$$

где

$$V^k(\vec{G}) = \frac{1}{\Omega^k} \int_{\Omega} V^k(\vec{r}) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (35)$$

– это форм-фактор, а

$$S^k(\vec{G}) = \sum_{j=1}^{n_k} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{\tau}_{k,j}) \quad (36)$$

– это структурный множитель.

В уравнении (34) очень удобно использовать сферически-симметричные функции, так как преобразование Фурье сферически-симметричной функции также сферически-симметрично. Представим, что для произвольной функции $f(\vec{r}) = f(r)$, тогда преобразование Фурье

$$\begin{aligned} f(\vec{G}) &= -\frac{1}{\Omega} \int r^2 f(r) \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) dr d\phi d\cos\theta = \\ &= -\frac{2\pi}{\Omega} \int r^2 f(r) \frac{\exp(iGr\cos\theta)}{iGr} \Big|_0^\pi dr = \\ &= -\frac{4\pi}{\Omega} \int r^2 f(r) \frac{\exp(-iGr) - \exp(iGr)}{iGr} dr = \\ &= \frac{4\pi}{\Omega} \int r^2 j_0(|\vec{G}|r) f(r) dr \equiv f(|\vec{G}|). \end{aligned} \quad (37)$$

Таким образом,

$$V^k(\vec{G}) = V^k(|\vec{G}|) \int_0^\infty dr r^2 j_0(|\vec{G}|r) V^k(r). \quad (38)$$

На практике, для вычисления невозможно использовать разложение по бесконечному числу плоских волн [72], и, если учесть что высокие частоты дают меньший вклад чем низкие, можно «обрезать» волновые вектора по следующему критерию

$$\frac{1}{2}|\vec{G}|^2 < E_{cut}. \quad (39)$$

Эта энергия обрезки зависит от системы, и необходимо изначально провести исследование сходимости для определения подходящего значения.

2.3. Электронная плотность в выражении полной энергии

Как было упомянуто ранее, решение многочастичного уравнения Шрёдингера для волновой функции основного состояний является неразрешимой задачей даже для относительно небольших систем. Альтернативным прямому решению уравнения Шрёдингера является замена обсуждения в терминах волновой функции $\Psi(\vec{r})$ рассмотрением электронной плотностью $n(\vec{r})$ [73]. Для многочастичной системы плотность $n(\vec{r})$ находится вычислением математического ожидания одночастичного оператора плотности для многочастичной волновой функции

$$\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1, N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (40)$$

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \langle \Psi | \hat{n}(\vec{r}) | \Psi \rangle = \sum_{i=1, N} \int \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \\ &= \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N + \dots = \\ &= N \int |\Psi(\vec{r}, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N, \end{aligned} \quad (41)$$

где $\{\vec{r}_i\}$ – множество переменных, связанных с каждым электроном. Так как волновая функция нормирована на единицу, то при интегрировании электронной плотности по всему пространству можно получить количество электронов

$$\int d\vec{r} n(\vec{r}) = N. \quad (42)$$

Переопределим слагаемые энергии для Гамильтониана через электронную плотность [74].

Выражение для энергии взаимодействия ядро-электрон запишется в краткой форме следующим образом:

$$E_{ne} = - \sum_I^{N_n} \int n(\vec{r}) \frac{Z_I}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} d\vec{r} = \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (43)$$

Линейный функционал, полученный для энергии взаимодействия ядро-электрон, является практически одинаковым для всех внешних одночастичных потенциалов, таких как, например, внешнее электрическое поле [75].

Схожий вывод для взаимодействия электрон-электрон гораздо сложнее, так как его нельзя точно свести к одночастичной плотности, это слагаемое записывается только через парную, двухчастичную плотность

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (44)$$

где $n^{(2)}$ – вероятность того, что электрон находится в точке $\vec{r}$, учитывая что второй электрон находится в точке $\vec{r}'$. Именно это слагаемое делает многочастичную задачу столь трудной. Если бы была известна эта двухчастичная условная вероятность, то задача решалась бы аналитически точно. Но рассматриваемый метод не подразумевает двухчастичной плотности, только одночастичную. В таком случае необходимо использование приближения. Таким образом если два электрона полностью *не коррелируют* между собой в парной плотности в уравнении (44), можно представить её как произведение одночастичных плотностей. Запишем $n^{(2)}$ через такое произведение с добавлением поправки

$$n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r})n(\vec{r}') + \Delta n^{(2)}(\vec{r}, \vec{r}'). \quad (45)$$

Энергия взаимодействия электрон-электрон из уравнения (44) может быть записана, как

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \Delta E_{ee}, \quad (46)$$

где второе слагаемое описывает ту самую поправку из уравнения (45).

Кинетическая энергия доставляет даже больше проблем, чем взаимодействие электрон-электрон, так как оператор кинетической энергии содержит производные и не может быть записан через электронную плотность, поскольку невозможно собрать волновые функции в квадрат нормы.

$$T = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} \Psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \nabla^2 \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N). \quad (47)$$

Для определения кинетической энергии, необходимо принять ключевое допущение теории функционала плотности. Оно состоит в том, что плотность может быть определена как сумма квадратов нормы одночастичных орбиталей

$$n(\vec{r}) = \sum_n^{N_e} |\phi_n(\vec{r})|^2. \quad (48)$$

Эти орбитали называются *орбиталями Кона-Шема*, и они также изначально неизвестны, как и орбитали в определителе Слейтера для теории Хартри-Фока. Форму из уравнения (48) нельзя назвать полностью приближенной. В данном случае, многочастичная система заменяется вспомогательной системой одночастичных орбиталей, имеющих такую же плотность основного состояния, что и реальная система. Если такую систему можно найти, то решение считается точным.

Кинетическая энергия может быть выражена через уравнение (48), которое представляет её как сумму кинетических энергий орбиталей Кона-Шема. Однако данное выражение не эквивалентно кинетической энергии реальной многочастичной системы. Таким образом кинетическая энергия выражается как одночастичная кинетическая энергия с добавлением поправки

$$T = -\frac{1}{2} \sum_n^{N_e} \int d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) + \Delta T. \quad (49)$$

В итоге, совмещая все слагаемые вместе, получим энергию основного состояния [76]

$$E = -\frac{1}{2} \sum_n^{N_e} \int d\vec{r} \phi_n^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_n(\vec{r}) + \int n(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r} + \\ + \frac{1}{2} \iint d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \Delta T + \Delta E_{ee}. \quad (50)$$

Кинетическая энергия не может быть продифференцирована напрямую по отношению к $n(\vec{r})$, но она может быть минимизирована относительно орбиталей, что, по своей сути, эквивалентно минимизации по $n(\vec{r})$.

Последним шагом к определению энергии основного состояния через электронную плотность является переопределение последних двух слагаемых уравнения (50), введенных как поправки для более близкого соответствия реальным многочастичным системам. В теории функционала плотности они играют критически важную роль, так как именно они влияют на точность приближения. Сумма этих двух слагаемых называется *обменно-корреляционной энергией*

$$E_{xc} = \Delta E_{ee} + \Delta T. \quad (51)$$

Основанием для введения этой энергии является различия между системами из N взаимодействующих и не взаимодействующих частиц. А именно:

- Обменная энергия – энергия отталкивания Паули, опущенная в слагаемом Хартри.
- Корреляционная энергия – энергия отталкивания между электронами.

Для большинства систем, за исключением самых элементарных, точно вычислить обмен и корреляцию невозможно, и качество расчета в рамках теории функционала плотности зависит

от того, какое приближение выбрать для вычислений, и насколько близко это приближение к точному значению. Обычно описание *обмена* (в теории Хартри-Фока учитывается только обмен) начинается с газа невзаимодействующих электронов [77], и затем, с постепенным усложнением, уже выполняется переход к системе взаимодействующих электронов [78], здесь же опустим этот долгий путь, и сразу перейдем к важному результату для системы взаимодействующих электронов. Для уравнений Хартри-Фока $\vec{k}$ -зависимые собственные значения энергии находятся, как

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{k^2}{2} - \frac{1}{2} \frac{k_F}{\pi} f(x), \quad (52)$$

где k_F – волновой вектор Ферми, и $x = \frac{k}{k_F}$, и

$$f(x) = 1 + \frac{1-x^2}{2x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right|. \quad (53)$$

Заметим, что в уравнении (52) кинетическая энергия свободного электрона дополнена отрицательной обменной энергией, то есть обмен уменьшает энергию, держа электроны с одинаковым спином на расстоянии, тем самым уменьшая кулоновское отталкивание.

Как было показано в разделе 2.1, а именно в уравнении (12), полная энергия в приближении Хартри-Фока может быть выражена, как сумма одночастичных энергий дополненная половиной обменного слагаемого

$$E_{HF} = 2 \sum_{\vec{k}} \epsilon(\vec{k}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \epsilon_{exch}(\vec{k}) = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{k_F} dk k^2 \left(\frac{k^2}{2} + \frac{1}{2} \epsilon_{exch}(\vec{k}) \right). \quad (54)$$

Учитывая, что радиус сферы содержащей один электрон из задачи газа невзаимодействующих электронов $r_s = \left(\frac{3V}{4\pi N} \right)^{1/3}$, и проводя тривиальные вычисления, можно получить

$$\frac{E_{HF}}{N} = \left(2 \frac{21}{r_s^2} - \frac{0,916}{r_s} \right). \quad (55)$$

Уравнение (55) приводит к важному выводу: значение r_s для металлов демонстрирует огромное влияние обменного слагаемого на полную энергию, и является ключевой составляющей в описании поведения реальных систем. Но теория Хартри-Фока приводит к расхождению эффективной массы (из-за логарифмического слагаемого) и значительной недооценки энергии связи в металлах, а в случае Li и вовсе приводит к положительному значению. И иногда, даже в рассмотрении газа невзаимодействующих электронов получаются более точные предсказания когезионной энергии, чем в методе Хартри-Фока.

Корреляционная энергия – разность между точной полной энергией и суммой кинетической и обменной энергий. Корреляции вытекают из общего поведения электронов, направленного на экранирование и уменьшение кулоновского взаимодействия. В отличие от обмена, корреляция более явна для электронов с противоположным спином, поскольку они находятся в более близких положениях.

Корреляционный вклад нельзя получить аналитически, но существует несколько важных предположений о форме корреляционной энергии:

- *Вигнер* [79]: Вигнер решил задачу аналитически в нижнем пределе радиуса r_s (кристалл Вигнера), предполагая, что в верхнем пределе r_s корреляционная энергия становится постоянной, и между этими пределами можно осуществить гладкую интерполяцию. Итоговое выражение:

$$\epsilon_c = -\frac{0,44}{r_s + 7,8}. \quad (56)$$

- *Гелл-Манн и Брюкнер* [80]: Гелл-Манн и Брюкнер предложили схематический метод, в котором суммируется бесконечный ряд диаграмм Фейнмана [81], корреляционная энергия вычисляется точно в верхнем пределе радиуса r_s :

$$\epsilon_c(r_s) = 0,311 \ln(r_s) - 0,048 + r_s(A \ln(r_s) + C) + \dots \quad (57)$$

В пределе малых значений r_s (57) переходит в результат Вигнера.

- *Квантовый метод Монте-Карло*: Точные вычисления в рамках квантового метода Монте-Карло приводят к нескольким значениям r_s в допустимом диапазоне, что может выражаться разными уравнениями для различных методов исследования. Самыми широко используемыми являются корреляционные потенциалы Пердью-Зунгера (PZ) [82] и Воско-Вилка-Нусаира (VWN) [83].

Для маленьких значений r_s , то есть для металлов, вклад корреляционной энергии незначителен, но для большого r_s он становится очень важным.

До данного момента речь шла о неполяризованных системах. В случае же наличия поляризации, $n^\uparrow \neq n^\downarrow$. Для каждого спина полная обменная энергия на электрон записывается через плотность конкретного спина, как

$$\epsilon_x^\sigma = \frac{E_x^\sigma}{N^\sigma} = -\frac{3}{4\pi} k_F^\sigma = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} n^\sigma \right)^{1/3}. \quad (58)$$

Спин-поляризованные обменная и корреляционная энергия обычно выражаются через радиус r_s и ζ :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi(n^\uparrow + n^\downarrow)} \right)^{1/3}, \quad \xi = \frac{n^\uparrow - n^\downarrow}{n^\uparrow + n^\downarrow}. \quad (59)$$

Тогда обменная энергия приобретает вид

$$\epsilon_x(r_s, \xi) = -\frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3}}{2}. \quad (60)$$

В практической части данной диссертации используется корреляционная энергия Пердью-Вонга (PW) [84], которая является уточнением методов Пердью-Зунгера и Воско-Вилка-Нусаира упомянутых выше. Выражение для корреляционной энергии записывается следующим образом:

$$\epsilon_c(r_s, \xi) = \epsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1 - \xi^4) + [\epsilon_c(r_s, 1) - \epsilon_c(r_s, 0)] f(\xi) \xi^4, \quad (61)$$

где

$$f(\xi) = \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2}, \quad (62)$$

и $f(0) = 0, f(1) = 1$ и $f''(0) = 1,709921$.

И обмен, и корреляция ведут к разделению электронов, поэтому удобно рассматривать их вклады как дырку окружающую каждый электрон, и отделяющую его от остальных. Обменно-корреляционная дырка – это вероятность найти электрон в точке $\vec{r}$, при том что другой электрон находится в точке $\vec{r}'$. Тогда плотность такой дырки является парной плотностью и выражается, как

$$n(\vec{r}, \sigma; \vec{r}', \sigma') = N(N-1) \sum_{\sigma_3, \sigma_4, \dots} d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}, \sigma; \vec{r}', \sigma'; \vec{r}_3, \sigma_3; \dots; \vec{r}_N, \sigma_N)|^2. \quad (63)$$

Переобозначая плотность дырки из уравнения (63) как $n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')$, обменно-корреляционная энергия может быть записана с помощью формулы Харриса [85] для адиабатической связи, что нужно для связывания случая отсутствия взаимодействия с полным взаимодействием:

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 d\lambda \frac{d\langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle}{d\lambda} - E_H, \quad (64)$$

где λ – константа связи, и значение $\lambda=0$ указывает на газ невзаимодействующих электронов, а $\lambda=1$ – на полное взаимодействие. Уравнение (64) можно переопределить с помощью теоремы Хеллмана-Фейнмана через среднюю плотность обменно-корреляционной дырки $\bar{n}_{xc}$, как

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (65)$$

Для описания обменно-корреляционной дырки вводятся разного рода приближения. При построении таких приближений необходимо выполнять ограничения, вытекающие напрямую из определения обменно-корреляционной дырки:

1. *Правило суммирования:* Интегрирование выражения (63) по всему пространству приводит к -1 на электрон,

$$\int d\vec{r} d\vec{r}' n_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = -N. \quad (66)$$

2. *Масштабирование:* Масштабирование для конкретных функционалов было получено Леви и Пердью [86]:

$$\begin{aligned} E_x[n_\lambda] &= \lambda E_x[n], \\ E_c[n_\lambda] &> \lambda E_c[n] \text{ для } \lambda > 1, \\ E_c[n_\lambda] &< \lambda E_c[n] \text{ для } \lambda < 1. \end{aligned} \quad (67)$$

3. *Одноэлектронный предел:* Для одноэлектронной плотности $n^{(1)}$

$$E_c[n^{(1)}] = 0 \text{ и } E_x[n^{(1)}] = -E_H[n^{(1)}]. \quad (68)$$

4. *Неравенство Лейба-Оксфорда* [87]: Обменно-корреляционная энергия должна удовлетворять неравенству

$$E_{xc}[n] \geq -1,68 \int d\vec{r} n(\vec{r})^{4/3}. \quad (69)$$

И как итог, что касается вида приближений удовлетворяющих ограничениям выше, то можно выделить два самых распространенных:

- **Приближение локальной плотности:** Обменно-корреляционный функционал представлен линейным функционалом от плотности

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})). \quad (70)$$

- **Обобщено-градиентное приближение:** При расчётах в данном приближении также учитываются градиенты: $|\nabla n(\vec{r})|, |\nabla n(\vec{r})|^2, \nabla^2 n(\vec{r}), \dots$. В общем виде можно записать

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\vec{r} f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})). \quad (71)$$

2.4. Псевдопотенциал

Для введения в концепцию псевдопотенциала рассмотрим задачу Кона-Шема для изолированного атома [88]. Если у атома только один электрон, то кулоновский потенциал – сферически-симметричный. Волновые функции могут быть разделены на радиальную и угловую компоненты

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \psi_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) = r^{-1} \phi_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (72)$$

Последнее равенство в уравнении (72) введено для упрощения уравнения Шрёдингера, и $Y_{lm}(\theta, \phi)$ – это нормированная сферическая гармоника. Сферически-симметричное уравнение Шрёдингера для главного квантового числа n можно свести к радиальному уравнению

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \phi_{nl} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ext}(r) - \epsilon_{n,l} \right] \phi_{nl} = 0. \quad (73)$$

В методе Кона-Шема вид одночастичных уравнений идентичен радиальному уравнению Шрёдингера, но с заменой чистого кулоновского потенциала на эффективный потенциал V_{eff} . Прямую замену можно провести только если V_{eff} также сферически-симметричен. В таком случае:

- Плотность:

$$n(\vec{r}) = \sum_{n,l,m}^{occ} |\psi_{n,l,m}(r)|^2 = \sum_{n,l}^{occ} (2l+1) |\psi_{n,l}(r)|^2 = n(r). \quad (74)$$

- Внешний потенциал (ионный кулоновский потенциал):

$$V_{ext}(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} = V_{ext}(r). \quad (75)$$

- Потенциал Хартри:

$$\begin{aligned} V_H(\vec{r}) &= \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \\ &= \int \frac{n(r')}{[(r-r'\cos\theta\sin\phi)^2 + (r'\cos\theta\sin\theta)^2 + (r'\sin\theta)^2]^{1/2}} r'^2 dr' d(\cos\theta) d\phi = V_H(r). \end{aligned} \quad (76)$$

- Обменно-корреляционный потенциал:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}[n(r)] + n(r) \frac{d\epsilon_{xc}[n(r)]}{dn} = V_{xc}(r). \quad (77)$$

- Полный эффективный потенциал:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r). \quad (78)$$

И тогда, состояния Кона-Шема для системы независимых частиц определяются угловым квантовым числом $L=l, m$, и одночастичные уравнения схожи с уравнением Шрёдингера для атома с одним электроном

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \psi_{nl} + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) - \epsilon_{n,l} \right] \psi_{nl} = 0. \quad (79)$$

Идея *псевдопотенциала* связана с заменой действия остовных электронов эффективным потенциалом [89].

Рассмотрим преобразование к псевдопотенциалу в самом общем случае. Предположим, существуют Гамильтониан $\hat{H}$, остовные состояния $\{|\chi_n\rangle\}$ и остовные собственные значения $\{E_n\}$. Представим одно валентное состояние $|\psi\rangle$ более гладким $|\phi\rangle$ в следующем виде:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n^{core} a_n |\chi_n\rangle. \quad (80)$$

Далее, домножим слева уравнение (80) на одно из остовных состояний. И так как валентные состояния ортогональны остовным,

$$\langle \chi_n | \psi \rangle = \langle \chi_n | \phi \rangle + \underbrace{\sum_n^{core} a_n \langle \chi_m | \chi_n \rangle}_{a_m} = 0. \quad (81)$$

Также можно переписать правую часть первого равенства уравнения (81) через псевдофункцию $|\phi\rangle$

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_n \langle \chi_n | \phi \rangle |\chi_n\rangle. \quad (82)$$

И применяя Гамильтониан к уравнению (82), получаем выражение

$$\hat{H} |\phi\rangle + \sum_n^{core} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \phi \rangle = E |\phi\rangle. \quad (83)$$

И как итог, гладкая, псевдоволновая функция подчиняется эффективному уравнению и дает такую же собственную энергию, как настоящая валентная волновая функция. В случае изолированных атомов, индексы n означают составной индекс nlm_l , включающий главное квантовое число n , орбитальное квантовое число l и магнитное квантовое число m_l . Но, так как потенциал не содержит некоторые слагаемые (например, связь $\vec{L} \cdot \vec{S}$), которые снимают вырождение m_l , можно только квантовые числа n и l . И можно переписать уравнение (83) как уравнение на собственные значения гладкой псевдоволновой функции, тогда

$$(\hat{H} + \hat{V}_{nl})|\phi\rangle = E|\phi\rangle. \quad (84)$$

Так как, по определению, $E > E_n$, дополнительный потенциал – это потенциал отталкивания, и он частично нейтрализует притягивающий кулоновский потенциал. И итоговый потенциал много меньше исходного. Также, для достижения оптимальных гладкости и переносимости, необходимо выполнение четырех критериев Хаманн, Шлютер и Чанг [90] для псевдопотенциалов в *эталонной конфигурации* (то есть, атомной конфигурации, для которой сгенерирован псевдопотенциал).

Для генерации *сохраняющего норму псевдопотенциала*, необходимо выполнить следующие шаги [91]:

1. Решить полноразмерную атомную систему.
2. Выбрать основные и валентные состояния.
3. Сгенерировать псевдопотенциал $V_{nl}(r)$ для валентных состояний. Это можно сделать несколькими способами, например, методом Керкера [92]. В этом методе для остова принимается параметризованная аналитическая функция в виде $\phi_{nl}^{PS}(r) = e^{p(r)}$, где $p(r)$ – полином четвертого порядка, совпадающий с истинным решением и его производными в r_c .
4. После нахождения псевдоволновой функции, псевдопотенциал определяется с помощью обращения уравнения Шрёдингера следующим образом:

$$V_{nl, total}(r) = \epsilon - \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{\frac{d^2}{dr^2} \phi_{nl}^{PS}(r)}{\phi_{nl}^{PS}(r)} \right], \quad (85)$$

где $\phi(r)$ определяется из $\psi(r) = r \phi(r)$.

5. Потенциал $V_{nl, total}(r)$ содержит не только необходимый ионный вклад, но ещё и вклады слагаемых Хартри и обменно-корреляционного, их необходимо вычесть.

$$V_{nl}(r) = V_{nl, total}(r) - V_{H, xc}^{PS}(r), \quad (86)$$

где вклады Хартри и обменно-корреляционный вычислены для заданных псевдоволновых функций. Это действие называется *разэкранирование*.

Вышеуказанный способ получения $V_{nl}(r)$ – не единственный. В общем случае есть два противоположных направления:

1. Хорошая переносимость $\Rightarrow$ маленький r_c .
2. Большой $r_c \Rightarrow$ более гладкие псевдопотенциалы.

Хороший псевдопотенциал находит баланс между этими двумя направлениями. Это могут быть модификации сохраняющих норму псевдопотенциалов, такие как полулокальные потенциалы [93], или нелокальные потенциалы Кляйнмана-Байландера [94].

В 1990 году, Вандербильт [95] представил радикально новый метод генерации псевдопотенциалов, путем смягчения условия сохранения нормы. Псевдопотенциалы, сгенерированные таким образом (из-за их мягкости) требуют намного меньшей обрезки плоских волн и много меньшего их количества. По этой причине их называют *ультрамягкие псевдопотенциалы*.

2.5. Функция электронной локализации

Современную химию трудно представить без принципа Паули, ведь этот принцип является основой для многих химических концепций.

Принцип Паули был применён при формировании огромного количества химических понятий (например, правил Гиллеспи [96]), большинство из которых могут быть достаточно хорошо описаны через функцию электронной локализации (ELF).

Первая формулировка, аналогичная функции электронной локализации, принадлежала Курту Артманну [97]. Было установлено, что максимум плотности вероятности располагается в местах нахождения химических связей. Но прямые исследования достаточно трудны для практических расчетов [98], тогда Джон Леннард-Джонс показал [99], что для изучения принципа Паули достаточно только два электрона, что значительно проще. Он обнаружил, что если один электрон находится в точке $\vec{r}$, то вероятность встретить другой электрон в окрестности первого ничтожно мала, что подразумевает разделение системы на области, определяемые самой системой посредством взаимодействия частиц.

Даже электроны с противоположным спином отталкиваются друг от друга. Это не относится к принципу Паули, и эффект кратно меньше, поэтому окрестность одного электрона всё же допускает нахождение другого, с противоположным спином, формируя тем самым, так называемую, парную область, что соответствует предположениям Косселя [100].

Леннард-Джонс сделал ещё один шаг вперед, присвоив каждой парной области локализованную орбиту. Такие орбитали вне своей области асимптотически стремятся к нулю. Их называют «химическими орбиталями» из-за их близости к химическим определениям, основанным на электронных парах. Кроме того, они могут быть использованы при вычислении измеримых величин наравне с обычными (делокализованными, каноническими) орбиталями. Но примене-

ние операций симметрии приводит к различным результатам для локализованных и канонических орбиталей. В случае отсутствия вырождения канонические орбитали всегда преобразуются сами в себя без учета знака, а локализованные орбитали могут переходить одна в другую. Например, линейная комбинация (σ , π) канонических орбиталей для молекулы этилена дает две локализованные орбитали, их называют «банановые связи» C-C, которые меняются местами при отражении в атомной плоскости. Генерация локализованных орбиталей может быть проблематичной в группах симметрии, допускающих вырождение: на практике локализацию может определять только минимальный числовой эффект. Это можно увидеть, например, в молекуле бензола [101], в которой имеется девять (шесть σ и три π) электронных пар. С другой стороны, невозможно сгенерировать девять эквивалентных областей на шестичленном кольце, так как это совместимо только с трех- или девятикратными осями вращения, но не с шестикратной осью.

Поэтому целесообразно вернуться к исходной трактовке Леннарда-Джонса. Посредством интегрирования по всем координатам остальных $N - 2$, можно математически уменьшить парную плотность вероятности двух электронов. Но шесть координат по-прежнему остается сложным выбором для трехмерной концепции химической связи. Возможным выходом из данного положения является использование одноэлектронной плотности, которую можно разделить на вклады от различных атомных орбиталей. Эти орбитали, в первоначальной формулировке из анализа заселенностей Малликена [102], не определены точно, что приводит к некоторой произвольности, которую необходимо ограничивать дополнительными условиями, например, условия Дэвидсона [103] или Альрихса [104]. Ещё одним способом можно назвать использование «естественных» связующих орбиталей [105]. А также возможно заменить сферические атомы [106] несферическими [107]. И наконец, необходимо упомянуть процедуру Бадера [108], в которой вообще не используется система отсчета, а только плотность как функция от позиционных координат и их производных.

Разрешение трудностей описанных выше было осуществлено Лукеном и Калберсоном [109], и именно они ввели прямой предшественник функций электронной локализации. Они исследовали изменение области одного электрона $B(\vec{r})$ при различных $\vec{r}$, и обнаружили что максимальное изменение области наблюдается на её границе. Для фиксирования изменений использовался интеграл перекрытия.

Беке и Эджкомб предложили использовать разложение парной плотности в ряд Тейлора [110]. Они показали, что для малых расстояний $s = |\vec{r} - \vec{r}'|$ имеет весомый вклад только вторая производная парной плотности P , сферически усредненная около $\vec{r}$, для электронов с одинаковым спином

$$P(\vec{r}, s) = \frac{1}{2} s^2 C(\vec{r}) + \dots, \quad (87)$$

и, следовательно, можно ограничиться только значением $C(\vec{r})$, которое зависит от $\vec{r}$.

В случае простейшей волновой функции в виде определителя Слейтера, $C(\vec{r})$ и электронная плотность могут быть вычислены следующим образом:

$$C(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i n_i |\phi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla n|^2}{n}, \quad (88)$$

$$n = \sum_i n_i |\phi_i|^2.$$

При этом Беке и Эджкомб ввели два дополнительных правила масштабирования:

1. В качестве эталона используется однородный электронный газ. В такой системе $C(\vec{r})$ зависит только от плотности:

$$C(\vec{r}) \rightarrow C_h(\vec{r}) = n^{5/3}. \quad (89)$$

2. Ограничение диапазона возможных значений нулем и единицей. Хотя это второе правило масштабирования удобно для сравнения числовых данных, оно не играет решающей роли.

Новую масштабированную функцию Беке и Эджкомб называли *функцией электронной локализации* (ELF):

$$ELF = \left\{ 1 + \left[\frac{C(\vec{r})}{C_h(n(\vec{r}))} \right]^2 \right\}^{-1}. \quad (90)$$

ELF принимает максимальное значение ($\rightarrow 1$), когда $\vec{r}$ находится внутри парной области, где P практически не меняется, а C мало, а минимальное значение ELF ($\rightarrow 0$) наблюдается на границе между двумя парными областями. В однородном электронном газе ELF везде имеет значение $1/2$.

Одним из способов анализа функции электронной локализации является исследование пространственной области (область f -локализации), в которой допустимо $ELF \geq f$, где f – константа [111]. Для больших значений f существует только один аттрактор для каждой области f -локализации. При меньшем значении f разные домены f -локализации соприкасаются в одной точке, которая называется седловой точкой ELF . Эти значения приводят к слиянию доменов, и для каждого домена существуют больше одного аттрактора. Химическую связь описывают те f -интервалы, для которых определен только один аттрактор. Разделение между ядром и валентными областями наблюдается более четко, чем разделение внутри валентной оболочки. В частности разделение пар с двойной связью – слабое [112].

Количественные показатели также могут быть получены с помощью *ELF* (количественные показатели заряда, объема и так далее). Общее число электронов может быть получено путем интегрирования электронной плотности по пространству. *ELF* дает электронные числа, которые обычно согласуются с химическими предсказаниями, например *два* для области, назначенной паре электронов. С другой стороны, особые электронные числа появляются из-за вышеупомянутых эффектов перекрытия, такие как $\approx 3/2$ для связи C-C в бензоле или ≈ 8 для валентной оболочки атома Ne [113]. Примечательно, что в ионных твердых телах *ELF* предсказывает электронные числа, соответствующие числам, полученным из формальных зарядов [114].

2.6. Функции Ванье

Как уже описывалось ранее, в приближении независимых частиц основное электронное состояние системы определяется набором одночастичных орбиталей и их заселенностей. Обычно, в периодических системах орбитали являются функциями Блоха $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r})$, характеризуемые волновым вектором $\vec{k}$, лежащим внутри зоны Бриллюэна, и индексом зоны n . Но также существуют и другие способы описания периодических систем, одним из которых можно выбрать представление, введенное в 1937 году Грегори Ванье [115] и позднее развитое Коном [116] и Клуазо [117]. *Локализованные функции Ванье*, характеризуемые индексом ячейки $\vec{R}$ и индексом n , схожим по смыслу номеру зоны, можно получить из блоховских функций путем унитарных преобразований, но в отличие от последних функции Ванье не являются собственными состояниями Гамильтониана, и, таким образом, определение энергии может быть заменено нахождением пространственной локализации.

В ранней теории твердого тела функции Ванье вычислялись редко, их в основном использовали для взятия некоторых производных, например, для нахождения эффективной массы в электронной динамике. Чего нельзя сказать о химических «локализованных молекулярных орбиталях», ведь, как можно судить по работам Бойса [118], Фостера [119], Эдмистона и Рюденберга [120], они играли весомую роль в вычислительной химии с момента её зарождения. Локализованные орбитали лучше, чем собственные состояния, описывают природу химической связи в материалах.

Самая существенная проблема функций Ванье – они полностью не уникальны. Решением данной проблемы является введение критерия «*максимальной локализации*» [121] для определе-

ния уникального набора функций Ванье для заданного кристаллического диэлектрика. Этот метод схож по духу локализованным молекулярным орбиталям, но для твердых тел он всё же требует некоторых доработок из-за ограничений применимости оператора положения в периодических системах [122]. Данная проблема была решена с использованием «современной теории» поляризации, представленной в трудах Кинг-Смита, Вандербильта [123] и Ресты [124]. Кроме того, в сопутствующем исследовании [125] был разработан обобщенный метод анализа заселенных состояний металла, позволяющий дальнейшие вычисления функций Ванье.

Как известно, собственные функции (состояния) Гамильтониана кристалла, как следствие трансляционной симметрии, имеют вид блоховских функций $|\psi_{n\vec{k}}\rangle$:

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{R}}] = 0 \Rightarrow \psi_{n\vec{k}} = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (91)$$

где $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ имеет периодичность кристалла.

Для построения локализованного «волнового пакета» в реальном пространстве необходимо осуществить интегрирование в $\vec{k}$ -пространстве блоховских функций по всей зоне Бриллюэна. Таким образом, получаем

$$w_0(\vec{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (92)$$

где V – объем примитивной ячейки в реальном пространстве. Уравнение (92) можно трактовать, как функцию Ванье, относящуюся к элементарной ячейке, выбранной за исходную.

Для получения более общего выражения необходимо добавить фазовый множитель $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$ в интеграл выше, где $\vec{R}$ – вектор решетки в реальном пространстве, что равносильно трансляции функции Ванье на $\vec{R}$. Тогда, общий вид функции Ванье $\vec{R}n$, то есть в ячейке $\vec{R}$, связанной с зоной n , переходя к векторным обозначениям можно записать следующим образом:

$$|\vec{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\psi_{n\vec{k}}\rangle. \quad (93)$$

Легко показать, что $|\vec{R}n\rangle$ – ортонормированы, и что две функции Ванье $|\vec{R}n\rangle$ и $|\vec{R}'n\rangle$ преобразуются одна в другую через трансляцию на вектор $\vec{R} - \vec{R}'$ [126]. Уравнение (93) имеет вид преобразований Фурье, и, разумеется, можно определить обратное преобразование

$$|\psi_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{R}n\rangle. \quad (94)$$

Уравнения (93) и (94) задают унитарные преобразования между состояниями Блоха и Ванье, и тогда оба этих представления одинаково подходят для описания подпространства зон, даже не смотря на то, что функции Ванье – не собственные для Гамильтониана. Эквивалентность

этих двух представлений также можно продемонстрировать в выражении для проекционного оператора для зон P , записанным для обоих случаев:

$$P = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\vec{k} |\psi_{n\vec{k}}\rangle \langle \psi_{n\vec{k}}| = \sum_{\vec{R}} |\vec{R}n\rangle \langle \vec{R}n|. \quad (95)$$

Для введения максимально локализованных функций Ванье определяется функционал описывающий дисперсию координаты (далее функционал локализации) в виде [127]

$$\Omega = \sum_n [\langle \vec{0}n | r^2 | \vec{0}n \rangle - \langle \vec{0}n | \vec{r} | \vec{0}n \rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \vec{r}_n^2], \quad (96)$$

что есть – дисперсия координаты для функций Ванье домашней элементарной ячейки около их центров. Это, по своему смыслу, твердотельный эквивалент критерия Фостера-Бойса из квантовой химии [128]. Задача максимальной локализации тогда сводится к минимизации функционала из уравнения (96), который может быть естественным образом разделен на две составляющие:

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega}, \quad (97)$$

где

$$\Omega_I = \sum_n \left[\langle \vec{0}n | r^2 | \vec{0}n \rangle - \sum_{\vec{R}m} |\langle \vec{R}m | \vec{r} | \vec{0}n \rangle|^2 \right] \quad (98)$$

– калибровочно-независимое слагаемое, которое не изменяется при процедуре минимизации, и

$$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{\vec{R}m \neq \vec{0}n} |\langle \vec{R}m | \vec{r} | \vec{0}n \rangle|^2 \quad (99)$$

– калибровочно-зависимое слагаемое, которое сводится к минимуму. Причем для калибровочно-зависимого слагаемого также возможно разделение на диагональные и недиагональные компоненты $\tilde{\Omega} = \Omega_D + \Omega_{OD}$. Подробнее сама процедура минимизации описана в работе [129].

2.7. Первопринципная динамика решетки

Основным приближением, позволяющим связать колебательные степени свободы и электронные, является *адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера* [130]. В этом приближении динамические свойства решетки системы определяются собственными значениями ϵ и собственными функциями Φ уравнения Шрёдингера:

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_I^2} + E(\vec{R})\right) \Phi(\vec{R}) = \epsilon \Phi(\vec{R}), \quad (100)$$

где $\vec{R}_I$ – координата I -того ядра, M_I – его масса, $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_I\}$ – множество всех ядерных координат и $E(\vec{R})$ – энергия ионов системы, которую обычно называют *энергетической поверхностью Борна-Оппенгеймера*. На практике, $E(\vec{R})$ – это энергия основного состояния системы взаимодействующих электронов в поле неподвижных ядер, Гамильтониан которой, действующий на электронные переменные и зависящий от $\vec{R}$ параметрически, может быть выражен, как

$$H_{BO}(\vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + E_N(\vec{R}), \quad (101)$$

где Z_I – заряд I -того ядра и $E_N(\vec{R})$ – электростатическое взаимодействие между различными ядрами:

$$E_N(\vec{R}) = \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}. \quad (102)$$

Равновесную конфигурацию системы можно из условия равенства нулю сил, действующих на атомы:

$$\vec{F}_I \equiv -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = 0. \quad (103)$$

Частоты колебаний ω определяются с помощью Гессиана энергии Борна-Оппенгеймера, масштабированного ядерными массами:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} - \omega^2 \right| = 0. \quad (104)$$

Таким образом, вычисление равновесной геометрии и колебательных свойств сводится к нахождению первой и второй производных по энергетической поверхности Борна-Оппенгеймера. Для решения этой задачи используется теорема Хеллмана-Фейнмана [131], которая говорит что первая производная собственных значений Гамильтониана H_λ , зависящего от параметра λ , описанного в разделе 2.3, задается математическим ожиданием производной Гамильтониана:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle, \quad (105)$$

где Ψ_λ – собственная функция H_λ , связанная с собственным значением E_λ , через $H_\lambda \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda$. В приближении Борна-Оппенгеймера ядерные координаты являются параметрами электронного Гамильтониана из уравнения (101). Сила, действующая на I -тое ядро в основном состоянии, определяется выражением

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} = -\left\langle \Psi(\vec{R}) \left| \frac{\partial H_{BO}(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I} \right| \Psi(\vec{R}) \right\rangle, \quad (106)$$

где $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ – волновая функция электронного основного состояния Гамильтониана Борна-Оппенгеймера. Явно увидеть зависимость Гамильтониана от $\vec{R}$ можно с помощью слагаемого, описывающего электрон-ионное взаимодействие, которое связано с электронными степенями свободы только через плотность электронного заряда. Теорема Хеллмана-Фейнмана гласит, что в таком случае

$$\vec{F}_I = -\int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} - \frac{\partial E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I}, \quad (107)$$

где $V_{\vec{R}}(\vec{r})$ – потенциал взаимодействия ядро-электрон,

$$V_{\vec{R}}(\vec{r}) = -\sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (108)$$

и $n_{\vec{R}}(\vec{r})$ – электронная плотность основного состояния, соответствующая ядерной конфигурации $\vec{R}$. Гессиан энергии Борна-Оппенгеймера из уравнения (104) получается дифференцированием сил Хеллмана-Фейнмана по ядерным координатам,

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} \equiv -\frac{\partial \vec{F}_I}{\partial \vec{R}_J} = \int \frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J} \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I} d\vec{r} + \int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J} d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_I \partial \vec{R}_J}. \quad (109)$$

Уравнение (109) показывает, что для вычисления Гессиана необходимо нахождение электронной плотности основного состояния $n_{\vec{R}}(\vec{r})$ совместно с *линейным откликом* на изменение положения ядер $\frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_J}$. Впервые такой вывод был получен Ди Чикко и Джонсоном [132] и Пиком, Коэном и Мартином [133]. Матрицу Гессиана обычно называют матрицей *межатомных силовых констант*.

Теперь рассмотрим вычисление линейного отклика в теории функционала плотности. Эта процедура обычно называется *теорией возмущения функционала плотности*, она была разработана Зейном [134], Барони [135] и Гонзе [136].

Для обобщения и упрощения предположим, что внешний потенциал, действующий на электроны, представлен дифференцируемой функцией от множества параметров $\lambda \equiv \{\lambda_i\}$ (для динамики решетки $\lambda_i \equiv \vec{R}_I$). Согласно теореме Хеллмана-Фейнмана, первая и вторая производные энергии основного состояния задаются выражениями

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int \frac{\partial V_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_i} n_\lambda(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (110)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \frac{\partial^2 V_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} n_\lambda(\vec{r}) d\vec{r} + \int \frac{\partial n_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_j} d\vec{r}. \quad (111)$$

Отклик электронной плотности $\frac{\partial n_\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_i}$ из уравнения (111) может быть получен линеаризацией электронной плотности, описанного в разделе 2.3. Линеаризация приводит к следующему выражению:

$$\Delta^\lambda n(\vec{r}) = 4\Re \left(\sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\vec{r}) \Delta^\lambda \psi_n(\vec{r}) \right), \quad (112)$$

где Δ^λ определяется, как

$$\Delta^\lambda F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} \Delta \lambda_i. \quad (113)$$

Поскольку внешний потенциал (и возмущенный, и невозмущенный) действителен, каждая собственная функция Кона-Шема и её сопряженная должны быть вырожденными, и, как следствие, мнимая часть уравнения (112) обращается в ноль.

Вариация орбиталей Кона-Шема $\Delta^\lambda \psi_n(\vec{r})$ может быть получена из теории возмущений первого порядка [137]:

$$(H_{SCF} - \epsilon_n) |\Delta^\lambda \psi_n\rangle = -(\Delta^\lambda V_{SCF} - \Delta^\lambda \epsilon_n) |\psi_n\rangle, \quad (114)$$

где

$$H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + V_{SCF}(\vec{r}) \quad (115)$$

– невозмущенный Гамильтониан Кона-Шема,

$$\Delta^\lambda V_{SCF}(\vec{r}) = \Delta^\lambda V(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\Delta^\lambda n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \left. \frac{dv_{xc}(n)}{dn} \right|_{n=n(\vec{r})} \Delta^\lambda n(\vec{r}) \quad (116)$$

– поправка первого порядка для самосогласованного потенциала, и $\Delta^\lambda \epsilon_n = \langle \psi_n | \Delta^\lambda V_{SCF} | \psi_n \rangle$ – вариация первого порядка собственных значений Кона-Шема.

Положение l -того атома можно записать как

$$\vec{R}_l \equiv \vec{R}_l + \vec{\tau}_s + \vec{u}_s(l), \quad (117)$$

где $\vec{R}_l$ – положение l -той элементарной ячейки решетки Бравэ, $\vec{\tau}_s$ – равновесное положение атома в этой ячейке и $\vec{u}_s(l)$ показывает отклонение положения ядра от равновесного. Из-за трансля-

ционной инвариантности, матрица межатомных силовых констант из уравнения (109) зависит от l и m только через разность $\vec{R} \equiv \vec{R}_l - \vec{R}_m$:

$$C_{st}^{\alpha\beta}(l, m) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(l) \partial u_t^\beta(m)} = C_{st}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l - \vec{R}_m), \quad (118)$$

где греческие индексы описывают декартовы компоненты. Преобразование Фурье для $C_{st}^{\alpha\beta}(\vec{R})$ по отношению к $\vec{R}$ может быть выражено в виде второй производной энергетической поверхности Борна-Оппенгеймера по амплитуде смещения решетки для конкретного волнового вектора:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) \equiv \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}} C_{st}^{\alpha\beta}(\vec{R}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha*}(\vec{q}) \partial u_t^\beta(\vec{q})}, \quad (119)$$

где N_c – количество элементарных ячеек в кристалле, и вектор $\vec{u}_s(\vec{q})$ определяется из выражения

$$\vec{R}_l[\vec{u}_s(\vec{q})] = \vec{R}_l + \vec{\tau}_s + \vec{u}_s(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_l}. \quad (120)$$

Фононные частоты $\omega(\vec{q})$ тогда являются решениями секулярного уравнения

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - \omega^2(\vec{q}) \right| = 0. \quad (121)$$

2.8. Метод проталкивания эластичной ленты

Метод проталкивания эластичной ленты (NEB) – это эффективный метод нахождения пути с минимальной энергией (МЕР) между заданными начальным и конечным состояниями [138]. Он стал широко использоваться для оценки скорости перехода в приближении гармонической теории переходных состояний. Этот метод можно применять в совокупности как с вычислениями электронной структуры методом плоских волн в рамках теории функционала плотности [139], так и с эмпирическими псевдопотенциалами [140]. Также были осуществлены вычисления для больших систем содержащих более миллиона атомов [141]. Путь с минимальной энергией может быть найден построением набора изображений (копий) системы, обычно от 4 до 20 изображений, между начальным к конечным состояниями. Для обеспечения плавного перехода между изображениями используется механизм эластичного взаимодействия, что позволяет реализовать эффект, аналогичный растяжению эластичной ленты. Оптимизация этой ленты путем минимизации сил, действующих на изображения, приводит ленту к состоянию, описывающему минимальный энергетический переход двух состояний. Данный метод, в отличие от дру-

гих подходов (например, [142]), основывается на применении силы, ортогональной направлению перехода. Это гарантирует, что упругие силы, возникающие между изображениями, не препятствуют сходимости к минимуму энергии (МЕР), подобно тому как истинные силы не оказывают влияния на распределение изображений вдоль пути. Для реализации данного метода необходимо вычислить касательную к пути и обновлять её на каждой итерации. Это позволяет разделить истинную и упругую силы на компоненты, параллельные и перпендикулярные касательной. В процессе расчета учитывается перпендикулярная составляющая истинной силы и параллельная составляющая упругой силы.

Таким образом, эластичная лента с $N + 1$ может быть описана множеством координат $[\vec{R}_0, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N]$, где $\vec{R}_0$ и $\vec{R}_N$ – фиксированы и соответствуют конечному и начальному состояниям. Оставшиеся $N - 1$ изображения подвергаются процедуре минимизации. На каждой итерации для i -того изображения находится касательная следующим образом [143]:

$$\vec{\tau}_i = \begin{cases} \vec{\tau}_i^+ & \text{если } V_{i+1} > V_i > V_{i-1}, \\ \vec{\tau}_i^- & \text{если } V_{i+1} < V_i < V_{i-1} \end{cases}, \quad (122)$$

где

$$\vec{\tau}_i^+ = \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i \quad \text{и} \quad \vec{\tau}_i^- = \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}, \quad (123)$$

и V_i – энергия изображения i , $V(\vec{R}_i)$. Если энергии идут по возрастанию или по убыванию, то текущее изображение занимает промежуточное значение, в случае когда энергия i -того изображения минимальна $V_{i+1} > V_i < V_{i-1}$ или максимальна $V_{i+1} < V_i > V_{i-1}$ среди соседних, то нахождение касательной описывается следующим выражением:

$$\vec{\tau}_i = \begin{cases} \vec{\tau}_i^+ \Delta V_i^{\max} + \vec{\tau}_i^- \Delta V_i^{\min} & \text{если } V_{i+1} > V_{i-1}, \\ \vec{\tau}_i^+ \Delta V_i^{\min} + \vec{\tau}_i^- \Delta V_i^{\max} & \text{если } V_{i+1} < V_{i-1} \end{cases}, \quad (124)$$

где

$$\Delta V_i^{\max} = \max(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|) \quad (125)$$

и

$$\Delta V_i^{\min} = \min(|V_{i+1} - V_i|, |V_{i-1} - V_i|). \quad (126)$$

В конце вектор касательной необходимо нормировать. И тогда составляющая истинной силы (градиента потенциала), перпендикулярная пути, запишется как

$$\vec{F}_i^{\nabla \perp} = \vec{F}_i^{\nabla} - (\vec{F}_i^{\nabla} \cdot \hat{\vec{\tau}}_i) \hat{\vec{\tau}}_i, \quad (127)$$

где $\hat{\vec{\tau}}_i$ – нормированный вектор касательной. А составляющая упругой силы, параллельная пути, примет вид

$$\vec{F}_i^{s_{\parallel}} = k (|\Delta \vec{R}_+| - |\Delta \vec{R}_-|) \hat{\vec{\tau}}_i, \quad (128)$$

где k – упругая константа, и расстояния между изображениями

$$\begin{aligned} \Delta \vec{R}_+ &= \vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i, \\ \Delta \vec{R}_- &= \vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}, \end{aligned} \quad (129)$$

и $\vec{R}_i$ содержит положения атомов в декартовой системе координат для i -того изображения.

Итоговая сила метода проталкивания эластичной ленты является суммой двух сил из уравнений (127) и (128):

$$\vec{F}_i^{NEB} = \vec{F}_i^{s_{\parallel}} + \vec{F}_i^{\nabla_{\perp}}. \quad (130)$$

Оптимизация считается выполненной, когда $|\vec{F}_i^{NEB}| < \epsilon$, где ϵ – заранее известный параметр, или зачастую достаточно фиксированного числа итераций, так как данная система может перейти к осцилляциям и не сойтись до нужного параметра.

Нельзя не отметить, что оригинальный NEB метод не учитывает изменения размеров элементарной ячейки при переходе от одной структуры к другой. Для учета размера ячейки авторами оригинального метода в 2012 году был предложен обобщенный для твердых тел метод проталкивания эластичной лентой (G-SSNEB) [144].

Примитивная ячейка, используемая в расчетах для периодических твердых тел, задается тремя векторами: $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$ и $\vec{v}_3$. Для устранения вращательных степеней свободы необходимо расположить ячейку таким образом, чтобы вектор $\vec{v}_1$ был направлен вдоль оси OX , а вектор $\vec{v}_2$ находился в плоскости XY . Тогда любая ячейка $\mathbf{h}$ обладает шестью степенями свободы, расположенными в нижнем треугольнике матрицы,

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} \vec{v}_1 \\ \vec{v}_2 \\ \vec{v}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{1x} & 0 & 0 \\ h_{2x} & h_{2y} & 0 \\ h_{3x} & h_{3y} & h_{3z} \end{pmatrix}, \quad (131)$$

где h_{1x} – проекция вектора $\vec{v}_1$ в направлении оси OX и так далее. Для описания деформаций вполне естественным выбором может служить, так называемая, инженерная деформация, то есть

$$\epsilon = \mathbf{h}^{-1} \cdot (\mathbf{h}^{\text{def}} - \mathbf{h}), \quad (132)$$

где $\mathbf{h}^{\text{def}}$ – ячейка деформированного твердого тела.

В случае классического метода NEB атомные конфигурации смещаются на основе сил, действующих на эти атомы. Аналогично в случае твердых тел, вектора ячейки должны меняться в зависимости от тензора напряжений, и, таким образом, необходимо связать три составляющие: напряжение, деформация и соответствующее изменение элементарной ячейки. В простой

системе, эластичной, изотропной, для которой коэффициент Пуассона равен нулю, смещение от положения равновесия определяется законом Гука

$$\epsilon = Y^{-1} \sigma, \quad (133)$$

где Y – модуль Юнга, и тензор напряжений σ является суммой внутреннего (Коши) напряжения и внешнего давления,

$$\sigma = \sigma_{cauchy} + P I. \quad (134)$$

Исходя из тензора напряжений необходимо вычислить новые вектора элементарной ячейки h^{def} , объединяя уравнения (132) и (133):

$$(h^{\text{def}} - h) = Y^{-1} (h \cdot \sigma), \quad (135)$$

где направление градиентного спуска ведущего в состояние равновесия протекает вдоль $h \cdot \sigma$.

Таким образом, изменение состояния ячейки объединяет в себе деформацию и, описанное ранее, смещение атомов:

$$\Delta R = \{J \epsilon, \Delta \vec{R}\}. \quad (136)$$

Коэффициент J перед деформацией должен определять единицы измерения, и согласовывать масштаб изменений ячейки с движением атомов.

Очевидно, что J должен иметь размерность длины, и наиболее подходящим выбором можно представить среднее межатомное расстояние в ячейке

$$L = \left(\frac{\Omega}{N} \right)^{1/3}, \quad (137)$$

где $\Omega = \det h$, то есть объем элементарной ячейки, а N – количество атомов в ней.

Также необходимо согласовать величины $J \epsilon$ и $\Delta \vec{R}$ для различных размеров ячейки. Если представить элементарную ячейку с одним атомом, который смещается на $\Delta \vec{R}_0$, то в случае большей ячейки с N атомами смещение станет

$$\Delta \vec{R}_N = \left(\sum_{i=1}^N \Delta \vec{R}_i^2 \right)^{1/2} = \sqrt{N} \Delta \vec{R}_0. \quad (138)$$

Учитывая независимость деформации от размера системы, необходимо добавить Якобиану множитель $\sqrt{N}$, то есть

$$J = L \sqrt{N} = \left(\frac{\Omega}{N} \right)^{1/3} N^{1/2} = \Omega^{1/3} N^{1/6}. \quad (139)$$

Согласование напряжения и атомных сил происходит схожим образом. Заданный тензор напряжений σ описывает силу на единицу площади грани ячейки. Если среднее межатомное

расстояние L , то средняя сила на атом σL^2 . Не забыв про множитель $\sqrt{N}$, получим итоговую силу метода G-SSNEB как

$$\mathcal{F} = \{-\Omega \sigma / J, \vec{F}\}. \quad (140)$$

После этого следует этап минимизации энергии, который включает использование специализированных вычислительных методов. Он позволяет определить наиболее устойчивые конфигурации систем, что важно для разработки новых материалов, прогнозирования поведения сложных систем и оптимизации процессов.

И как итог, метод проталкивания эластичной ленты (Generalized Solid State Nudged Elastic Band, G-SSNEB), который интегрирует атомные и решёточные степени свободы для анализа путей реакций в твёрдых телах, позволяет исследовать механизмы химических превращений, происходящих в кристаллических структурах, учитывая как индивидуальные движения атомов, так и деформации всей решётки.

G-SSNEB демонстрирует свою универсальность и эффективность при моделировании сложных процессов в материалах, включая те, что описываются теорией функционала плотности (DFT). Метод минимизирует влияние выбора кристаллической ячейки на результаты расчёта минимальной энергетической траектории, что делает его особенно ценным для систем с высокой степенью симметрии и сложными структурными переходами.

Одним из ключевых преимуществ G-SSNEB является его способность точно предсказывать энергетические барьеры и промежуточные состояния на пути реакции, что важно для понимания кинетики и термодинамики фазовых превращений.

Глава 3. Теоретическое исследование изокатионных рядов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита

3.1. Параметры расчёта

Теоретическое исследование двух изокатионных рядов Mg_2NA и Ca_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) осуществлялось в базисе плоских волн в рамках теории функционала плотности. На начальном этапе были определены три параметра всех последующих расчётов: энергия обрезки волновых функций (см. уравнение (39) из раздела 2.2), энергия обрезки электронной плотности и размерность $\vec{k}$ -сетки. На данном этапе ключевым аспектом является выбор функционалов обменно-корреляционной энергии. Это необходимо для проведения сравнительного анализа точности и сходимости вычислительных процессов при исследовании гипотетических соединений. Такой анализ позволит выявить наиболее подходящие методы и параметры для дальнейших расчетов, что повысит надежность и достоверность получаемых результатов. Обычно, на этапе рассмотрения кристаллической структуры проверяются несколько функционалов, и для дальнейших вычислений выбирается тот, который дает самые близкие к экспериментальным данным значения. В текущем исследовании группа кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) была теоретически смоделирована в структуре антихалькопирита, и она, на момент написания этого раздела, не имеет экспериментальных данных. В связи с этим, целесообразно вести параллельное рассмотрение всех получаемых свойств в нескольких приближениях обменно-корреляционного функционала, что позволит получить более полную и объективную картину для исследуемых кристаллов. Для этого было выбрано три приближения: один из классических методов – локальное приближение Пердью-Зунгера (PZ) [82], реализованное с использованием сохраняющего норму псевдопотенциала, усовершенствованный метод PZ – локальное приближение Пердью-Вонга (PW) [84] с псевдопотенциалами, также сохраняющими норму, и контрастно отличающийся метод – обобщенно-градиентное приближение Пердью-Бурке-Эрнзерхофа (PBE) [145], реализуемое с использованием ультрамягких псевдопотенциалов. Далее рассмотрим параметры расчета для каждого из этих приближений.

Используемый в работе псевдопотенциал с обменно-корреляционным функционалом PZ был сгенерирован для следующих конфигураций атомов: $\text{Mg, Ca} - ns^2$ ($n = 3, 4$ соответственно), $\text{N} - 2s^22p^3$ и $\text{F, Cl, Br, I} - ns^2np^5$ ($n = 2, 3, 4, 5$ соответственно). Он был сгенерирован Хартвигсе-

ном-Гедкером-Хатером-Тетером в аналитической, сепарабельной форме, описанной в работах [146] и [147].

В расчете участвует элементарная ячейка содержащая 8 атомов, что определяет общее количество электронов равное 32, и вычисления проводились для 16 валентных зон и 8 зон из зоны проводимости.

Определение параметров расчёта для псевдопотенциала PZ показано на рисунке 7. Так как псевдопотенциал сохраняет норму, то к нему не предъявляется особых требований, касающихся энергии образки электронной плотности, и будет принято значение $E_{\text{cutrho}} = 4E_{\text{cutwfc}}$. Также необходимо отметить, что для выполнения сравнительного анализа исследуемых соединений, следует оптимальным образом выбрать одинаковые параметры расчета для всех кристаллов.

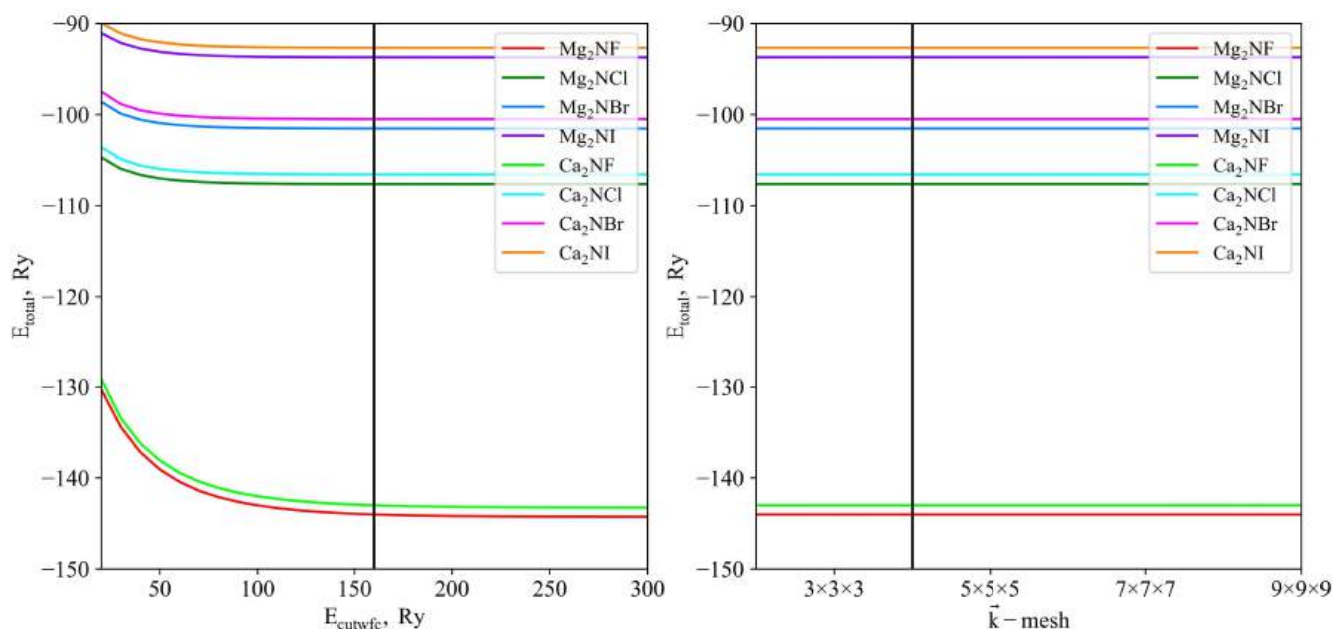


Рисунок 7 – Параметры расчёта для кристаллов $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в структуре антихалькопирита с использованием псевдопотенциалов Пердью-Зунгера

Как видно из рисунка 7, оптимальным значением энергии обрезки для всех рассматриваемых в работе соединений является $E_{\text{cutwfc}} = 160$ Ry, что отмечено черной вертикальной линией. Соответственно, для $\vec{k}$ -сетки, генерируемой методом Монхорста-Пака [148], вполне достаточно ограничиться размерностью $4 \times 4 \times 4$.

Для сохраняющего норму псевдопотенциала Пердью-Вонга в расчете были реализованы следующие атомные конфигурации: Mg, Ca – $(n-1)s^2(n-1)p^6ns^2$ ($n = 3, 4$ соответственно), N – $2s^22p^3$ и F, Cl, Br, I – ns^2np^5 ($n = 2, 3, 4, 5$ соответственно). Данные псевдопотенциалы были сгенерированы с использованием метода оптимизации сохраняющих норму псевдопотенциалов

Вандербильта, предложенного Хаманном в 2013 году [149]. Полное количество электронов равно 64, что определяет 32 валентные зоны, и к ним было добавлено 8 зон из зоны проводимости. Вспомогательные, для определения параметров расчета в случае PW псевдопотенциалов, графики представлены на рисунке 8.

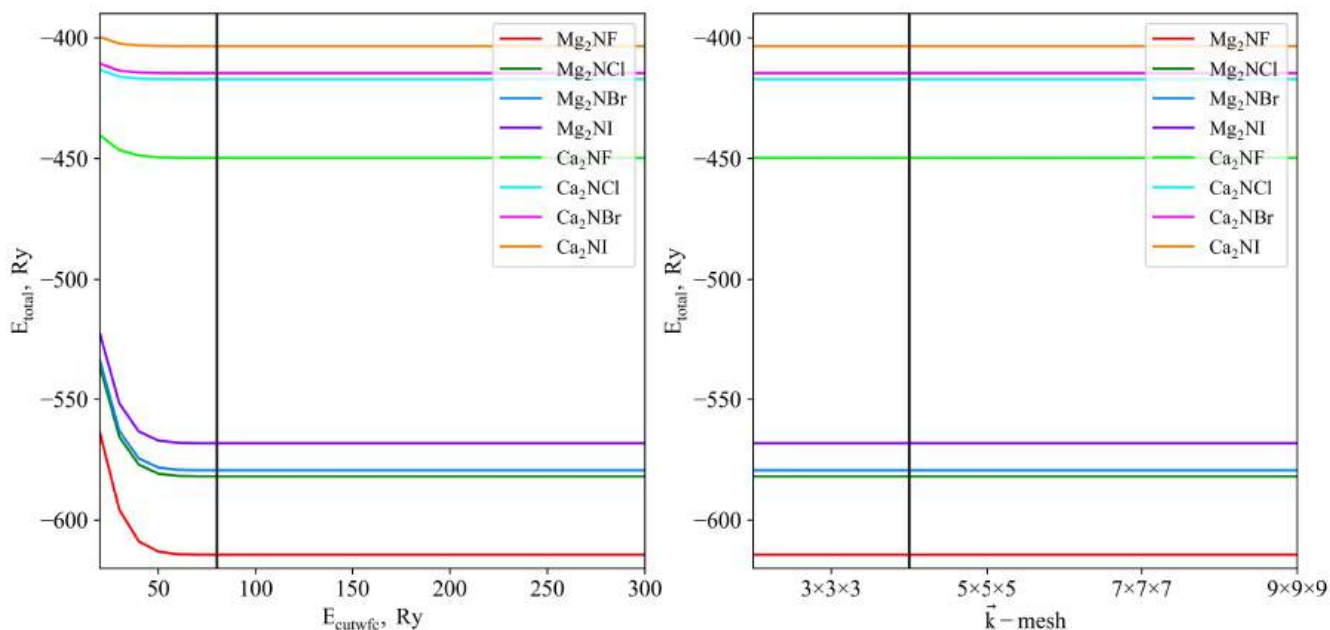


Рисунок 8 – Параметры расчёта для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в структуре антихалькопирита с использованием псевдопотенциалов Пердю-Вонга

Из рисунка выше можно увидеть, что подходящим можно считать значение $E_{\text{cutwfc}} = 80 \text{ Ry}$, и, как и в прошлом случае, без предъявления особых требований можно принять размерность $\vec{k}$ -сетки как $4 \times 4 \times 4$.

Ультратягкий псевдопотенциал Пердю-Бурке-Эрнзерхофа реализует такую же атомную конфигурацию, как и псевдопотенциал PW, описанный выше: $\text{Mg}, \text{Ca} - (n - 1)s^2(n - 1)p^6ns^2$ ($n = 3, 4$ соответственно), $\text{N} - 2s^22p^3$ и $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I} - ns^2np^5$ ($n = 2, 3, 4, 5$ соответственно). Псевдопотенциалы для всех атомов были сгенерированы с использованием «атомного» кода Андреа Даль Корсо [150] и метода генерации Раппе-Рабе-Кахирас-Джоаннопулоса [151]. Также, помимо прочего, при генерации была применена псевдомизация Трулье-Мартинса [152]. Стоит отметить, что для ультратягких псевдопотенциалов необходима проверка энергии обрезки электронной плотности, которая опускалась ранее. Зависимости полной энергии от трех ключевых параметров расчёта для псевдопотенциалов РВЕ представлены на рисунке 9.

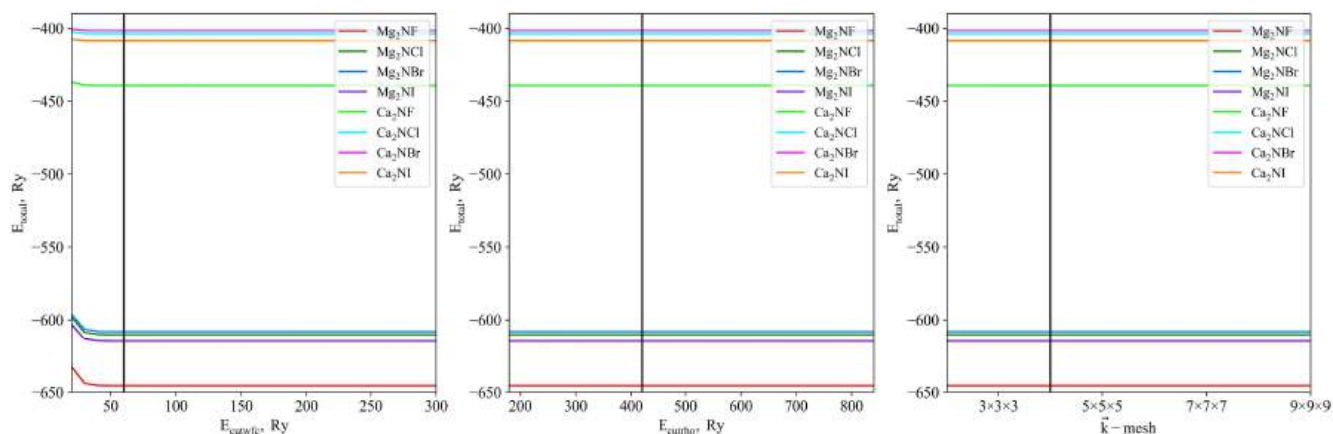


Рисунок 9 – Параметры расчёта для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}; A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в структуре антихалькопирита с использованием ультрамягких псевдопотенциалов Пердью-Бурке-Эрнзерхофа

Энергия обрезки волновых функций можно принять за 60 Ry для всех исследуемых кристаллов. Неизменное значение полной энергии при изменении энергии обрезки электронной плотности (средний график на рисунке 9) говорит о том, что значение $E_{\text{cutrho}} = 420$ Ry является вполне достаточным для расчётов. Размерность $\vec{k}$ -сетки также, как и в предыдущих случаях, по умолчанию, принята $4 \times 4 \times 4$.

Реализация вышеупомянутых методов в полном объеме представлена в программном пакете Quantum ESPRESSO (подробнее о программном пакете в работах [153], [154] и [155]).

Для визуализации структур и некоторых свойств использовалась программа VESTA [156]. Для определения координат точек и путей высокой симметрии и использовалась программа XCrySDen (подробнее в работах [157] и [158]).

Результаты представленные в данной главе были опубликованы в следующих работах соискателя: в рецензируемых журналах из списка ВАК – [159], в других источниках – [160] и [161].

3.2. Кристаллическая структура

Как было отмечено ранее в разделе 1.3, в работе [31] для соединений Be_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) был применен метод моделирования гипотетических кристаллов на основе достаточно хорошо известной структуры халькопирита, суть метода заключалась в обратном порядке заполнения анионных и катионных подрешеток, что позволяло получить новую антиструктуру. Но оста-

вался открытым вопрос о начальном приближении структурных параметров именно для антиструктуры.

В текущем исследовании используется модифицированный для антиструктур метод определения констант кристаллической решетки Яффе и Зунгера [162], основанный на принципе сохранения тетраэдрических связей и дополненный условием Абрахамса и Бернштейна для углов связей [163]. Тогда для соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита на основе атомных радиусов (r_X, r_N, r_A) из работы [164] структурные параметры определяются следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} a^2 &= \frac{12 \alpha^2}{2 \beta + \alpha - \sqrt{(2 \beta + \alpha)^2 - 18 \alpha^2}}, \\ \eta^2 &= \frac{8(\beta - \alpha)}{3 a^2}, \\ c &= 2 a \eta, \\ x &= \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(2 \eta^2 - 1), \end{aligned} \quad (141)$$

где $\alpha = R_{XA}^2 - R_{XN}^2$, $\beta = R_{XA}^2 + R_{XN}^2$, $R_{XA} = r_X + r_A$, $R_{XN} = r_X + r_N$, x – параметр смещения катионов. Положения атомов определяются тетрагональной ячейкой с пространственной группой симметрии $I \bar{4} 2 d$ (D_{2d}^{12} , № 122), а именно, атомы занимают следующие позиции Уайкоффа (в дробных координатах векторов решетки): $X = \text{Mg, Ca}$ – 8d (1/4, -x, 7/8), N – 4b (0, 0, 1/2), $A = \text{F, Cl, Br, I}$ – 4a (0, 0, 0). Результаты расчёта начальных структурных параметров представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Начальные структурные параметры для кристаллов X_2NA

X_2NA	$r_X, \text{\AA}$	$r_N, \text{\AA}$	$r_A, \text{\AA}$	$a^2, \text{\AA}^2$	η^2	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	x
Mg_2NF	1,5	0,65	0,50	22,023	1,119	4,693	9,930	2,116	0,190
Mg_2NCl	1,5	0,65	1,00	30,468	0,809	5,520	9,930	1,799	0,345
Mg_2NBr	1,5	0,65	1,15	32,851	0,750	5,732	9,930	1,733	0,375
Mg_2NI	1,5	0,65	1,40	36,674	0,672	6,056	9,930	1,640	0,414
Ca_2NF	1,8	0,65	0,50	29,023	1,103	5,387	11,316	2,100	0,198
Ca_2NCl	1,8	0,65	1,00	38,665	0,828	6,218	11,316	1,820	0,336
Ca_2NBr	1,8	0,65	1,15	41,405	0,773	6,435	11,316	1,759	0,363
Ca_2NI	1,8	0,65	1,40	45,829	0,699	6,770	11,316	1,672	0,401

Как видно из таблицы 5 параметр c в данной модели определяется радиусом катиона, и эта модель также учитывает характерное уменьшение величины тетрагонального сжатия c/a при продвижении по обоим изокатионным рядам Mg_2NA и Ca_2NA ($A = F, Cl, Br, I$), в то время как параметр смещения катиона x увеличивается.

Оптимизация структуры проводилась методом Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно [165], и результаты представлены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 – Параметры оптимизированной геометрии для изокатионного ряда Mg_2NA с решеткой антихалькопирита (П – приближение; Т – тип; Ф – обменно-корреляционный функционал)

X_2NA	Псевдопотенциал			$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	x	$X-N, \text{\AA}$	$X-A, \text{\AA}$	$X-X, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
	П	Т	Ф								
Mg_2NF	LDA	NC	PZ	4,257	9,362	2,199	0,271	1,858	1,958	3,105	3,195
	LDA	NC	PW	4,559	9,883	2,168	0,280	1,958	2,110	3,275	2,638
	GGA	US	PBE	4,681	10,008	2,138	0,285	1,987	2,172	3,320	2,472
	Средние значения			4,499	9,751	2,168	0,279	1,934	2,080	3,233	2,768
Mg_2NCl	LDA	NC	PZ	5,280	9,407	1,782	0,353	1,930	2,570	3,196	2,484
	LDA	NC	PW	5,326	9,580	1,799	0,348	1,966	2,576	3,255	2,397
	GGA	US	PBE	5,433	9,760	1,797	0,351	1,997	2,640	3,310	2,261
	Средние значения			5,346	9,582	1,792	0,351	1,964	2,595	3,254	2,381
Mg_2NBr	LDA	NC	PZ	5,542	9,259	1,671	0,374	1,935	2,750	3,189	3,328
	LDA	NC	PW	5,573	9,463	1,698	0,372	1,970	2,746	3,250	3,221
	GGA	US	PBE	5,691	9,634	1,693	0,372	2,002	2,819	3,304	3,034
	Средние значения			5,602	9,452	1,687	0,373	1,969	2,772	3,248	3,194
Mg_2NI	LDA	NC	PZ	5,903	9,160	1,552	0,407	1,946	3,045	3,194	3,944
	LDA	NC	PW	5,914	9,380	1,586	0,398	1,981	3,018	3,255	3,837
	GGA	US	PBE	6,044	9,535	1,577	0,402	2,013	3,101	3,308	3,614
	Средние значения			5,954	9,358	1,572	0,403	1,980	3,055	3,252	3,798

Из таблицы 6 видны достаточно четкие закономерности изменения структурных параметров при продвижении по изокатионному ряду Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$). Параметр a увеличи-

вается, c – уменьшается, что повторяет зависимость, полученную для начальных значений тетрагонального сжатия c/a из таблицы 5. Катион при продвижении по ряду всё сильнее смещается в сторону атома азота, при этом в большей степени меняется угол связи, так как длина связи Mg-N значительно не изменяется, как и длина связи Mg-Mg. Длина связи Mg-A закономерно увеличивается, повторяя зависимость радиуса аниона от периода в таблице Менделеева.

Таблица 7 – Параметры оптимизированной геометрии для изокатионного ряда Ca_2NA с решеткой антихалькопирита (П – приближение; Т – тип; Ф – обменно-корреляционный функционал)

X_2NA	Псевдопотенциал			$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	x	$X-N, \text{\AA}$	$X-A, \text{\AA}$	$X-X, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
	П	Т	Ф								
Ca_2NF	LDA	NC	PZ	4,727	9,879	2,090	0,277	2,008	2,154	3,334	3,405
	LDA	NC	PW	5,083	10,999	2,164	0,264	2,223	2,303	3,697	2,645
	GGA	US	PBE	5,281	11,149	2,111	0,271	2,269	2,395	3,765	2,417
	Средние значения			5,030	10,676	2,122	0,271	2,167	2,284	3,599	2,822
Ca_2NCl	LDA	NC	PZ	6,064	7,590	1,252	0,338	2,041	2,720	3,183	3,085
	LDA	NC	PW	6,442	7,863	1,221	0,320	2,214	2,795	3,426	2,639
	GGA	US	PBE	6,535	8,693	1,330	0,328	2,263	2,904	3,550	2,319
	Средние значения			6,347	8,049	1,268	0,329	2,172	2,806	3,386	2,681
Ca_2NBr	LDA	NC	PZ	6,242	7,789	1,248	0,354	2,053	2,875	3,213	3,809
	LDA	NC	PW	6,619	8,010	1,210	0,336	2,218	2,948	3,441	3,294
	GGA	US	PBE	6,719	8,838	1,315	0,344	2,268	3,063	3,568	2,897
	Средние значения			6,527	8,212	1,258	0,345	2,179	2,962	3,407	3,334
Ca_2NI	LDA	NC	PZ	6,449	8,205	1,272	0,377	2,068	3,095	3,264	4,303
	LDA	NC	PW	6,871	8,282	1,205	0,359	2,227	3,180	3,473	3,756
	GGA	US	PBE	6,972	9,084	1,303	0,367	2,278	3,297	3,600	3,325
	Средние значения			6,764	8,523	1,260	0,368	2,191	3,191	3,446	3,795

Несколько иная картина наблюдается в таблице 7 для изокатионного ряда Ca_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). При закономерном увеличении параметра a при продвижении по ряду, параметр c демонстрирует атипичное (в сравнении с рядом Mg_2NA) поведение, скачкообразно изменяясь при

переходе от Ca_2NF к Ca_2NCl , и затем практически сохраняя свое значение. Данную зависимость повторяют тетрагональное сжатие c/a и параметр смещения катиона x , тем самым как бы выделяя кристалл Ca_2NF среди всего ряда. Длины связей Ca-N и Ca-A воспроизводят закономерности ряда Mg_2NA , в отличие от связи Ca-Ca , которая предположительно и может служить причиной атипичного поведения вышеупомянутых параметров. Визуализация структуры антихалькопирита для кристаллов $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) показана на рисунке 10.

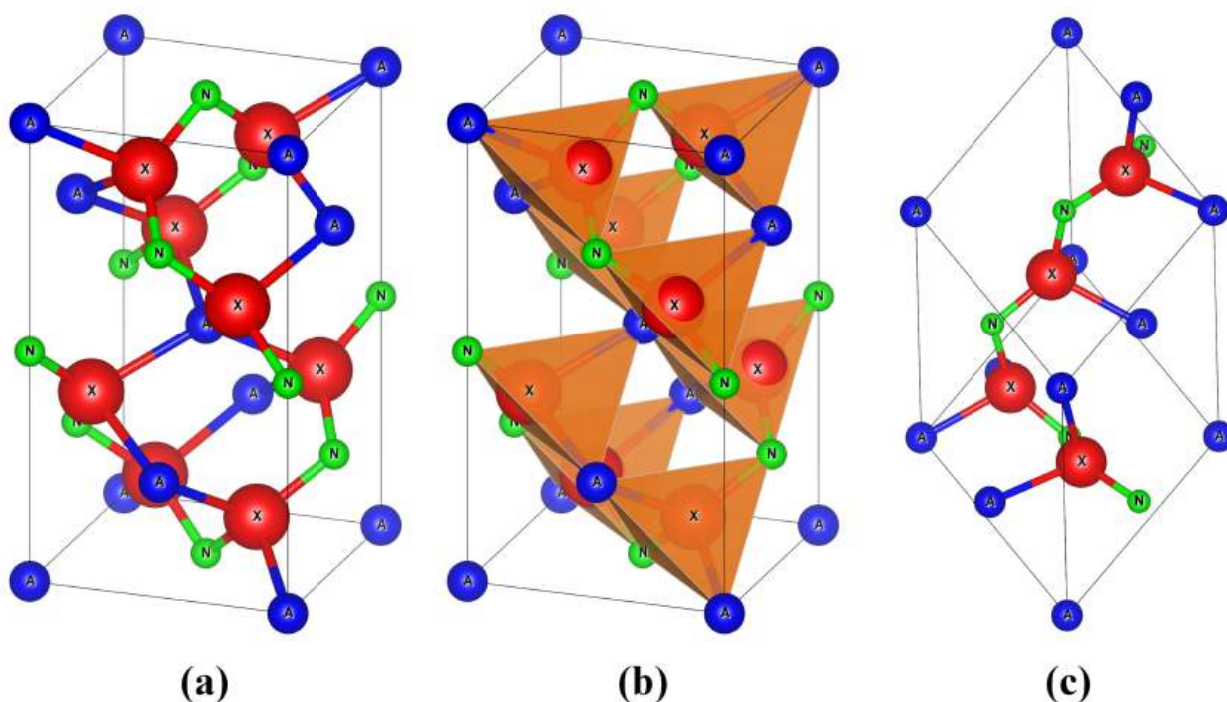


Рисунок 10 – Структура антихалькопирита для кристаллов $X_2\text{NA}$. (a) – кристаллографическая ячейка, (b) – кристаллографическая ячейка с координационными многогранниками, (c) – элементарная ячейка

Кристаллографическая ячейка (рисунок 10 (a)) антихалькопирита $X_2\text{NA}$ точно воспроизводит таковую для халькопирита с учетом взаимной замены катионов и анионов. Координационные многогранники (рисунок 10 (b)) представляют собой тетраэдры с атомами азота и галогена в вершинах, что определяет координационное число катиона X ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$) $N = 4$, то есть каждый катион соседствует с двумя атомами азота и с двумя атомами A ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Элементарная ячейка (рисунок 10 (c)), которая используется в расчете, содержит 8 атомов: 4 катиона, 2 атома азота и 2 атома галогена.

3.3. Электронная структура

Расчет электронной структуры осуществлялся по всем точкам высокой симметрии первой зоны Бриллюэна (рисунок 11), путь $\Gamma \rightarrow \Gamma \rightarrow N \rightarrow P \rightarrow I \rightarrow T \rightarrow H \rightarrow C \rightarrow \Gamma$.

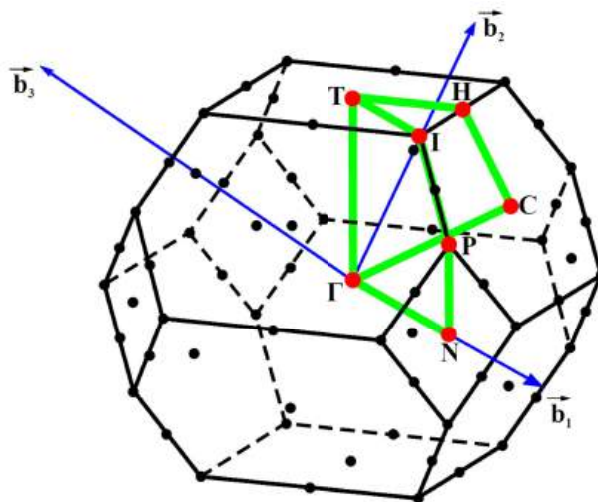


Рисунок 11 – Зона Бриллюэна кристаллов X_2NA с решеткой антихалькопирита

Далее рассмотрим зонные спектры двух изокатионных рядов, которые представлены: для ряда Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$) на рисунках с 12 по 15, а для ряда Ca_2NA ($A = F, Cl, Br, I$) на рисунках с 16 по 19.

3.3.1. Результаты для изокатионного ряда Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$)

На рисунке 12 представлены результаты анализа электронной структуры кристалла Mg_2NF , полученные с использованием трех различных методов расчета (PZ, PW, PBE). Все методы демонстрируют качественно схожие результаты, что свидетельствует о надежности проведенных вычислений. Кристалл Mg_2NF является непрямозонным полупроводником, что подтверждается формой валентной зоны и зоны проводимости. Максимальное значение валентной зоны достигается на пути $\Gamma \rightarrow N$, а минимальное значение зоны проводимости в точке Γ .

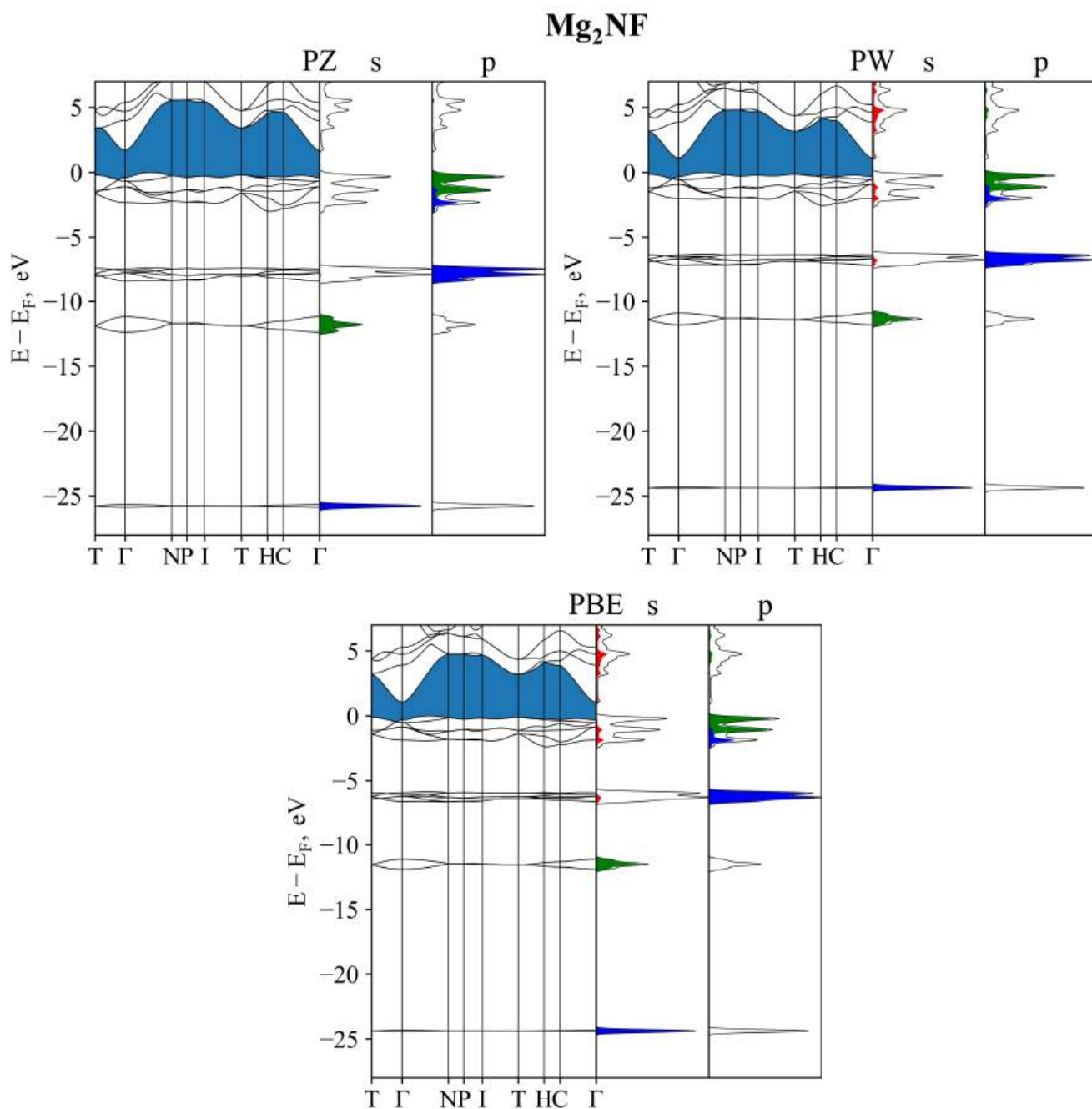


Рисунок 12 – Зонная структура, полная (черная линия) и проектированные плотности состояний (Mg - красный, N - зеленый, F - синий) кристалла Mg₂NF

Анализ проектированных плотностей состояний показывает, что верхняя часть валентной зоны вблизи уровня Ферми сформирована p -состояниями азота и фтора. Это указывает на ковалентно-ионный характер связи, где важную роль играют p -орбитали. Более глубокие уровни валентной зоны образованы в большинстве своём состояниями анионов. Зона проводимости преимущественно состоит из состояний магния, что типично для соединений с катионами, обла-

дающими низкой электроотрицательностью. Небольшие вклады от N и F в нижней части зоны проводимости также свидетельствуют о наличии гибридизации и ковалентных взаимодействий.

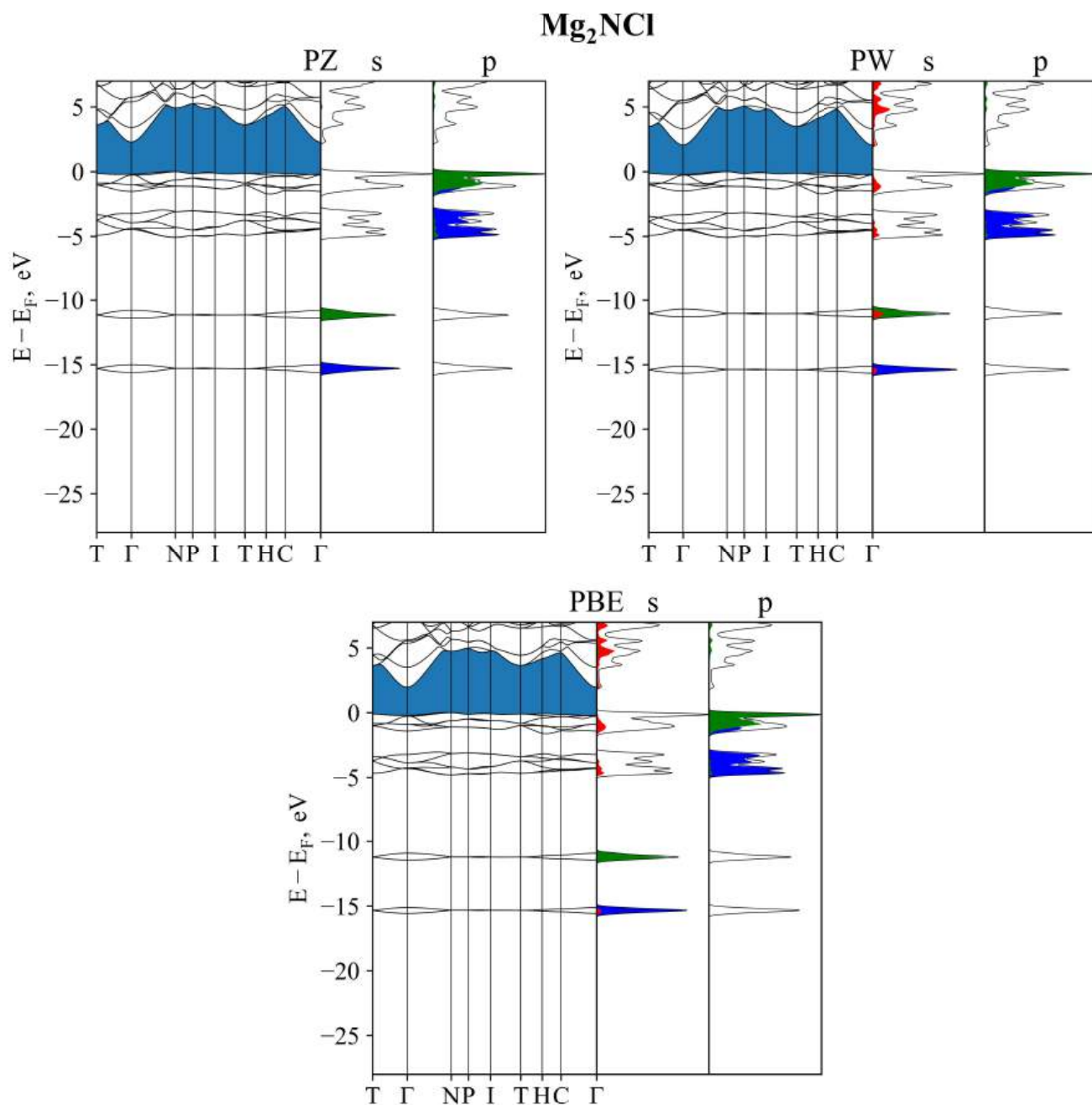


Рисунок 13 – Зонная структура, полная (черная линия) и проектированные плотности состояний (Mg - красный, N - зеленый, Cl - синий) кристалла Mg₂NCl

Анализ зонной структуры, представленный на рисунке 13, демонстрирует, что соединение Mg₂NCl является непрямозонным полупроводником. Максимум валентной зоны локализован в точке N, в то время как минимум зоны проводимости находится в точке Γ.

Исследование теоретически рассчитанных плотностей состояний позволило определить вклад различных атомов в формирование зон проводимости и валентной зоны. Валентная зона, расположенная ниже уровня Ферми, преимущественно сформирована гибридами электронными состояниями. Верхняя часть валентной зоны, которая играет ключевую роль в определении электронных свойств материала, преимущественно состоит из состояний атомов азота и хлора, что указывает на наличие ковалентной составляющей связей Mg-N и Mg-Cl. Состояние магния также вносит значительный вклад в эту область, подтверждая наличие гибридизации. Более глубокие уровни валентной зоны обусловлены преимущественно *s*-состояниями хлора.

Зона проводимости, находящаяся выше уровня Ферми, в основном сформирована состояниями магния. Это означает, что при возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости, например, под воздействием фотона, они, вероятно, будут локализованы на катионах магния. Некоторый вклад азота и хлора в нижнюю часть зоны проводимости указывает на наличие гибридизации и сохранение ковалентной составляющей связи даже в возбужденном состоянии.

Кристалл Mg_2NBr (рисунок 14) является почти прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны около 2 эВ, характерной для полупроводников с широкой запрещенной зоной.

Анализ проектированных плотностей состояний (ППС) позволяет детально исследовать вклад различных атомных орбиталей в зонную структуру. Валентная зона, простирающаяся от приблизительно -15 эВ до вершины валентной зоны, подразделяется на три основные подзоны. Нижняя часть валентной зоны (от -15 до -11 эВ) формируется преимущественно *s*-орбиталями атомов брома. Средняя часть валентной зоны (около -11 эВ) также характеризуется вкладом *s*-орбиталей брома, что типично для глубоких связывающих σ -орбиталей. Основная и наиболее широкая часть валентной зоны (от -6 до 0 эВ) формируется за счёт гибридных орбиталей. В её формировании доминирующую роль играют *p*-орбитали атомов азота ($\text{N-}2p$) и брома ($\text{Br-}4p$), что свидетельствует о ковалентном взаимодействии между этими элементами. Значительная дисперсия этих зон подтверждает наличие ковалентных связей. Вклад орбиталей магния, представленный красной кривой на графике, незначителен, что логично для иона Mg^{2+} с заполненной электронной оболочкой.

Зона проводимости, располагающаяся выше уровня Ферми, в основном состоит из анти-связывающих орбиталей. Анализ ППС показывает, что нижняя часть зоны проводимости формируется в основном за счёт гибридных *s*- и *p*-орбиталей атомов азота и брома, а также *s*-орбиталей магния. Края валентной зоны и зоны проводимости формируются преимущественно

но анионными подрешётками (N^{3-} и Br^-), характерными для соединений данного класса. Магний, как катион, отдаёт свои электроны и вносит незначительный вклад в формирование краёв запрещённой зоны, определяющих оптические и электронные свойства материала.

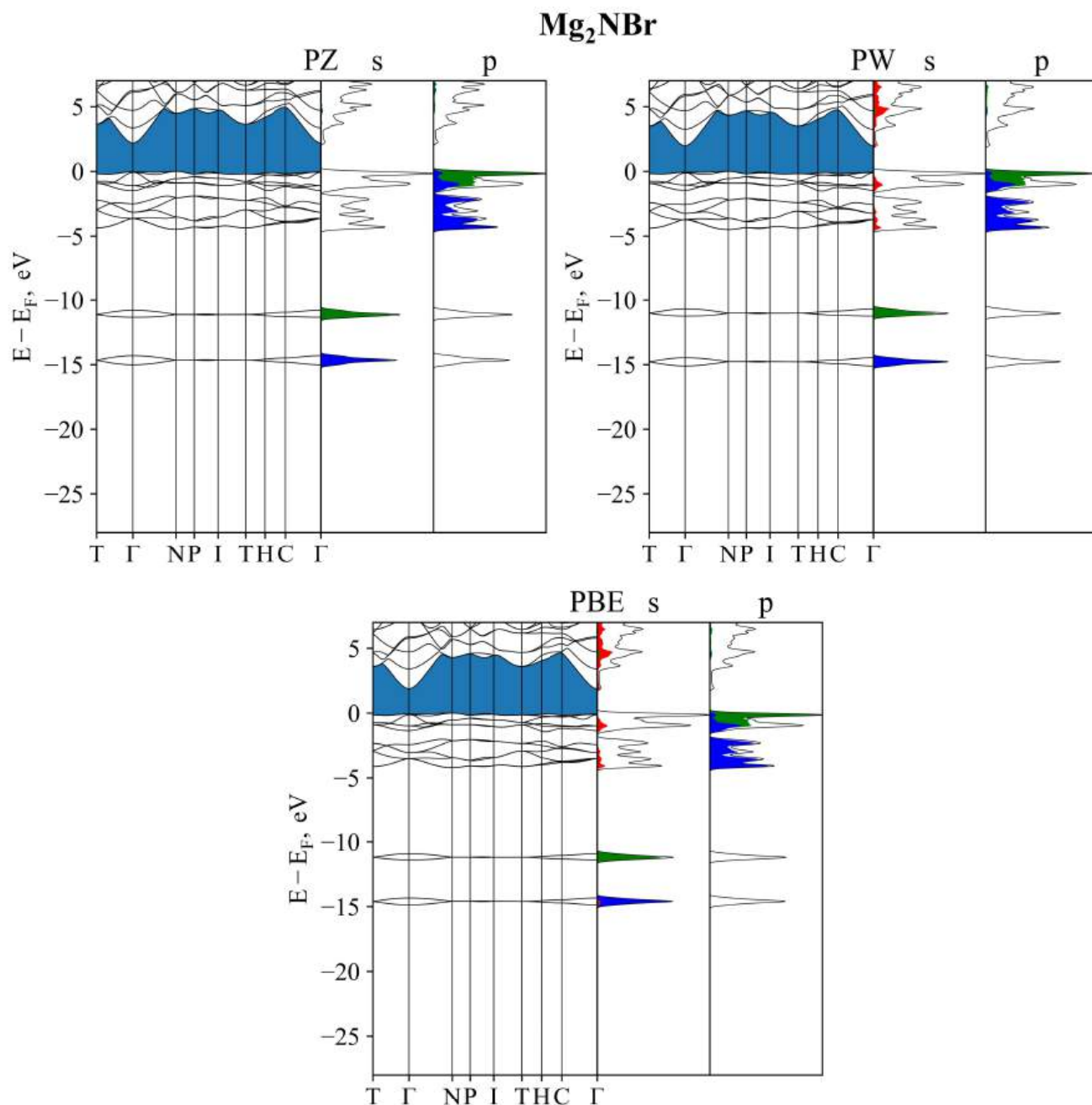


Рисунок 14 – Зонная структура, полная (черная линия) и проектированные плотности состояний (Mg - красный, N - зеленый, Br - синий) кристалла Mg_2NBr

На рисунке 15 все три метода расчета (PZ, PW и PBE) демонстрируют схожую электронную структуру Mg_2NI . Однако, количественные различия, такие как ширина запрещенной зоны,

наблюдаемые между приближениями LDA и GGA, являются ожидаемыми, поскольку GGA корректирует недооценку ширины запрещенной зоны, характерную для LDA.

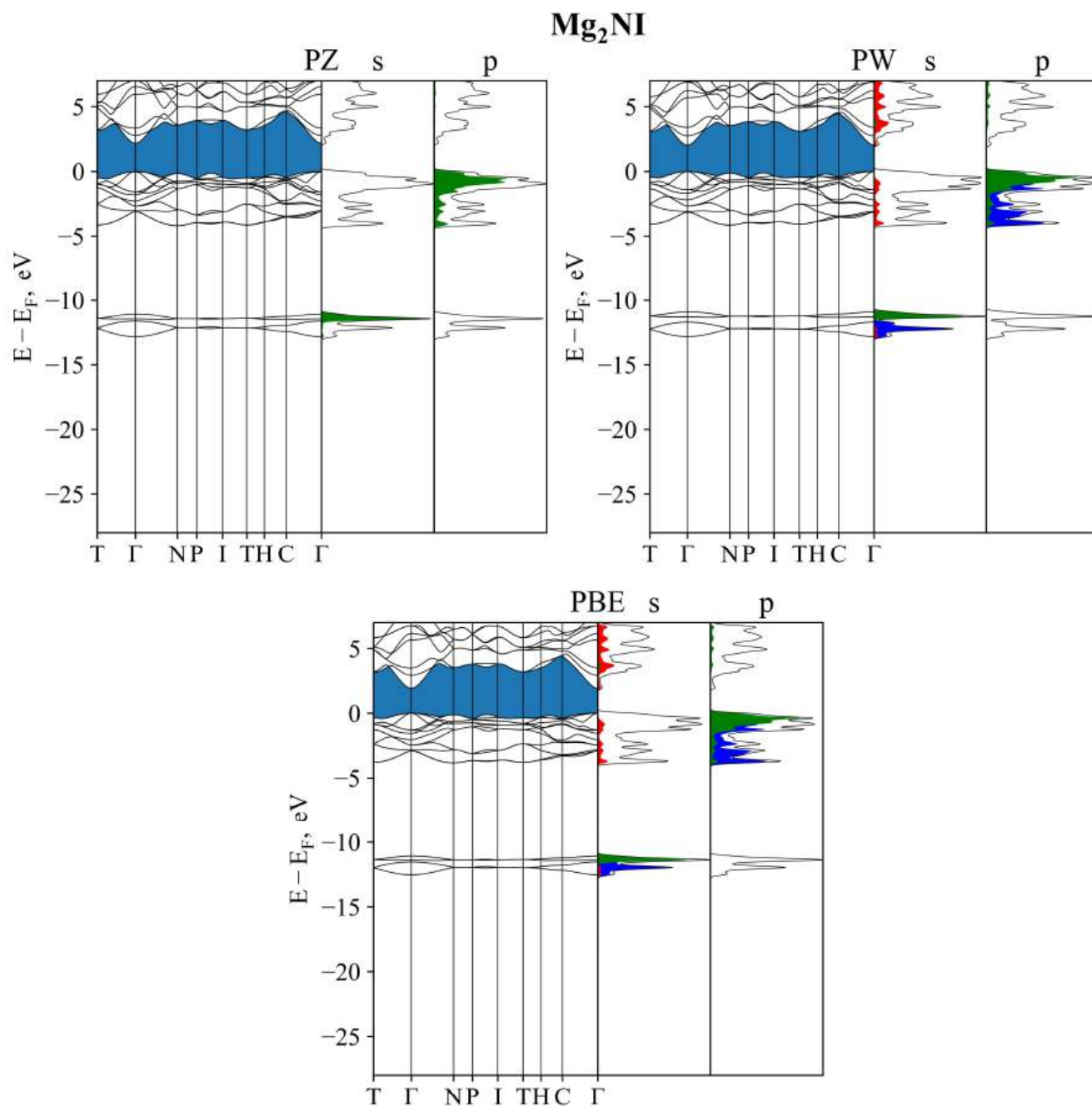


Рисунок 15 – Зонная структура, полная (черная линия) и проектированные плотности состояний (Mg - красный, N - зеленый, I - синий) кристалла Mg₂NI

Соединение Mg₂NI классифицируется как диэлектрик с прямой запрещенной зоной, где максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости локализованы в точке Γ зоны Бриллюэна. Отсутствие спонтанной электропроводности при температуре абсолютного нуля под-

тверждается наличием запрещенной зоны, что свидетельствует о диэлектрических свойствах материала.

Анализ плотности состояний (PDOS) показывает, что валентная зона делится на две подзоны. Нижняя часть валентной зоны (от -10 до -5 эВ) сформирована гибридами состояниями азота и йода, что указывает на наличие ковалентных связей N-I. Верхняя часть валентной зоны, близкая к запрещенной зоне, образована *p*-состояниями йода, которые гибридизуются с состояниями магния.

Зона проводимости преимущественно состоит из *s*- и *p*-состояний магния, подчеркивая их ключевую роль в проводимости материала. Вклад состояний азота и йода также присутствует, что подтверждает гибридизацию всех электронных состояний.

Таким образом, химическая связь в Mg_2NI имеет ковалентно-ионный характер: связи N-I являются ковалентными, а связи Mg-I — ионными с ковалентной составляющей. Диэлектрические свойства соединения обусловлены четко выраженной запрещенной зоной. Сравнительный анализ трех методов расчета подтверждает надежность полученных результатов.

Зонные спектры Mg_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита по своей структуре схожи с таковыми для кристаллов Be_2NA с рисунка 2. Только в данном случае разделение верхней зоны валентной области наблюдается уже у трех кристаллов ряда Mg_2NF , Mg_2NCl и Mg_2NBr . А в случае изокатионного ряда Ca_2NA все кристаллы в валентной области разделяются на четыре разрешенные зоны. Плотная зона с энергией около -20 эВ, принадлежащая *3p*-состояниям электронов кальция, может быть отнесена к остову.

На основе вышеизложенного, в таблице 8 приведены данные о положении разрешенных энергетических зон в валентной области и ширине запрещенной зоны полупроводникового материала. Эти результаты были получены с использованием трех различных теоретических моделей, как было подробно описано ранее в работе.

В дополнение к этим данным, в таблице также указаны значения энергий остовных состояний атомов, входящих в состав материала. Эти состояния не были включены в графики с 12 по 19, но были учтены в расчетах. В частности, к остовным состояниям относятся *2s*- и *2p*-орбитали электронов магния, а также *3s*-орбитали электронов кальция. Учет этих остовных состояний имеет ключевое значение для более глубокого понимания электронной структуры материала и более точного расчета его физических свойств, таких как проводимость, оптические характеристики и другие важные параметры.

Таблица 8 – Ширина запрещенной зоны и положения центров разрешенных полос в валентной области для кристаллов Mg_2NA с решеткой антихалькопирита ($n = 2, 3, 4, 5$; ЗП – зона проводимости; П – приближение; Т – тип; Ф – обменно-корреляционный функционал)

Mg_2NA	Псевдопотенциал			E_g , эВ	E, эВ (2s, Mg)	E, эВ (2p, Mg)	E, эВ (3s, Mg)	E, эВ (2s, N)	E, эВ (ns, A)	E, эВ (2p, N)	E, эВ (np, A)
	П	Т	Ф								
Mg_2NF	LDA	NC	PZ	1,732	–	–	ЗП	-11,775	-25,773	-1,507	-7,888
	LDA	NC	PZ	1,112	-72,951	-40,396	ЗП	-11,357	-24,371	-1,281	-6,722
	GGA	US	PBE	1,052	-73,806	-40,547	ЗП	-11,511	-24,397	-1,192	-6,241
	Средние значения			1,299	-73,379	-40,472	ЗП	-11,548	-24,847	-1,326	-6,950
Mg_2NCl	LDA	NC	PZ	2,280	–	–	ЗП	-11,087	-15,308	-0,867	-4,020
	LDA	NC	PZ	2,054	-72,699	-40,130	ЗП	-10,990	-15,395	-0,861	-4,092
	GGA	US	PBE	1,955	-73,597	-40,331	ЗП	-11,179	-15,351	-0,814	-3,928
	Средние значения			2,096	-73,148	-40,231	ЗП	-11,085	-15,352	-0,847	-4,013
Mg_2NBr	LDA	NC	PZ	2,188	–	–	ЗП	-11,065	-14,666	-0,744	-3,196
	LDA	NC	PZ	1,978	-72,689	-40,115	ЗП	-10,968	-14,787	-0,760	-3,284
	GGA	US	PBE	1,875	-73,586	-40,317	ЗП	-11,155	-14,603	-0,719	-3,118
	Средние значения			2,014	-73,137	-40,216	ЗП	-11,062	-14,686	-0,741	-3,199
Mg_2NI	LDA	NC	PZ	2,167	–	–	ЗП	-11,958		-2,094	
	LDA	NC	PZ	2,029	-72,961	-40,378	ЗП	-11,873		-2,071	
	GGA	US	PBE	1,913	-73,813	-40,539	ЗП	-11,805		-1,916	
	Средние значения			2,036	-73,387	-40,459	ЗП	-11,879		-2,027	

3.3.2. Результаты для изокатионного ряда Ca_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$)

На основе анализа зонной структуры и плотностей состояний кристалла Ca_2NF с антихалькопиритной конфигурацией (рисунок 16), выполненного с применением трех обменно-корреляционных функционалов (PZ, PW и PBE), были сделаны следующие выводы относительно его электронных характеристик.

Кристалл Ca_2NF классифицируется как диэлектрик с четко выраженной запрещенной зоной. Зонный спектр и расположение основных пиков плотностей состояний остаются неизменными при использовании различных функционалов, что подтверждает стабильность базовой модели электронной структуры.

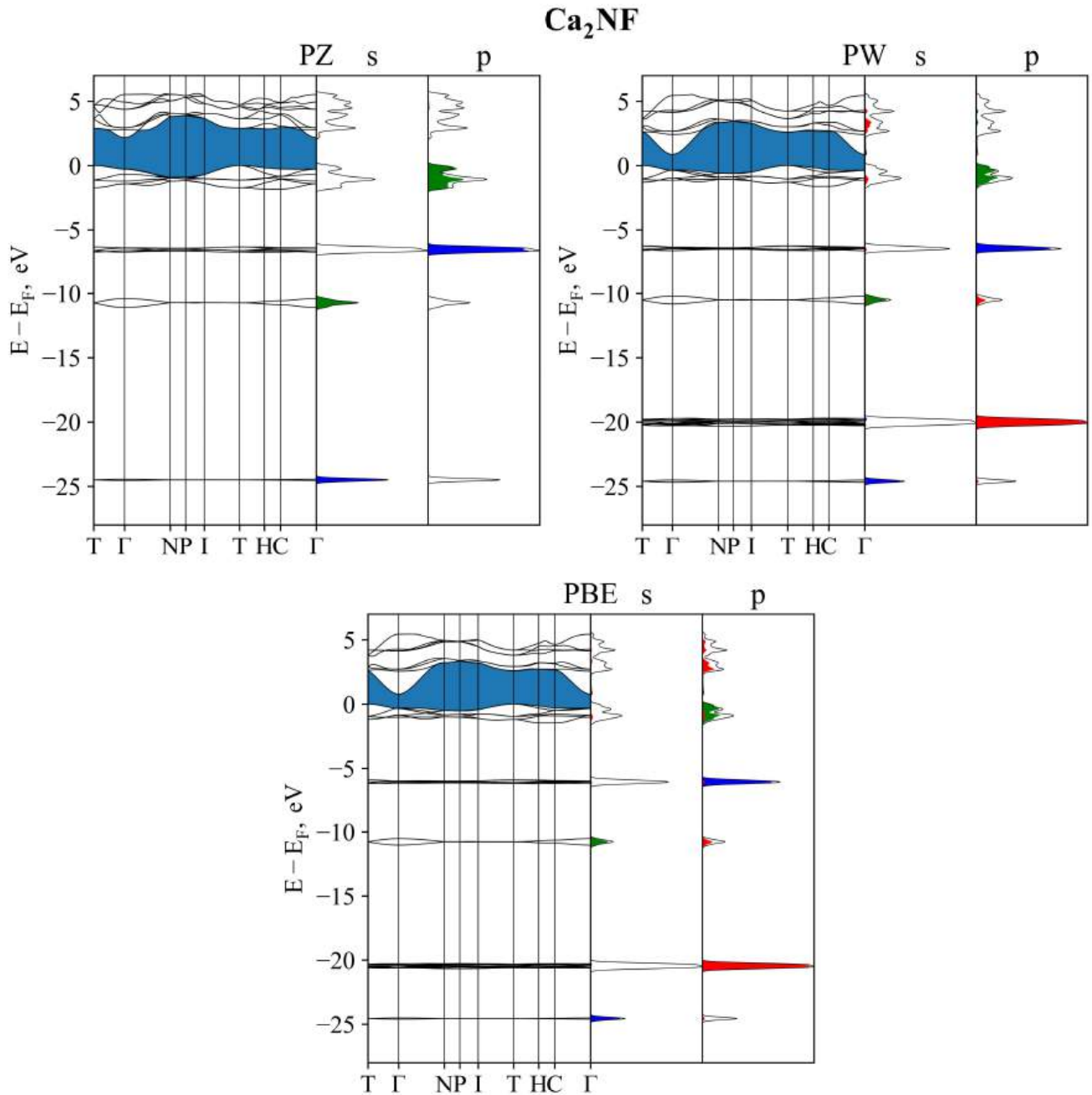


Рисунок 16 – Зонная структура, полная (черная линия) и проектированные плотности состояний (Ca - красный, N - зеленый, F - синий) кристалла Ca_2NF

Анализ проектированных плотностей состояний (PDOS) демонстрирует, что валентная зона (в диапазоне от -25 эВ до вершины валентной зоны) преимущественно формируется за счет гибридизации s -орбиталей фтора и p -орбиталей азота и фтора. Верхняя часть валентной зоны, критически важная для формирования запрещенной зоны, также включает p -орбитали азота и

фтора, а также d -орбитали кальция, что указывает на ковалентный характер связей, особенно между атомами азота и фтора. Зона проводимости, начинающаяся над запрещенной зоной, состоит в основном из делокализованных s - и p -орбиталей катионов кальция. В нижнюю часть зоны проводимости вносят вклад локализованные d -орбитали кальция и антисвязывающие состояния азота.

Кристалл Ca_2NCl (рисунок 17), обладающий структурой антихалькопирита, является полупроводником с прямой запрещенной зоной, которая оценивается приблизительно в 1,5 эВ.

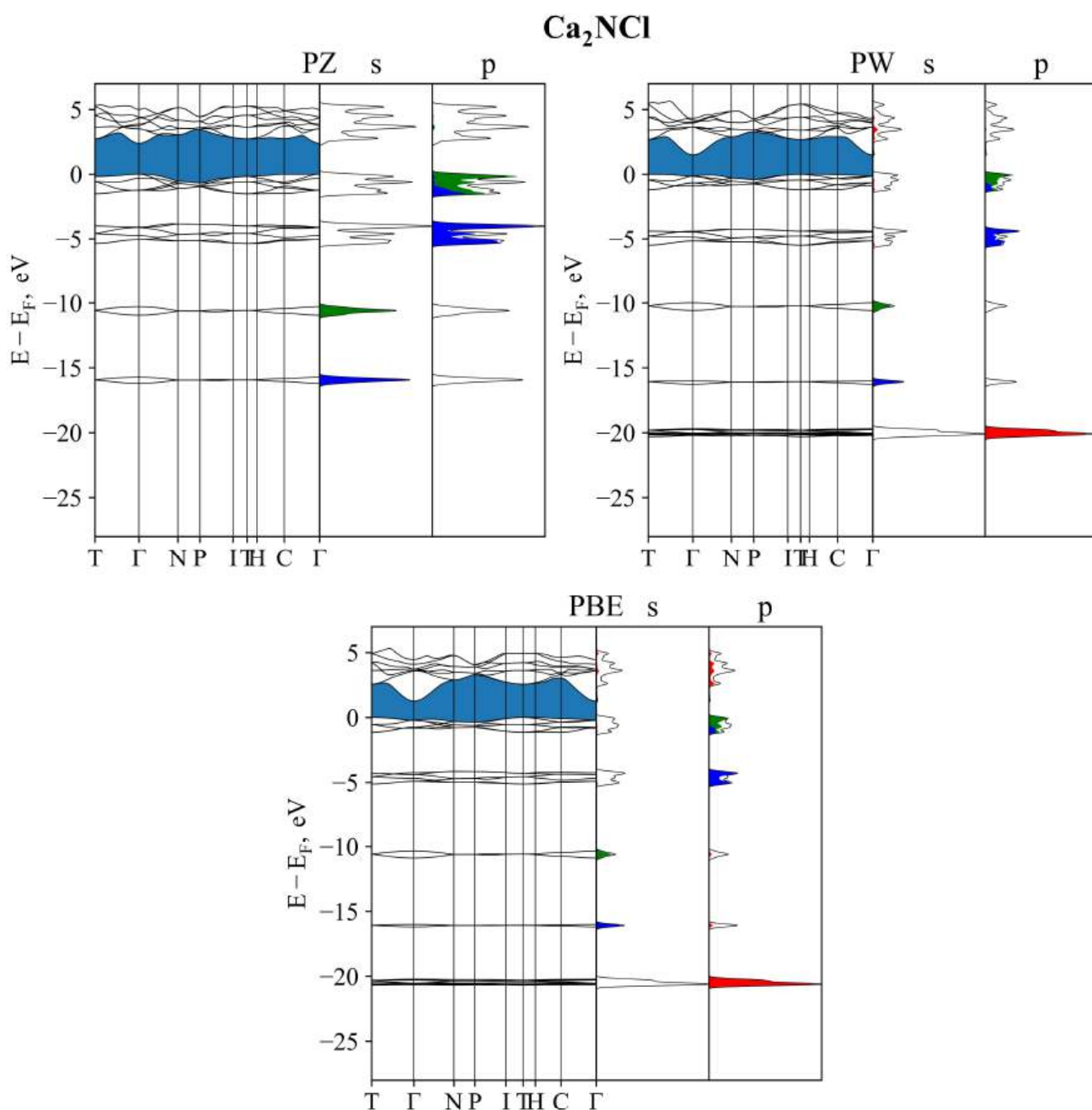


Рисунок 17 – Зонная структура, полная (черная линия) и проектированные плотности состояний (Ca - красный, N - зеленый, Cl - синий) кристалла Ca_2NCl

Анализ проекционных плотностей состояний (PDOS) играет ключевую роль в понимании природы зон, формирующих края запрещённой зоны. Вклад атомов кальция преобладает в нижней части зоны проводимости, непосредственно выше уровня Ферми. Это свидетельствует о том, что незаполненные *s*-состояния кальция формируют дно зоны проводимости и будут ответственны за свойства электронов как основных носителей заряда.

Атомы хлора вносят основной вклад в нижнюю часть валентной зоны, что характерно для более электроотрицательных элементов, чьи состояния имеют высокую степень ковалентной связи. Однако ключевую роль в формировании потолка валентной зоны играют атомы азота, чьи *p*-состояния находятся в самой верхней части валентной зоны. Таким образом, валентная зона вблизи уровня Ферми в основном образована *p*-состояниями хлора, гибридами с состояниями других элементов.

Перекрытие вкладов от различных элементов в области как валентной зоны, так и зоны проводимости указывает на наличие значительной гибридизации между электронными состояниями кальция, азота и хлора. Это свидетельствует о сильном ковалентном вкладе в химическую связь, который дополняет ионный, характерный для соединения, содержащего щелочноземельный металл (Ca) и галогенид (Cl). Таким образом, химическая связь в Ca_2NCl может быть охарактеризована как смешанная: ионная с существенной ковалентной составляющей.

Анализ зонной структуры материала Ca_2NBr , представленный на рисунке 18, подтверждает его принадлежность к полупроводникам. Ширина запрещённой зоны составляет приблизительно 1,2 эВ, что указывает на его потенциальное применение в оптоэлектронных устройствах, включая поглощающие слои тонкоплёночных солнечных элементов. Однако следует отметить, что значение ширины запрещённой зоны, рассчитанное с использованием функционала PBE, имеет тенденцию к занижению по сравнению с экспериментальными данными, что является характерной особенностью данного метода расчётов. Ожидается, что более точные результаты могут быть получены с применением метода GW или гибридных функционалов, которые могут предоставить несколько более высокие значения этого параметра.

Валентная зона кристалла формируется в основном из трёх групп состояний. Нижняя часть валентной зоны, расположенная в диапазоне от приблизительно -11 до -8 эВ относительно уровня Ферми, преимущественно состоит из *s*-состояний азота, что свидетельствует о его высокой ионности. В более высоком диапазоне, от -6 эВ до вершины валентной зоны, доминируют гибридные состояния, в которых основной вклад вносят *p*-состояния брома и *p*-состояния азота с заметной примесью состояний от атомов кальция. Значительная гибридизация между *p*-состояниями азота и брома, а также состояниями кальция, указывает на ковалентный характер связи между этими элементами.

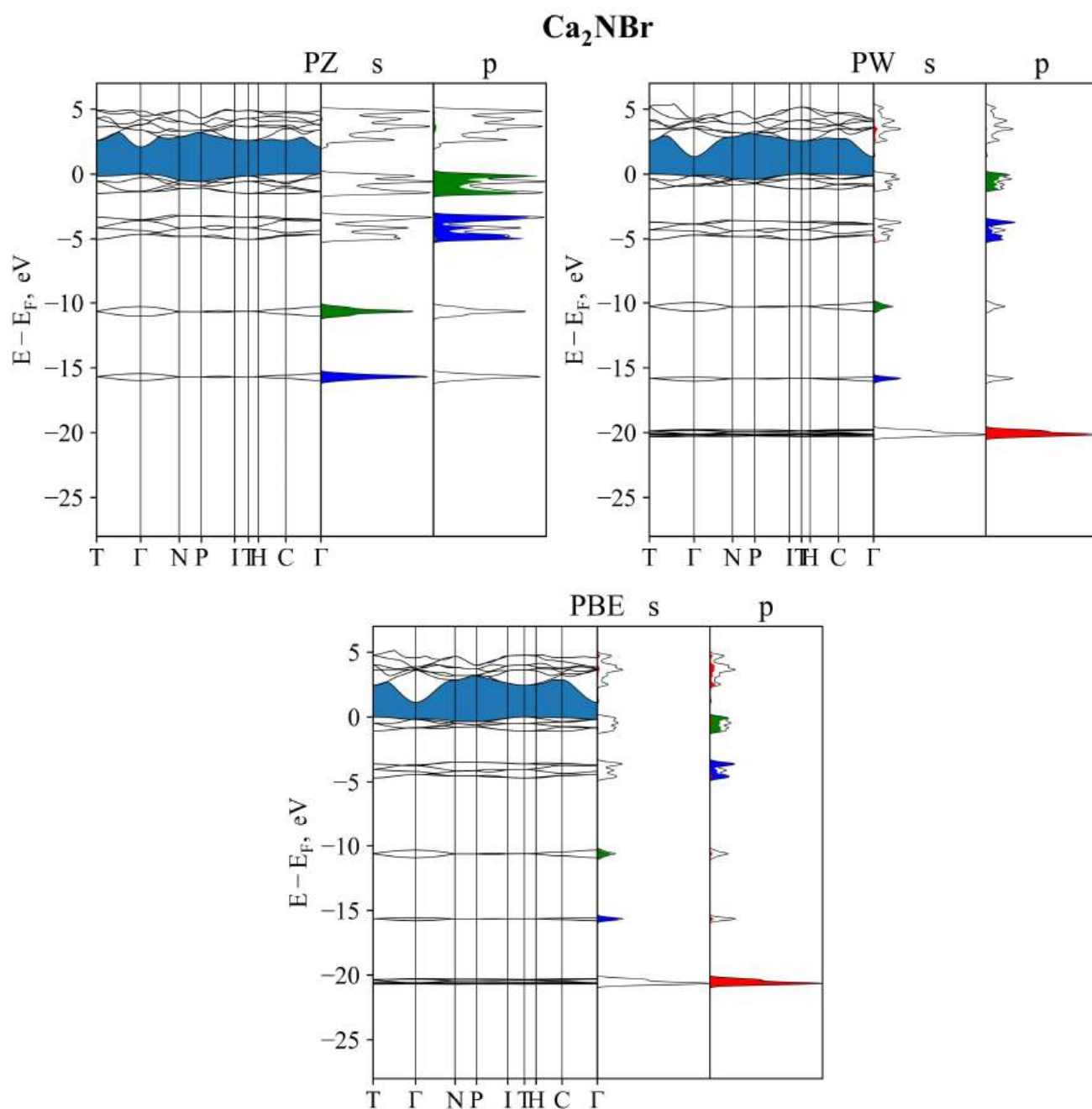


Рисунок 18 – Зонная структура, полная (черная линия) и проектированные плотности состояний (Ca - красный, N - зеленый, Br - синий) кристалла Ca₂NBr

Зона проводимости, начинающаяся непосредственно выше уровня Ферми, в основном формируется из пустых d -состояний кальция, а также антисвязывающих s - и p -состояний азота и брома. Такое строение зоны проводимости является типичным для материалов с ионно-ковалентной связью.

На рисунке 19 представлен кристалл Ca₂NI, который демонстрирует характерное для полупроводниковых материалов поведение с прямой шириной запрещённой зоны, составляющую

приблизительно 1,2 эВ. Верхняя часть валентной зоны (в диапазоне энергий от -5 эВ до вершины валентной зоны) преимущественно сформирована *p*-состояниями атомов азота и йода, что указывает на ковалентный характер их связи. Вклад атомов кальция в данном энергетическом диапазоне незначителен.

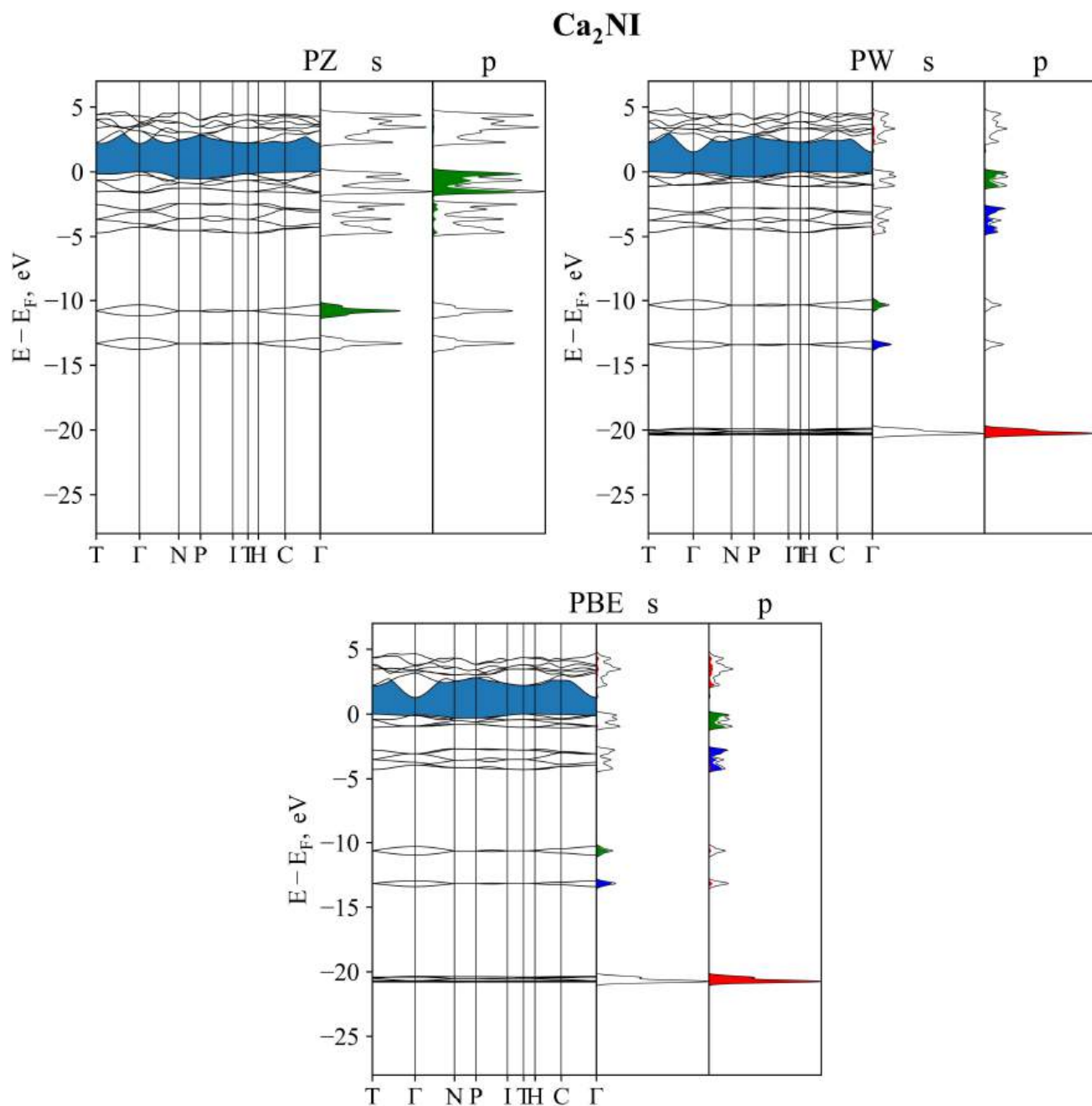


Рисунок 19 – Зонная структура, полная (черная линия) и проектированные плотности состояний (Ca - красный, N - зеленый, I - синий) кристалла Ca₂NI

Зона проводимости, в своей нижней части в основном сформирована *s*- и *p*-орбиталями атомов кальция, а также *p*-орбиталями йода. Это свидетельствует о том, что при возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости, они будут локализованы преимущественно на катионных (Ca) и анионных (I) позициях. Также присутствует небольшой вклад *d*-орбиталей, который оказывает влияние на эффективную массу носителей заряда.

Сводная информация об энергических зонах кристаллов Ca_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) представлена в таблице 9.

Таблица 9 – Ширина запрещенной зоны и положения центров разрешенных полос в валентной области для кристаллов Ca_2NA с решеткой антихалькопирита ($n = 2, 3, 4, 5$; ЗП – зона проводимости; П – приближение; Т – тип; Ф – обменно-корреляционный функционал)

Ca_2NA	Псевдопотенциал			$E_g, \text{эВ}$	$E, \text{эВ}$ (3s, Ca)	$E, \text{эВ}$ (3p, Ca)	$E, \text{эВ}$ (4s, Ca)	$E, \text{эВ}$ (2s, N)	$E, \text{эВ}$ (ns, A)	$E, \text{эВ}$ (2p, N)	$E, \text{эВ}$ (np, A)
	П	Т	Ф								
Ca_2NF	LDA	NC	PZ	2,180	–	–	ЗП	-10,749	-24,503	-0,916	-6,546
	LDA	NC	PZ	0,862	-38,682	-20,018	ЗП	-10,520	-24,600	-0,806	-6,430
	GGA	US	PBE	0,777	-39,385	-20,468	ЗП	-10,786	-24,560	-0,735	-6,046
	Средние значения			1,273	-39,034	-20,243	ЗП	-10,685	-24,554	-0,819	-6,341
Ca_2NCl	LDA	NC	PZ	2,389	–	–	ЗП	-10,620	-15,967	-0,754	-4,595
	LDA	NC	PZ	1,483	-38,620	-19,998	ЗП	-10,289	-16,152	-0,600	-4,863
	GGA	US	PBE	1,246	-39,405	-20,456	ЗП	-10,624	-16,107	-0,569	-4,646
	Средние значения			1,706	-39,013	-20,227	ЗП	-10,511	-16,075	-0,641	-4,701
Ca_2NBr	LDA	NC	PZ	2,088	–	–	ЗП	-10,663	-15,726	-0,762	-4,112
	LDA	NC	PZ	1,336	-38,694	-20,042	ЗП	-10,311	-15,893	-0,591	-4,330
	GGA	US	PBE	1,120	-39,464	-20,494	ЗП	-10,632	-15,680	-0,556	-4,094
	Средние значения			1,515	-39,079	-20,268	ЗП	-10,535	-15,766	-0,636	-4,179
Ca_2NI	LDA	NC	PZ	2,178	–	–	ЗП	-10,773	-13,342	-0,829	-3,584
	LDA	NC	PZ	1,522	-38,825	-20,144	ЗП	-10,354	-13,449	-0,586	-3,716
	GGA	US	PBE	1,266	-39,572	-20,579	ЗП	-10,638	-13,189	-0,533	-3,499
	Средние значения			1,655	-39,199	-20,361	ЗП	-10,588	-13,327	-0,649	-3,600

Как уже было отмечено ранее валентная область всех кристаллов, за исключением Mg_2NI , состоит из четырех разрешенных полос. Из особенностей объединяющих все исследуемые соединения X_2NA можно отметить две разрешенные зоны с энергиями около -11 и 0 эВ, они стабильно содержат в себе преимущественно $2s$ - и $2p$ - состояния электронов азота. Также в рамках общей закономерности можно выделить сближение попарно $2s$ - и $2p$ - состояний азота и галогена при продвижении по изокатионным рядам, что логично объясняется увеличением энергии связи галогена при увеличении периода в таблице Менделеева. Для кристалла Mg_2NI сближение полос перерастает в слияние, и в валентной области этого кристалла располагаются две разрешенных зоны смешанного состава.

Остовные состояния магния и кальция обладают энергиями также демонстрирующими зависимость от периода в таблице элементов. Интересным отличием является структура нижней части зоны проводимости: в случае Mg_2NA она формируется преимущественно $3s$ -состояниями электронов магния, а в случае Ca_2NA к $4s$ -состояниям электронов кальция добавляется небольшой вклад их же $3p$ -состояний.

В заключение раздела, стоит также отметить фундаментальную закономерность, касающуюся диаграмм Велькера и упомянутую в разделе 1.3. При перемещении по диаграмме сверху вниз ширина запрещенной зоны должна уменьшаться, что и наблюдается для всех ранее описанных кристаллов X_2NA ($X = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), как показано на рисунке 20.

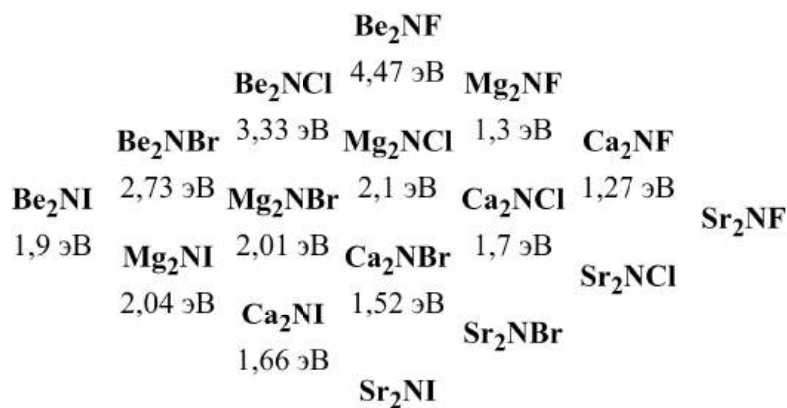


Рисунок 20 – Диаграмма Велькера с указанием ширины запрещенной зоны всех исследуемых соединений X_2NA

Не нарушая общих закономерностей особенно выделяется переход от Be_2NF к Mg_2NF , достаточно сильное уменьшение изменяет закономерность изокатионных рядов, но при этом сохраняет закономерность изоанионных рядов и общую тенденцию к уменьшению ширины запрещенной зоны. Данная тенденция определяет оставшийся изокатионный ряд Sr_2NA ($A = \text{F}$,

Cl, Br, I) как перспективное продолжение поиска новых полупроводниковых соединений, сводя ожидаемую ширину запрещенной зоны к величине порядка 1 эВ.

Разумеется, нельзя не упомянуть тот факт, что реальные значения ширины запрещенной зоны могут оказаться несколько выше в силу известной проблемы занижения величины ширины запрещенной зоны при расчётах в рамках теории функционала плотности. Детальное исследование данной проблемы не выходит в цели текущего исследования, и может быть также рассмотрено как перспективный путь продолжения развития исследований в данной области.

3.4. Химическая связь

Исследование характера, типа и структуры химической связи для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита проводилось с использованием как качественных, так и количественных характеристик и параметров. Для качественного анализа были использованы карты распределения электронной плотности (см. раздел 2.3) и функции электронной локализации (см. раздел 2.5). С целью количественной оценки степени ионности были построены максимально локализованные функции Ванье (см. раздел 2.6).

Анализ распределения электронной плотности (рисунок 21) демонстрирует, что максимальная концентрация заряда наблюдается на атомных орбиталях. Причем приближение PZ дает наилучшую картинку, так как в расчёте отсутствуют основные состояния катиона, которые в силу своей большой плотности заряда увеличивают диапазон значений шкалы.

Интересная особенность наблюдается при переходе от первого кристалла изокатионного ряда ко второму, то есть от Mg_2NF к Mg_2NCl и от Ca_2NF к Ca_2NCl . Рассматривая анионы, можно заметить, что между ними проходит перераспределение электронной плотности. В случае фторнитрида больший заряд сосредоточен на атоме галогена, в то время как ситуация диаметрально иная для хлорнитрида.

Сферическая форма электронных облаков является важным показателем, который указывает на преимущественно ионный характер химической связи. В рамках приближений PW и PBE можно наблюдать, что азот взаимодействует с катионом через незначительное перераспределение электронной плотности. Это перераспределение подразумевает наличие ковалентной составляющей в химической связи. Для более точного определения величины этой ковалентной составляющей необходимо провести дальнейший количественный анализ.

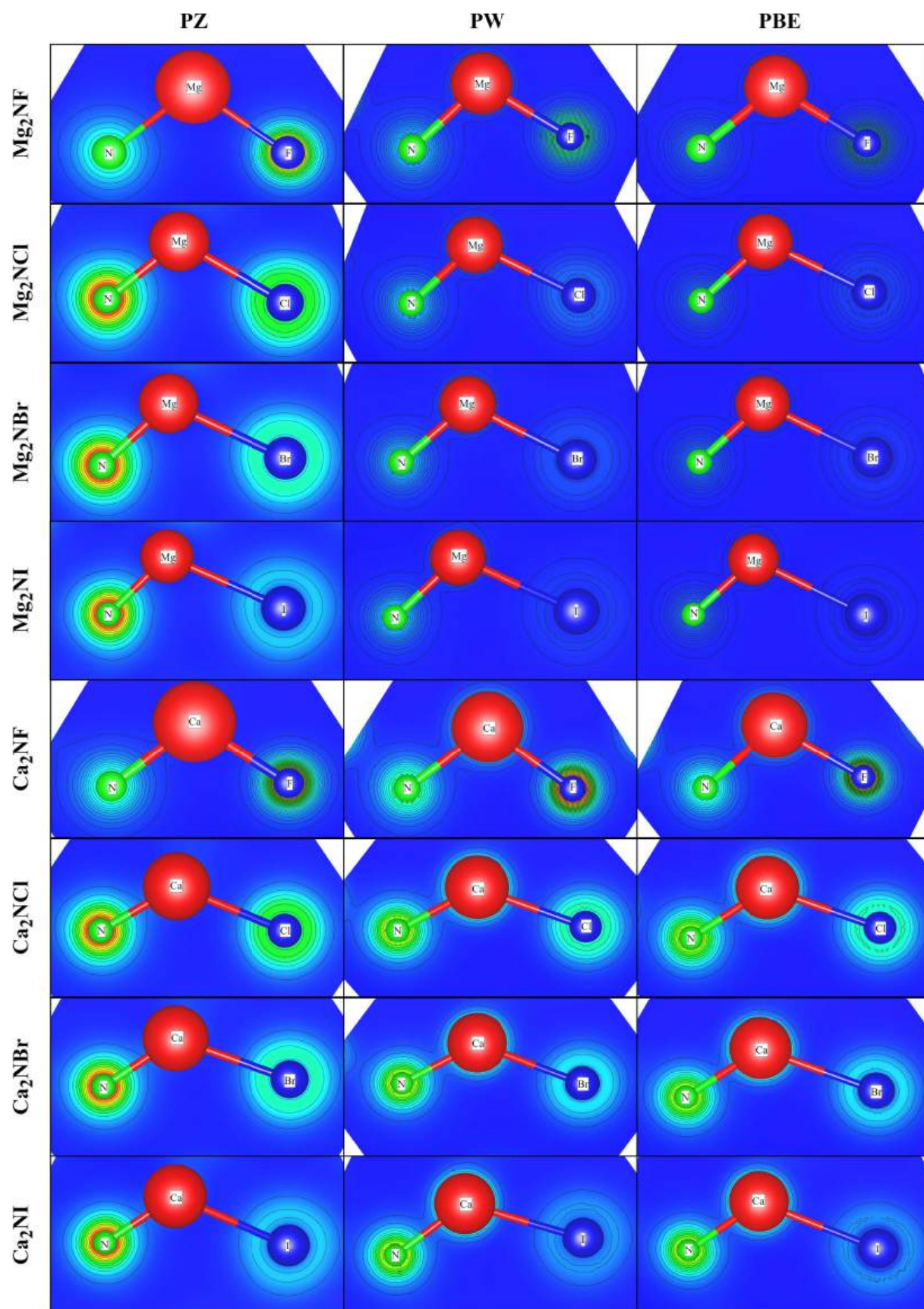


Рисунок 21 – Распределение (псевдо)электронной плотности для кристаллов X_2NA со структурой антихалькопирита в трех приближениях

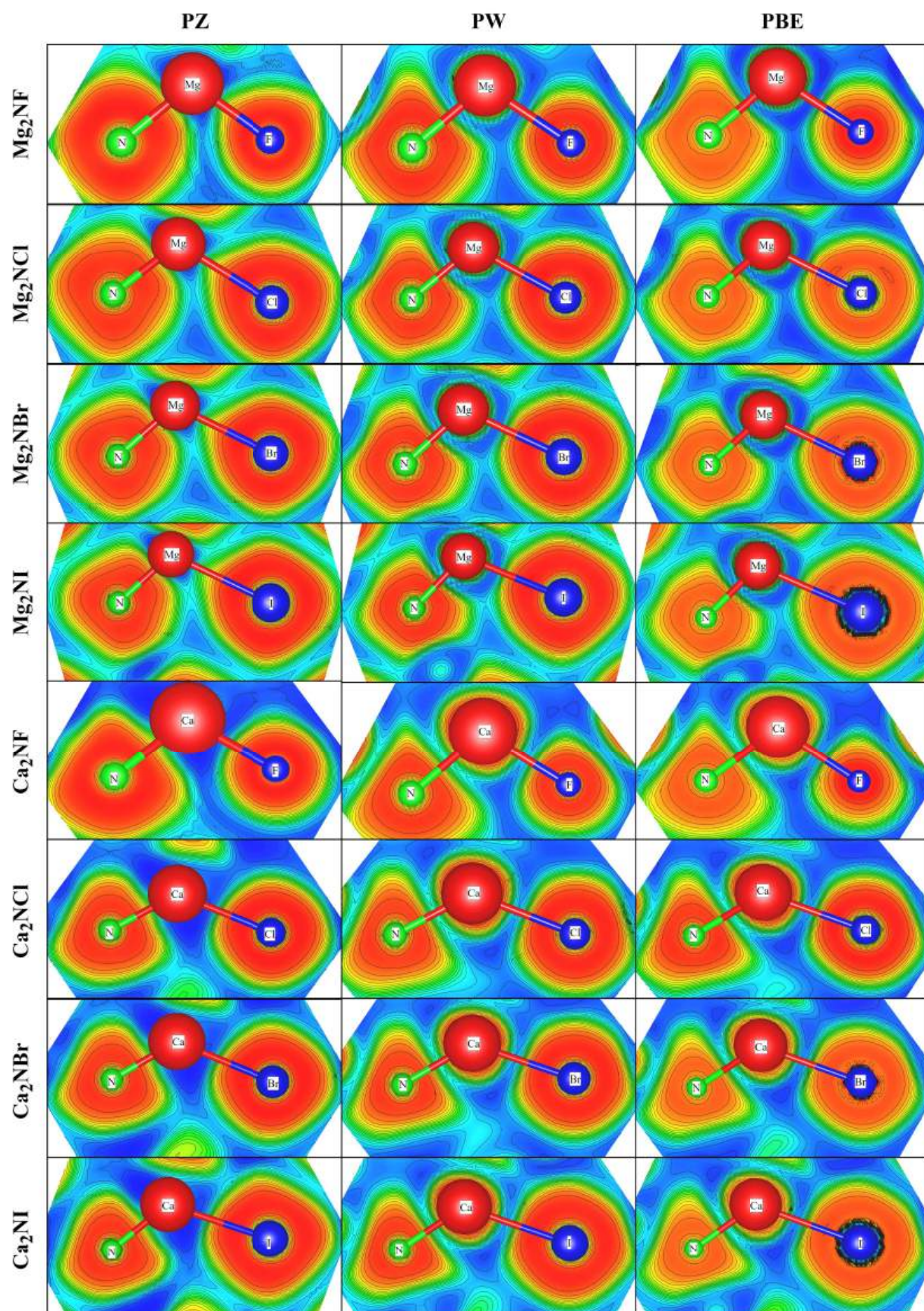


Рисунок 22 – Функция электронной локализации для кристаллов X_2NA со структурой антихалькопирита в трех приближениях

Более понятную, четкую и контрастную картину может показать функция электронной локализации, представленная на рисунке 22.

В упрощенной формулировке функция электронной локализации, область значений которой лежит в диапазоне от 0 до 1, демонстрирует вероятность нахождения в данной точке пространства двух электронов с разным спином, которые образуют химическую связь. Из чего, в совокупности с рисунком 22, можно сделать вывод, что так как области нахождения электронов образующих связь располагаются на атомах, то связь является преимущественно ионной.

Также в пользу ионного характера химической связи указывают синие области, расположенные перпендикулярно линиям связи, которые характеризуются низкими значениями функции электронной локализации. Данное наблюдение свидетельствует о том, что линия связи разделяется зоной свободных электронов, что является характерным признаком ионного типа химической связи.

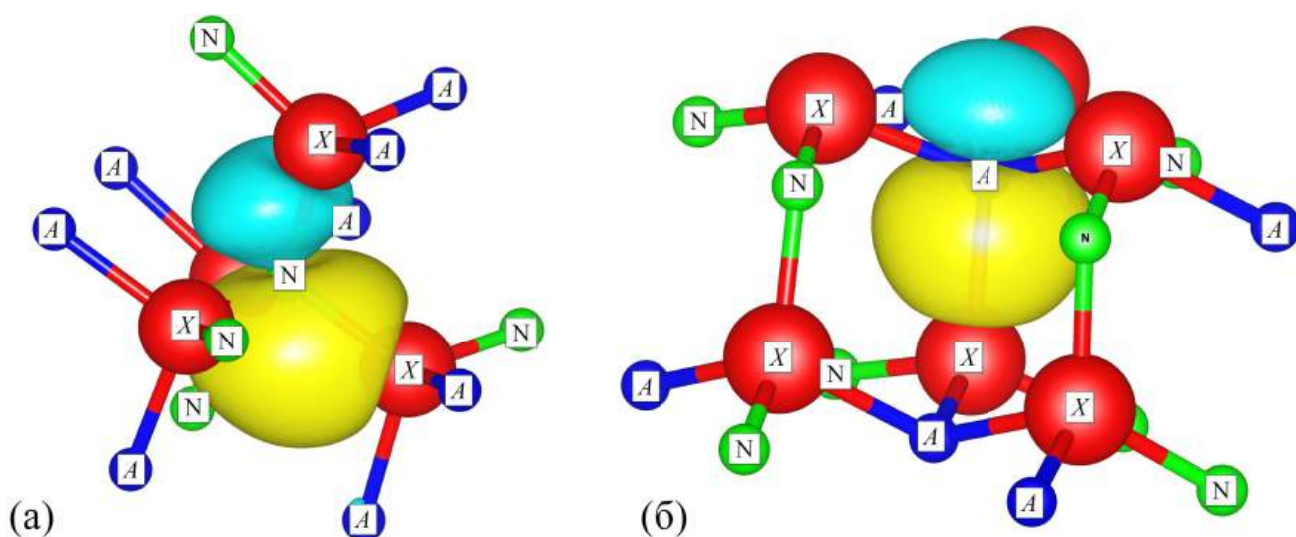


Рисунок 23 – Общий вид максимально локализованных функций Ванье для кристаллов X_2NA

Количественно установить степень ионности связей кристаллов, как было отмечено ранее, позволяют максимально локализованные функции Ванье (МЛФВ).

Функции Ванье были получены для всех валентных электронов всех соединений X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) со структурой антихалькопирита в трех приближения, что в совокупности составляет 640 МЛФВ, каждая из которых относится либо к связи $X-N$, либо $X-A$. Даже если выбрать по одному примеру для каждой связи каждого соединения каждого приближения получится 48 функций Ванье. Дополняя эти факты тем, что анализ будет выполняться на основе именно численных, а не визуальных, характеристик МЛФВ, можно прийти к выводу об отсутствии необходимости визуализации всех 48 МЛФВ.

Общий вид функций Ванье для связи $X-N$ (рисунок 23(a)) и для связи $X-A$ (рисунок 23(б)), который характерен для полупроводников с координационным числом равным четырём, в них связь образуется за счёт механизма sp^3 -гибридизации.

Оценить качество проведенной процедуры получения максимально локализованных функций Ванье можно по значениям компонент функционала дисперсии координаты (локализации) Ω . Таблицы 10 и 11 содержат результаты расчёта для изокатионных рядов X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) со структурой антихалькопирита.

Таблица 10 – Значения составляющих функционала дисперсии координаты, параметра β и степени ионности для изокатионного ряда Mg_2NA

Mg_2NA	Псевдопотенциал			$\Omega_i, \text{\AA}^2$	$\Omega_D, \text{\AA}^2$	$\Omega_{OD}, \text{\AA}^2$	β (X-N)	β (X-A)	w_i (X-N)	w_i (X-A)	f (X-N)	f (X-A)
	П	Т	Ф									
Mg_2NF	LDA	NC	PZ	9,640	0,001	1,973	0,871	0,851	86,09%	83,80%	76,34%	91,59%
	LDA	NC	PW	12,545	0,001	2,732	0,852	0,857	83,95%	84,53%		
	GGA	US	PBE	12,548	0,001	2,639	0,845	0,864	83,01%	85,27%		
	Средние значения			11,578	0,001	2,448	0,856	0,857	84,35%	84,53%		
Mg_2NCl	LDA	NC	PZ	14,114	0,000	2,870	0,894	0,812	88,76%	78,95%		78,75%
	LDA	NC	PW	16,298	0,000	3,545	0,856	0,812	84,39%	78,95%		
	GGA	US	PBE	16,222	0,000	3,447	0,803	0,818	77,90%	79,73%		
	Средние значения			15,545	0,000	3,287	0,851	0,814	83,68%	79,21%		
Mg_2NBr	LDA	NC	PZ	16,121	0,000	3,199	0,945	0,809	94,35%	78,59%		74,68%
	LDA	NC	PW	18,305	0,000	3,843	0,872	0,808	86,25%	78,44%		
	GGA	US	PBE	18,282	0,000	3,733	0,818	0,814	79,71%	79,21%		
	Средние значения			17,569	0,000	3,592	0,878	0,810	86,77%	78,75%		
Mg_2NI	LDA	NC	PZ	19,484	0,001	3,936	0,848	0,800	83,39%	77,51%		68,30%
	LDA	NC	PW	21,640	0,001	4,523	0,817	0,797	79,66%	77,04%		
	GGA	US	PBE	21,681	0,001	4,361	0,794	0,804	76,68%	77,98%		
	Средние значения			20,935	0,001	4,273	0,820	0,800	79,91%	77,51%		

Как было описано ранее, функционал локализации состоит из инвариантной Ω_I и калибровочно-зависимой частей $\tilde{\Omega}$, последняя, в свою очередь, разделяется на диагональную Ω_D и недиагональную Ω_{OD} компоненты.

Таблица 11 – Значения составляющих функционала локализации, параметра β и степени ионности для изокатионного ряда $\text{Ca}_2\text{N}A$

$\text{Ca}_2\text{N}A$	Псевдопотенциал			$\Omega_I, \text{\AA}^2$	$\Omega_D, \text{\AA}^2$	$\Omega_{OD}, \text{\AA}^2$	β (X-N)	β (X-A)	w_i (X-N)	w_i (X-A)	f (X-N)	f (X-A)
	П	Т	Ф									
$\text{Ca}_2\text{N}F$	LDA	NC	PZ	12,375	0,002	2,037	0,889	0,864	88,19%	85,37%	82,33%	94,57%
	LDA	NC	PW	18,122	0,002	3,630	0,935	0,891	93,31%	88,42%		
	GGA	US	PBE	18,259	0,001	3,550	0,937	0,882	93,54%	87,45%		
	Средние значения			16,252	0,002	3,072	0,921	0,879	91,68%	87,08%		
$\text{Ca}_2\text{N}Cl$	LDA	NC	PZ	16,086	0,003	2,864	0,925	0,838	92,14%	82,17%	82,33%	84,43%
	LDA	NC	PW	21,554	0,002	4,400	0,915	0,842	91,15%	82,64%		
	GGA	US	PBE	21,614	0,001	4,313	0,928	0,847	92,49%	83,27%		
	Средние значения			19,752	0,002	3,859	0,923	0,842	91,93%	82,69%		
$\text{Ca}_2\text{N}Br$	LDA	NC	PZ	17,978	0,003	3,131	0,922	0,834	91,86%	81,70%	82,33%	80,86%
	LDA	NC	PW	23,480	0,002	4,705	0,918	0,837	91,45%	82,16%		
	GGA	US	PBE	23,552	0,001	4,588	0,930	0,841	92,74%	82,60%		
	Средние значения			21,670	0,002	4,142	0,923	0,837	92,02%	82,15%		
$\text{Ca}_2\text{N}I$	LDA	NC	PZ	20,979	0,003	3,732	0,921	0,819	91,80%	79,86%	82,33%	74,89%
	LDA	NC	PW	26,575	0,002	5,363	0,923	0,828	91,95%	81,01%		
	GGA	US	PBE	26,630	0,001	5,192	0,934	0,828	93,13%	81,00%		
	Средние значения			24,728	0,002	4,762	0,926	0,825	92,30%	80,62%		

Инвариантное слагаемое Ω_I – это часть функционала локализации, которая не зависит от выбора калибровки (то есть от конкретного унитарного преобразования). Ее значение фиксировано для данной изолированной группы зон. Оно представляет собой собственную, внутреннюю степень делокализации электронных состояний в выбранной группе зон, которая определяется фундаментальными свойствами кристалла и электронной структуры. Значения Ω_I для кри-

сталлов X_2NA находятся в диапазоне от 11 до 25 Å², что говорит о достаточно сильном уровне делокализации, который также замечен на рисунке 23.

Калибровочно-зависимая часть $\tilde{\Omega}$ изменяется выбором калибровки и «вращением» блоховских функций. Диагональная компонента Ω_D регулирует положение центров функций Ванье. В процессе минимизации она должна быть равна нулю, что означает совпадение центров функций Ванье с центрами связывающей электронной плотности. Для всех исследуемых соединений это выполняется с точностью до тысячных, как видно из таблиц.

Недиагональная компонента Ω_{OD} учитывает меж-узловые взаимодействия при оптимизации локализации базисных функций. Она влияет на дальние взаимодействия орбиталей, калибровку фаз, минимизацию дисперсии функций Ванье, обменную и корреляционную энергию, параметры модели (например, интегралы перескока), точность описания ковалентных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а также чувствительность к смещениям атомов. Это обеспечивает баланс между локальной и дальнедействующей частями электронного взаимодействия, что важно для построения низкоэнергетических моделей из первопринципных расчётов.

Геометрический параметр β , так называемый «индекс ковалентности», – это количественная мера, основанная на положении центров максимально локализованных функций Ванье, которая позволяет отличить ковалентную связь от ионной. В случае, когда $\beta = 0,5$, центр функции Ванье находится ровно посередине между двумя атомами. Это признак чисто ковалентной (неполярной) связи. При $\beta \approx 0$ или $\beta \approx 1$ центр функции Ванье расположен очень близко к позиции одного из атомов. Это говорит об ионной связи. Значения индекса ковалентности для всех исследуемых кристаллов близко к единице, как видно из таблиц 10 и 11.

Также методом, описанным в разделе 1.3, была определена степень ионности кристаллов X_2NA . Связь катиона с азотом в общем случае более ионная чем связь катиона с галогеном. При замене катиона степень ионности всех связей увеличивается, при замене в ряду галогена уменьшается. Таким образом качественный вывод о типе химической связи подтверждается количественно, степень ионности всех исследуемых соединений превысит 77 %.

Также оценить степень ионности можно из соотношения, определенного Лайнусом Полингом в книге [166] и позволяющего определить ионность связи («степень ионного характера») на основе разности электроотрицательностей аниона и катиона. Для учета «прочности электростатической валентной связи» для ионных кристаллов Полингом был введен коэффициент N/M [167]. И тогда, итоговое выражение примет вид [168]:

$$f = 1 - \frac{N}{M} e^{-\alpha(\Delta\chi)^2} \quad (142)$$

где N – валентность катиона, M – координационное число, α – эмпирический параметр, по разным оценкам его значения находятся в диапазоне от 0,18 до 0,25 и $\Delta\chi$ – разность электроотрицательностей, взятых по шкале Полинга. В случае диссертационного исследования, значением эмпирического параметра можно принять $\alpha = 0,25$ как у Полинга.

В таблицах 10 и 11 явно выделяется несколько различий между степенью ионности, полученной из вычисления максимально локализованных функций Ванье w_i , и степенью ионности f , вычисленной из уравнения (142). Прежде всего выделяется нарушение принципов, диктуемых шкалой электроотрицательности, так как во фторнитридах степень ионности w_i связи катиона с азотом больше, чем w_i связи катиона с галогеном. Общее отклонение значений степени ионности рассчитанной обоими способами составляет около 4 %.

Это нарушение имеет достаточно понятное объяснение. Как известно, шкала электроотрицательности по Полингу [169] определяется на основе отклонения от аддитивности, что в общем случае определяются только внутренними факторами, например, энергией связи. В связи с этим наиболее точные результаты данный метод дает для простых молекул с одинарными связями и близких по электроотрицательности атомов (разность до 2 единиц). Учет коэффициента N/M позволяет простым способом учитывать атомную координацию, в данном случае не учитываются неэквивалентные связи. Но способность перераспределять электронную плотность (электроотрицательность) определяется внешними факторами более сложным образом, значительное влияние оказывает атомное окружение: координационное число [170] или давление [171]. А в работе [172] было показано, что в ионных кристаллах, какими являются исследуемые кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg, Ca; } A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита, шкала электроотрицательности может быть неприменима в своей первоначальной форме.

Таким образом, можно заключить, что степень ионности (w_i), рассчитанная с использованием метода максимально локализованных функций Ванье, учитывающего все валентные состояния, предоставляет наиболее достоверную и всестороннюю картину. Этот метод позволяет не только анализировать внутренние электронные конфигурации атомов, но и учитывать внешние факторы, такие как окружение и взаимодействие с другими атомами или молекулами.

3.5. Динамика решетки и молярная теплоемкость

В рамках рассмотрения динамических свойств были рассчитаны тензоры эффективных зарядов и диэлектрической проницаемости для кристаллов X_2NA (таблицы 12 и 13).

Таблица 12 – Тензоры эффективных зарядов по Борну и диэлектрические константы Mg_2NAl

Mg_2NAl	Φ	Mg	N	Al	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{\parallel}$	ϵ
Mg_2NF	PZ	$\begin{pmatrix} 1,83 & 0 & 0 \\ 0 & 1,78 & 0,05 \\ 0 & 0,11 & 1,73 \end{pmatrix}$ 1,78	$\begin{pmatrix} -2,21 & -0,04 & 0 \\ 0,04 & -2,21 & 0 \\ 0 & 0 & -2,16 \end{pmatrix}$ -2,19	$\begin{pmatrix} -1,41 & 0,03 & 0 \\ -0,03 & -1,41 & 0 \\ 0 & 0 & -1,29 \end{pmatrix}$ -1,37	4,18	3,64	4,00
	PW	$\begin{pmatrix} 1,79 & 0 & 0 \\ 0 & 1,81 & 0,14 \\ 0 & 0,23 & 1,76 \end{pmatrix}$ 1,79	$\begin{pmatrix} -2,11 & -0,01 & 0 \\ 0,01 & -2,11 & 0 \\ 0 & 0 & -2,17 \end{pmatrix}$ -2,13	$\begin{pmatrix} -1,51 & -0,02 & 0 \\ 0,02 & -1,51 & 0 \\ 0 & 0 & -1,34 \end{pmatrix}$ -1,45	4,56	3,98	4,37
	PBE	$\begin{pmatrix} 1,74 & 0 & 0 \\ 0 & 1,8 & 0,17 \\ 0 & 0,28 & 1,74 \end{pmatrix}$ 1,76	$\begin{pmatrix} -2,03 & -0,01 & 0 \\ 0,01 & -2,03 & 0 \\ 0 & 0 & -2,12 \end{pmatrix}$ -2,06	$\begin{pmatrix} -1,55 & -0,02 & 0 \\ 0,02 & -1,55 & 0 \\ 0 & 0 & -1,36 \end{pmatrix}$ -1,49	4,55	4,00	4,36
Mg_2NCl	PZ	$\begin{pmatrix} 1,85 & 0 & 0 \\ 0 & 1,79 & 0,002 \\ 0 & 0,08 & 1,67 \end{pmatrix}$ 1,77	$\begin{pmatrix} -2,19 & -0,04 & 0 \\ 0,04 & -2,19 & 0 \\ 0 & 0 & -2,19 \end{pmatrix}$ -2,19	$\begin{pmatrix} -1,45 & -0,01 & 0 \\ 0,01 & -1,45 & 0 \\ 0 & 0 & -1,14 \end{pmatrix}$ -1,35	4,08	3,91	4,03
	PW	$\begin{pmatrix} 1,83 & 0 & 0 \\ 0 & 1,82 & 0,06 \\ 0 & 0,14 & 1,68 \end{pmatrix}$ 1,77	$\begin{pmatrix} -2,17 & -0,03 & 0 \\ 0,03 & -2,17 & 0 \\ 0 & 0 & -2,2 \end{pmatrix}$ -2,18	$\begin{pmatrix} -1,48 & -0,01 & 0 \\ 0,01 & -1,49 & 0 \\ 0 & 0 & -1,15 \end{pmatrix}$ -1,37	4,18	3,99	4,12
	PBE	$\begin{pmatrix} 1,8 & 0 & 0 \\ 0 & 1,82 & 0,1 \\ 0 & 0,19 & 1,66 \end{pmatrix}$ 1,76	$\begin{pmatrix} -2,09 & -0,03 & 0 \\ 0,03 & -2,09 & 0 \\ 0 & 0 & -2,14 \end{pmatrix}$ -2,11	$\begin{pmatrix} -1,54 & -0,02 & 0 \\ 0,02 & -1,54 & 0 \\ 0 & 0 & -1,19 \end{pmatrix}$ -1,42	4,11	3,93	4,05
Mg_2NBr	PZ	$\begin{pmatrix} 1,995 & 0 & 0 \\ 0 & 1,82 & -0,06 \\ 0 & -0,01 & 1,71 \end{pmatrix}$ 1,84	$\begin{pmatrix} -2,34 & -0,05 & 0 \\ 0,05 & -2,34 & 0 \\ 0 & 0 & -2,29 \end{pmatrix}$ -2,32	$\begin{pmatrix} -1,47 & 0,01 & 0 \\ -0,01 & -1,47 & 0 \\ 0 & 0 & -1,12 \end{pmatrix}$ -1,36	4,51	4,32	4,45
	PW	$\begin{pmatrix} 1,96 & 0 & 0 \\ 0 & 1,84 & 0,002 \\ 0 & 0,06 & 1,71 \end{pmatrix}$ 1,84	$\begin{pmatrix} -2,31 & -0,04 & 0 \\ 0,04 & -2,31 & 0 \\ 0 & 0 & -2,29 \end{pmatrix}$ -2,3	$\begin{pmatrix} -1,49 & 0,01 & 0 \\ -0,01 & -1,49 & 0 \\ 0 & 0 & -1,12 \end{pmatrix}$ -1,36	4,60	4,38	4,53
	PBE	$\begin{pmatrix} 1,93 & 0 & 0 \\ 0 & 1,85 & 0,04 \\ 0 & 0,11 & 1,69 \end{pmatrix}$ 1,82	$\begin{pmatrix} -2,23 & -0,04 & 0 \\ 0,04 & -2,23 & 0 \\ 0 & 0 & -2,22 \end{pmatrix}$ -2,23	$\begin{pmatrix} -1,56 & 0,01 & 0 \\ -0,01 & -1,56 & 0 \\ 0 & 0 & -1,16 \end{pmatrix}$ -1,43	4,54	4,31	4,47
Mg_2NI	PZ	$\begin{pmatrix} 2,27 & 0 & 0 \\ 0 & 1,89 & -0,19 \\ 0 & -0,19 & 1,87 \end{pmatrix}$ 2,01	$\begin{pmatrix} -2,63 & -0,07 & 0 \\ 0,07 & -2,63 & 0 \\ 0 & 0 & -2,55 \end{pmatrix}$ -2,6	$\begin{pmatrix} -1,52 & 0,02 & 0 \\ -0,02 & -1,52 & 0 \\ 0 & 0 & -1,21 \end{pmatrix}$ -1,42	5,35	5,20	5,30
	PW	$\begin{pmatrix} 2,21 & 0 & 0 \\ 0 & 1,91 & -0,12 \\ 0 & -0,11 & 1,85 \end{pmatrix}$ 1,99	$\begin{pmatrix} -2,59 & -0,06 & 0 \\ 0,06 & -2,59 & 0 \\ 0 & 0 & -2,52 \end{pmatrix}$ -2,57	$\begin{pmatrix} -1,53 & 0,02 & 0 \\ -0,02 & -1,53 & 0 \\ 0 & 0 & -1,16 \end{pmatrix}$ -1,41	5,42	5,21	5,35
	PBE	$\begin{pmatrix} 2,19 & 0 & 0 \\ 0 & 1,92 & -0,07 \\ 0 & -0,06 & 1,83 \end{pmatrix}$ 1,98	$\begin{pmatrix} -2,51 & 0,06 & 0 \\ -0,06 & -2,51 & 0 \\ 0 & 0 & -2,44 \end{pmatrix}$ -2,48	$\begin{pmatrix} -1,61 & 0,02 & 0 \\ -0,02 & -1,61 & 0 \\ 0 & 0 & -1,22 \end{pmatrix}$ -1,48	5,35	5,12	5,27

Таблица 13 – Тензоры эффективных зарядов по Борну и диэлектрические константы Ca_2N_4

Ca_2N_4	Φ	Ca	N	A	$\epsilon_{\perp}$	$\epsilon_{\parallel}$	ϵ
Ca_2NF	PZ	$\begin{pmatrix} 1,74 & 0 & 0 \\ 0 & 2,45 & 0,69 \\ 0 & 0,53 & 2,51 \end{pmatrix}$ 2,24	$\begin{pmatrix} -2,91 & 0,35 & 0 \\ -0,35 & -2,91 & 0 \\ 0 & 0 & -4,03 \end{pmatrix}$ -3,28	$\begin{pmatrix} -1,28 & -0,07 & 0 \\ 0,07 & -1,28 & 0 \\ 0 & 0 & -0,998 \end{pmatrix}$ -1,19	4,26	4,81	4,44
	PW	$\begin{pmatrix} 1,69 & 0 & 0 \\ 0 & 2,14 & 0,37 \\ 0 & 0,17 & 2,11 \end{pmatrix}$ 1,98	$\begin{pmatrix} -2,49 & 0,13 & 0 \\ -0,13 & -2,49 & 0 \\ 0 & 0 & -3,16 \end{pmatrix}$ -2,71	$\begin{pmatrix} -1,34 & -0,06 & 0 \\ 0,06 & -1,34 & 0 \\ 0 & 0 & -1,06 \end{pmatrix}$ -1,25	4,78	4,93	4,83
	PBE	$\begin{pmatrix} 1,64 & 0 & 0 \\ 0 & 2,14 & 0,4 \\ 0 & 0,28 & 2,08 \end{pmatrix}$ 1,95	$\begin{pmatrix} -2,4 & 0,15 & 0 \\ -0,15 & -2,4 & 0 \\ 0 & 0 & -3,08 \end{pmatrix}$ -2,63	$\begin{pmatrix} -1,39 & -0,04 & 0 \\ 0,04 & -1,39 & 0 \\ 0 & 0 & -1,09 \end{pmatrix}$ -1,29	4,63	4,79	4,68
Ca_2NCl	PZ	$\begin{pmatrix} 1,87 & 0 & 0 \\ 0 & 3,04 & 0,67 \\ 0 & 0,71 & 2,28 \end{pmatrix}$ 2,4	$\begin{pmatrix} -3,59 & 0,54 & 0 \\ -0,54 & -3,59 & 0 \\ 0 & 0 & -3,43 \end{pmatrix}$ -3,54	$\begin{pmatrix} -1,32 & 0,07 & 0 \\ -0,07 & -1,32 & 0 \\ 0 & 0 & -1,13 \end{pmatrix}$ -1,26	4,69	4,68	4,68
	PW	$\begin{pmatrix} 1,85 & 0 & 0 \\ 0 & 2,52 & 0,39 \\ 0 & 0,48 & 2,05 \end{pmatrix}$ 2,14	$\begin{pmatrix} -2,95 & 0,22 & 0 \\ -0,22 & -2,95 & 0 \\ 0 & 0 & -2,86 \end{pmatrix}$ -2,92	$\begin{pmatrix} -1,42 & -0,07 & 0 \\ 0,07 & -1,42 & 0 \\ 0 & 0 & -1,24 \end{pmatrix}$ -1,36	4,68	4,89	4,75
	PBE	$\begin{pmatrix} 1,74 & 0 & 0 \\ 0 & 2,44 & 0,46 \\ 0 & 0,53 & 2,01 \end{pmatrix}$ 2,06	$\begin{pmatrix} -2,74 & 0,22 & 0 \\ -0,22 & -2,74 & 0 \\ 0 & 0 & -2,77 \end{pmatrix}$ -2,75	$\begin{pmatrix} -1,44 & 0,07 & 0 \\ -0,07 & -1,44 & 0 \\ 0 & 0 & -1,24 \end{pmatrix}$ -1,37	4,25	4,52	4,34
Ca_2NBr	PZ	$\begin{pmatrix} 1,88 & 0 & 0 \\ 0 & 3,12 & 0,6 \\ 0 & 0,6 & 2,35 \end{pmatrix}$ 2,45	$\begin{pmatrix} -3,7 & 0,54 & 0 \\ -0,54 & -3,7 & 0 \\ 0 & 0 & -3,55 \end{pmatrix}$ -3,65	$\begin{pmatrix} -1,3 & 0,07 & 0 \\ -0,07 & -1,3 & 0 \\ 0 & 0 & -1,14 \end{pmatrix}$ -1,25	4,99	5,00	4,99
	PW	$\begin{pmatrix} 1,83 & 0 & 0 \\ 0 & 2,57 & 0,32 \\ 0 & 0,34 & 2,09 \end{pmatrix}$ 2,17	$\begin{pmatrix} -3,03 & 0,22 & 0 \\ -0,22 & -3,03 & 0 \\ 0 & 0 & -2,96 \end{pmatrix}$ -3	$\begin{pmatrix} -1,38 & 0,07 & 0 \\ -0,07 & -1,38 & 0 \\ 0 & 0 & -1,23 \end{pmatrix}$ -1,33	4,96	5,24	5,05
	PBE	$\begin{pmatrix} 1,75 & 0 & 0 \\ 0 & 2,49 & 0,4 \\ 0 & 0,41 & 2,05 \end{pmatrix}$ 2,1	$\begin{pmatrix} -2,82 & 0,22 & 0 \\ -0,22 & -2,82 & 0 \\ 0 & 0 & -2,85 \end{pmatrix}$ -2,83	$\begin{pmatrix} -1,42 & 0,07 & 0 \\ -0,07 & -1,42 & 0 \\ 0 & 0 & -1,25 \end{pmatrix}$ -1,36	4,52	4,80	4,61
Ca_2NI	PZ	$\begin{pmatrix} 1,96 & 0 & 0 \\ 0 & 3,2 & 0,52 \\ 0 & 0,47 & 2,48 \end{pmatrix}$ 2,55	$\begin{pmatrix} -3,9 & 0,53 & 0 \\ -0,53 & -3,9 & 0 \\ 0 & 0 & -3,78 \end{pmatrix}$ -3,86	$\begin{pmatrix} -1,26 & 0,08 & 0 \\ -0,08 & -1,26 & 0 \\ 0 & 0 & -1,19 \end{pmatrix}$ -1,23	5,61	5,60	5,61
	PW	$\begin{pmatrix} 1,84 & 0 & 0 \\ 0 & 2,65 & 0,21 \\ 0 & 0,15 & 2,19 \end{pmatrix}$ 2,23	$\begin{pmatrix} -3,17 & 0,24 & 0 \\ -0,244 & -3,17 & 0 \\ 0 & 0 & -3,14 \end{pmatrix}$ -3,16	$\begin{pmatrix} -1,31 & 0,07 & 0 \\ -0,07 & -1,31 & 0 \\ 0 & 0 & -1,25 \end{pmatrix}$ -1,29	5,49	5,76	5,58
	PBE	$\begin{pmatrix} 1,81 & 0 & 0 \\ 0 & 2,56 & 0,3 \\ 0 & 0,24 & 2,16 \end{pmatrix}$ 2,18	$\begin{pmatrix} -2,99 & 0,22 & 0 \\ -0,22 & -2,99 & 0 \\ 0 & 0 & -3,01 \end{pmatrix}$ -3	$\begin{pmatrix} -1,38 & 0,07 & 0 \\ -0,07 & -1,38 & 0 \\ 0 & 0 & -1,3 \end{pmatrix}$ -1,36	5,01	5,24	5,09

Величины, помимо собственно интерпретации как зарядов, позволяют сделать ряд важных выводов, в том числе о характере химической связи, свойствах анизотропии распределения зарядов в целом, характере взаимодействия атомов в решетке. По этой причине представляется важным рассмотреть свойства данных параметров для исследуемых систем.

Уровень анизотропии тензора диэлектрической проницаемости приблизительно сохраняется для всех исследуемых соединений, но при этом при замене катиона, то есть при переходе от ряда Mg_2NA к ряду Ca_2NA изменяется соотношение поперечной и продольной составляющих тензора. Среднее значение эффективных зарядов катионов близко к номинальному, что подтверждает вывод об ионном типе химической связи, но при этом сами тензоры обладают некоторой анизотропией, что указывает на ковалентный вклад.

Фононные спектры кристаллов X_2NA ($X = Mg, Ca$; $A = F, Cl, Br, I$) со структурой антихалькопирита содержат 24 колебательные моды. Три первые являются акустическими, остальные распределяются по неприводимым представлениям как было показано в уравнении (2). Результаты расчета для точки Γ представлены в таблицах 14 и 15.

Таблица 14 – Частоты фононных колебаний в центре зоны Бриллюэна для ряда Mg_2NA (cm^{-1})

Γ_i	Mg_2NF			Mg_2NCl			Mg_2NBr			Mg_2NI		
	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE
A_1	413,0	365,3	345,8	288,1	299,7	280,1	252,9	265,0	249,7	191,0	210,1	195,5
A_2	402,3	347,5	328,9	285,2	283,6	271,7	257,4	255,7	249,8	222,5	223,0	217,4
	544,5	490,0	470,2	479,3	485,9	466,3	482,8	487,7	470,4	485,1	489,3	470,7
B_1	283,7	229,5	207,5	165,5	159,8	159,1	110,7	108,3	106,1	93,6	90,7	87,7
	376,7	302,1	284,9	266,3	267,4	249,0	251,1	249,2	237,7	227,8	226,8	217,3
	750,0	662,0	635,9	605,6	609,8	578,6	583,3	586,2	560,0	550,0	558,3	529,1
B_2 TO	303,7	247,1	211,3	163,2	164,8	151,2	118,8	118,0	112,2	87,3	89,6	86,9
	366,9	288,4	280,2	298,6	288,0	276,3	290,2	277,9	272,7	274,3	264,7	259,8
	769,6	679,9	651,5	668,3	675,6	640,0	659,1	665,7	633,5	642,2	652,4	618,1
E TO	178,8	185,3	175,4	129,5	133,0	129,4	99,0	98,3	103,1	71,6	77,4	82,4
	247,2	223,4	210,0	185,7	189,4	170,3	132,3	138,2	122,8	100,9	105,3	94,4
	360,3	266,1	241,0	194,3	196,8	178,1	146,8	147,9	136,7	112,5	118,5	107,8
	370,4	282,4	266,8	282,9	272,9	263,2	280,8	267,1	264,4	270,6	259,2	255,1
	623,8	558,1	540,0	560,4	564,7	533,5	555,7	555,6	529,7	537,0	540,6	512,5
	721,1	633,4	608,3	643,7	649,5	613,8	644,1	647,5	615,5	634,9	641,0	607,1

Таблица 15 – Частоты фононных колебаний в центре зоны Бриллюэна для ряда Ca_2NA (cm^{-1})

Γ_i	Ca_2NF			Ca_2NCl			Ca_2NBr			Ca_2NI		
	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE
A_1	279,0	274,6	255,3	227,2	241,8	218,6	212,5	227,9	207,5	189,8	204,9	184,8
A_2	257,6	258,6	238,4	124,4	122,3	126,6	118,0	109,4	120,6	120,8	101,7	111,3
	316,9	321,5	301,2	269,1	301,6	286,6	274,0	307,7	294,3	281,5	314,1	299,2
B_1	225,7	205,0	187,8	121,7	107,1	104,8	84,5	72,7	68,7	76,3	63,6	58,1
	322,4	308,0	258,1	252,4	237,7	219,9	242,2	228,8	215,1	225,6	217,4	202,3
	482,7	519,4	487,5	379,9	414,4	411,6	388,4	415,4	413,2	396,4	421,9	404,5
B_2 TO	173,3	201,2	197,1	68,5	95,6	90,3	56,8	68,3	65,6	54,5	59,6	49,6
	232,9	308,7	248,9	123,2	201,0	195,4	110,6	186,9	188,2	96,5	174,4	173,9
	326,9	450,3	412,3	244,9	377,2	364,4	243,8	380,4	367,7	235,3	387,3	359,1
E TO	145,2	138,0	140,1	115,3	123,8	108,9	83,6	90,9	84,5	50,4	63,9	58,5
	172,0	185,3	184,9	123,9	186,6	160,5	103,6	138,6	117,5	74,0	113,4	95,3
	239,6	291,5	238,5	193,0	191,5	162,1	138,9	141,0	123,3	119,2	117,8	101,7
	316,5	297,9	246,1	194,7	254,2	234,7	150,0	246,4	232,4	124,8	237,0	223,0
	324,3	423,9	394,1	292,5	468,4	429,1	282,6	458,4	420,6	261,9	446,2	397,3
	432,2	464,8	440,7	460,4	531,0	494,2	462,1	523,4	488,9	456,9	516,4	470,3

Моды соответствующие неприводимым представлениям A_1 и B_1 могут наблюдаться в инфракрасных спектрах, моды B_2 и E – и в инфракрасных, и в спектрах комбинационного рассеяния, моды A_2 являются скрытыми. О вкладах атомов в соответствующие колебания можно сказать, что моды A_1 и A_2 полностью обусловлены колебаниями катионной подрешетки, вклады в остальные моды носят смешанный характер.

3.5.1. Результаты для изокатионного ряда Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$)

Дисперсия частот фононных колебаний была рассчитана по всем точкам высокой симметрии первой зоны Бриллюэна, обозначенным на рисунке 11. На рисунке 24 представлен фононный спектр кристалла Mg_2NF с структурой антихалькопирита. Отсутствие мнимых (отрицательных) частот во всех ветвях спектра (в РВЕ-приближении) подтверждает динамическую стабильность исследуемой кристаллической структуры.

На представленном графике (рисунок 24) полная плотность фононных состояний представлена черной линией и демонстрирует сложную форму с несколькими заметными пиками в высокочастотной области спектра. Это свидетельствует о наличии множества колебательных мод, которые вносят вклад в общую плотность состояний в этом диапазоне.

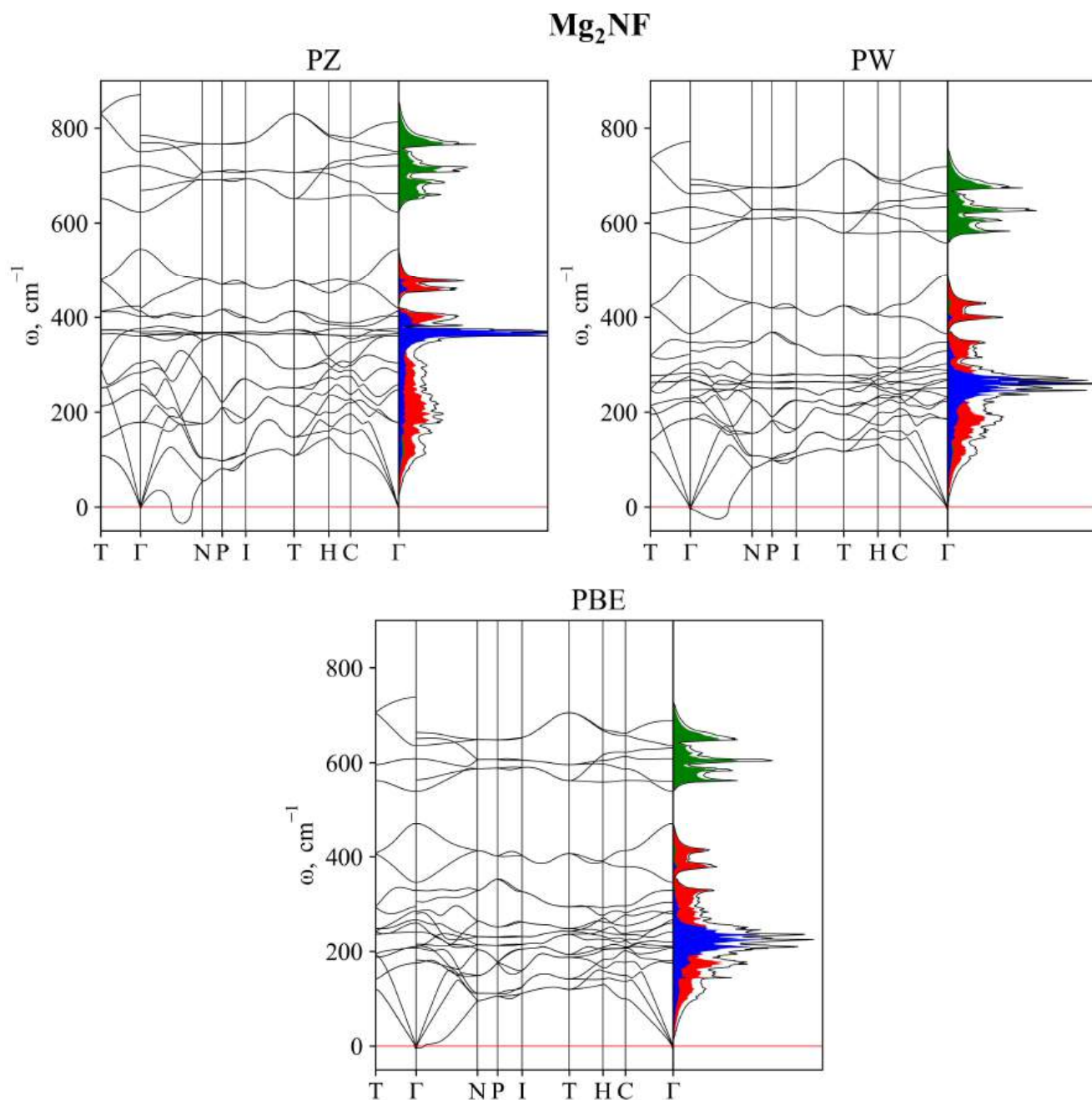


Рисунок 24 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний для кристалла Mg_2NF . Для плотности: полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, F – синим

Проанализировав данные, можно сделать вывод, что высокочастотные фононные моды (с частотами выше 400 см^{-1}) в основном обусловлены колебаниями атомов азота. Это подтверждается зеленой линией на графике, которая представляет собой проекцию плотности состояний только на колебания азота. Таким образом, колебания азота играют ключевую роль в формировании спектра высокочастотных фононных состояний исследуемого материала.

Атомы фтора (синяя линия) вносят основной вклад в среднюю область спектра ($200\text{--}400\text{ см}^{-1}$), в то время как тяжелые атомы магния (красная линия) ответственны за низкочастотные акустические и псевдоакустические моды (ниже 200 см^{-1}). Чёткое разделение вкладов по массам характерно для систем с существенной разницей в атомных массах компонентов.

Сравнение результатов, полученных с использованием трех различных обменно-корреляционных функционалов (PZ, PW, PBE), демонстрирует их качественное согласие, за исключением поведения первой акустической ветви. Все три метода предсказывают схожую общую форму спектра и расположение ключевых пиков плотности состояний. Количественные различия в абсолютных значениях частот являются типичными для методов функционала плотности. Разница между локальными приближениями (PZ, PW) и обобщенно-градиентным функционалом PBE минимальна для данной системы, что свидетельствует о надёжности предсказания её колебательных характеристик.

Фононные спектры и проектированные плотности фононных состояний кристалла Mg_2NCl представлены на рисунке 25.

Основной особенностью является отсутствие мнимых (отрицательных) частот во всех трех выполненных расчетах (методы PZ, PW, PBE). Это однозначно указывает на динамическую стабильность кристаллической структуры антихалькопирита для данного соединения.

Фононный спектр демонстрирует четкое разделение на три основные группы мод, что характерно для структур, содержащих атомы с существенно различающимися массами. Низкочастотная область ($0\text{--}200\text{ см}^{-1}$) преимущественно состоит из акустических ветвей и оптических мод, в которых преобладают колебания самых тяжелых атомов — хлора (Cl). Среднечастотная область ($250\text{--}450\text{ см}^{-1}$) главным образом связана с колебаниями атомов магния (Mg). Высокочастотные моды (более 500 см^{-1}) полностью обусловлены колебаниями самого легкого атома — азота (N). Данное разделение подтверждается проектированными плотностями состояний, где каждая из проекций доминирует в соответствующем энергетическом диапазоне.

Анализ акустических ветвей в зоне Бриллюэна, особенно вблизи высокосимметричной точки Γ , свидетельствует о высокой механической стабильности структуры. Все акустические ветви стремятся к нулю в точке Γ , что является необходимым условием для устойчивого кристалла.

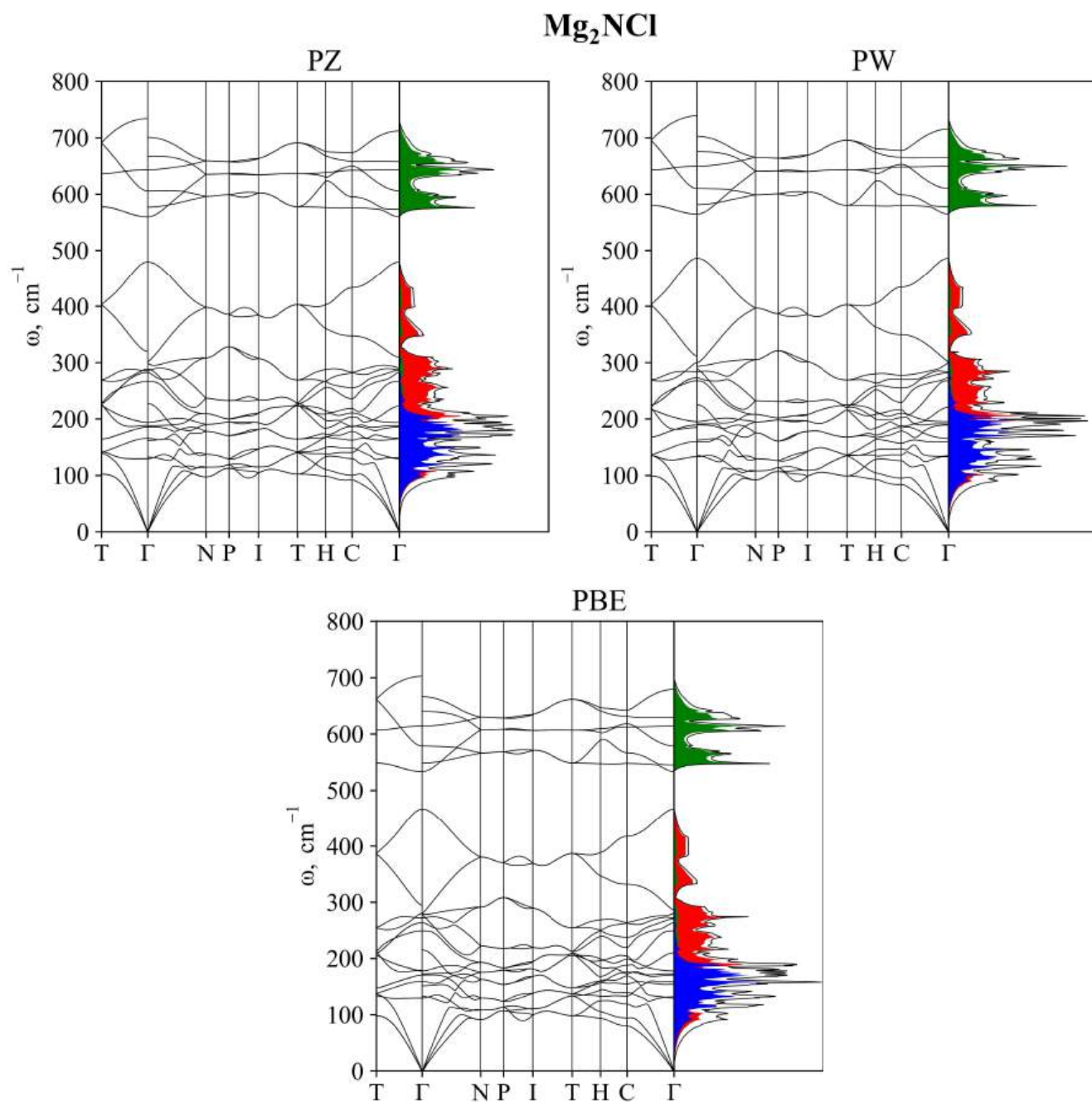


Рисунок 25 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний для кристалла Mg₂NCl. Для плотности: полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, Cl – синим

Для кристалла Mg₂NBr (рисунок 26) следует отметить, что отсутствие мнимых (отрицательных) частот в трех расчетах, выполненных для высокосимметричных направлений зоны Бриллюэна, свидетельствует о динамической стабильности кристаллической структуры антихалькопирита данного соединения.

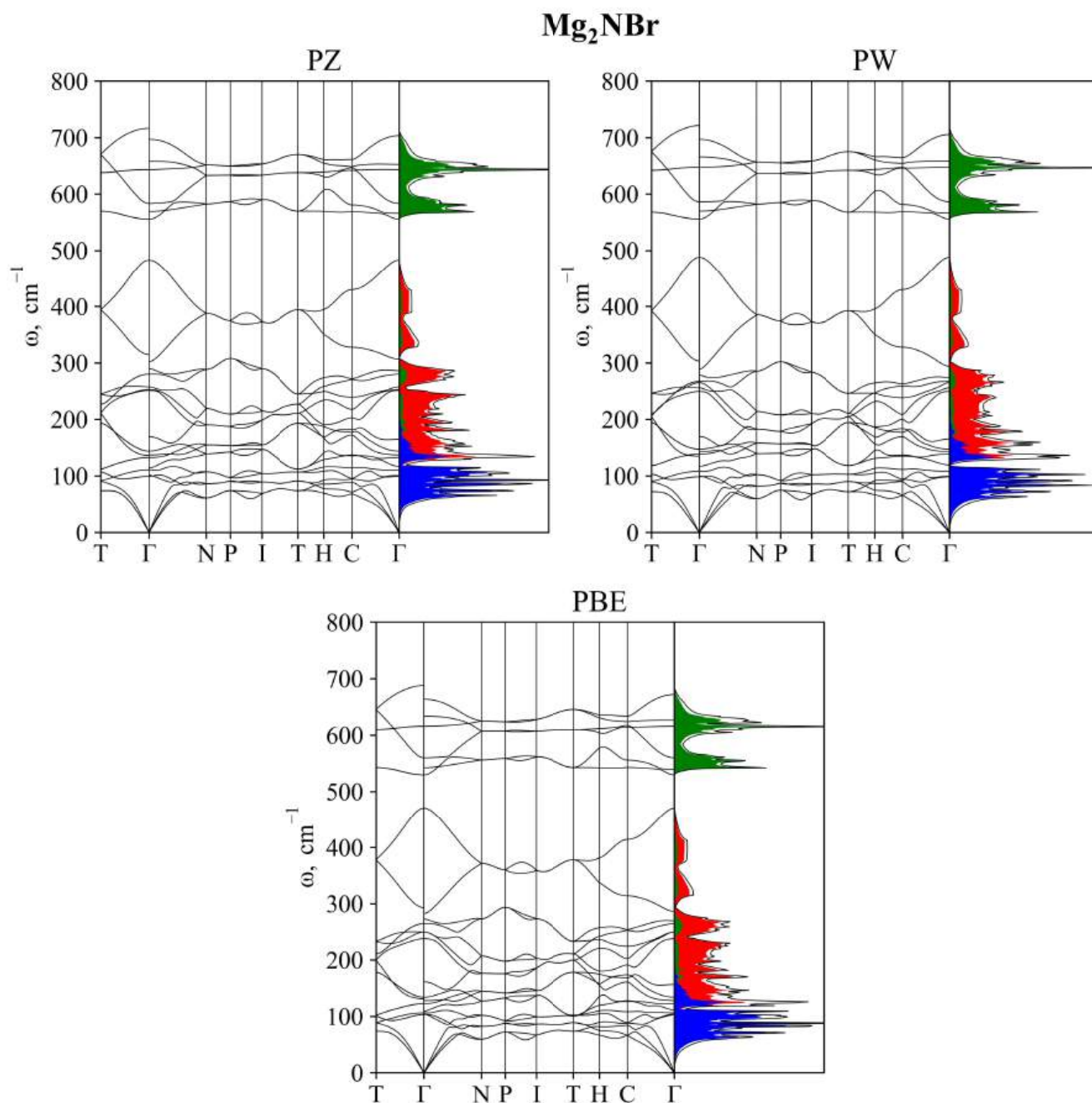


Рисунок 26 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний для кристалла Mg₂NBr. Для плотности: полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, Br – синим

Анализ фононного спектра выявляет ряд характерных особенностей. Спектр демонстрирует значительный разрыв между низкочастотными и высокочастотными модами, что типично для кристаллов, содержащих атомы с существенно различающимися массами. В данном случае атомы брома (Br) обладают наибольшей массой, атомы магния (Mg) имеют промежуточную массу, а атомы азота (N) являются самыми легкими. Это непосредственно отражается на распределении фононных состояний. Низкочастотная область спектра (приблизительно 0–200 cm^{-1})

преимущественно состоит из акустических и низкочастотных оптических мод, в которых доминируют колебания тяжелых атомов брома. В средней частотной области (приблизительно 200–450 см^{-1}) основной вклад вносят колебания атомов магния. Высокочастотные моды (выше примерно 450 см^{-1}), как и ожидалось, в значительной степени определяются колебаниями легких атомов азота.

Сравнение результатов расчетов, выполненных с использованием различных функционалов, выявляет определенные количественные различия. Расчеты с локальными функционалами (PZ и PW) могут несколько занижать частоты колебаний по сравнению с обобщенно-градиентным приближением PBE, что является известным систематическим отклонением. Однако, судя по представленным графикам, общая форма спектров и распределение плотностей состояний для трех типов расчетов качественно согласуются, подтверждая устойчивость полученных результатов к выбору конкретного приближения.

Наличие разрыва в спектре между оптическими ветвями может иметь значительные последствия для теплопроводности материала. Такие разрывы подавляют ангармоническое рассеяние фононов, что потенциально может способствовать повышению теплопроводности кристалла.

На рисунке 27 представлены результаты расчетов фононных спектров кристалла Mg_2NI со структурой антихалькопирита, выполненных с использованием различных приближений обменного-корреляционного функционала. Были рассмотрены локальное приближение Пердью-Зунгера (PZ), локальное приближение Пердью-Вонга (PW) и обобщенно-градиентное приближение Пердью-Бурке-Эрнзерхофа (PBE).

Во всех трех приближениях фононный спектр не содержит мнимых (отрицательных) частот во всей зоне Бриллюэна. Данный факт является ключевым показателем динамической устойчивости кристаллической структуры Mg_2NI . Спектры демонстрируют наличие 21 оптической и трех акустических ветвей. Акустические ветви, отвечающие за распространение звуковых волн в кристалле, начинаются от нулевой частоты в центре зоны Бриллюэна (точка Γ), что подтверждает корректность проведенных расчетов.

Из анализа проектированных плотностей фононных состояний можно прийти к выводу, что в низкочастотной области спектра (0–200 см^{-1}) доминируют колебания тяжелых атомов йода. Среднечастотная область спектра (200–400 см^{-1}) преимущественно формируется колебаниями атомов магния. Высокочастотные моды (выше 400 см^{-1}) в основном обусловлены колебаниями легких атомов азота. Это связано с их малой массой и, следовательно, более прочными и короткими связями с соседними атомами. Разделение вкладов по массовым характеристикам ато-

мов является четким и указывает на минимальное смешивание колебаний различных элементов в соответствующих частотных диапазонах.

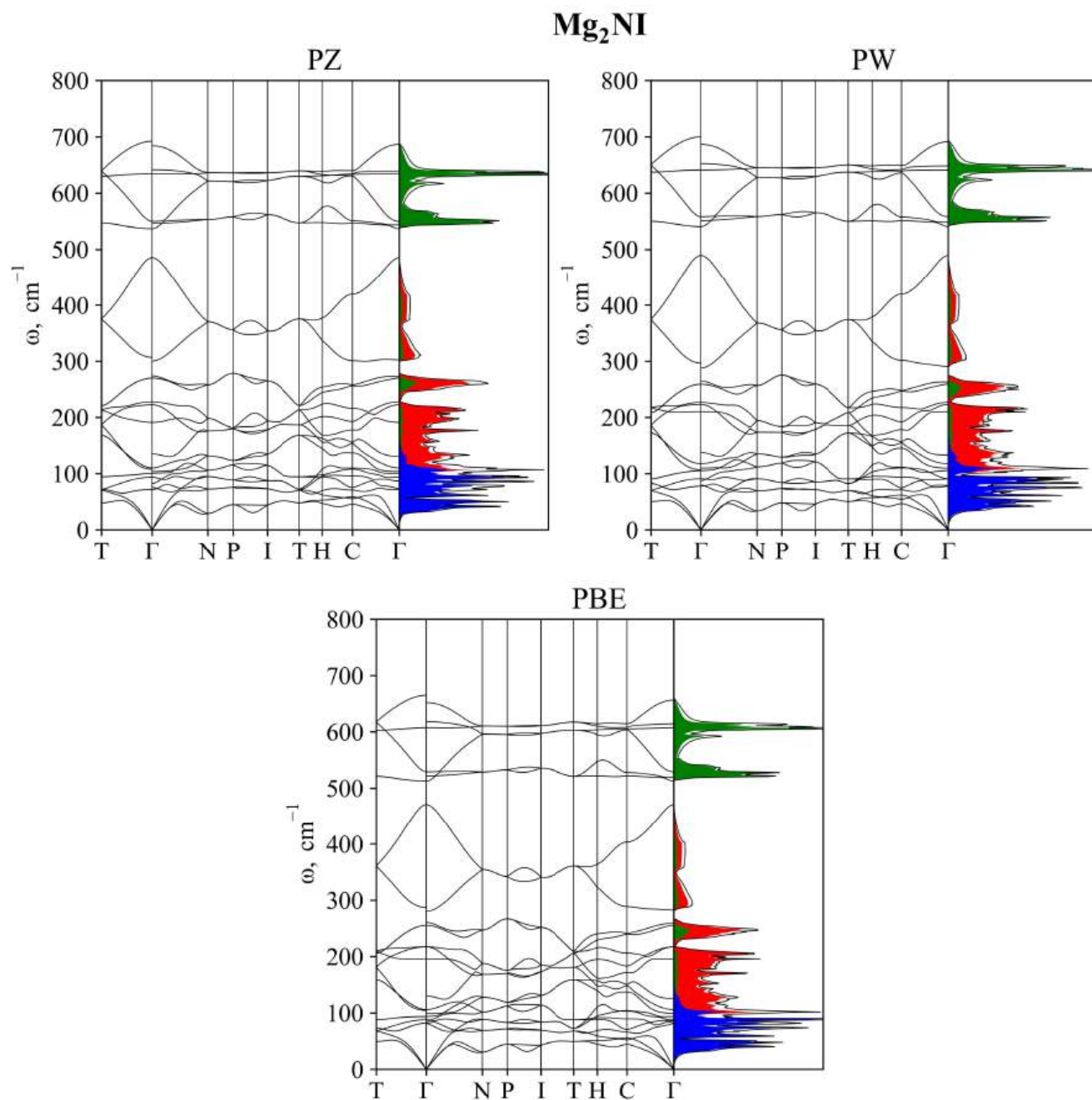


Рисунок 27 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний для кристалла Mg_2NI . Для плотности: полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, I – синим

3.5.2. Результаты для изокатионного ряда Ca_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Анализ фононного спектра и плотностей состояний кристалла Ca_2NF , представленный на рисунке 28, выявляет четкую дифференциацию колебательных мод, зависящую от массы атомов.

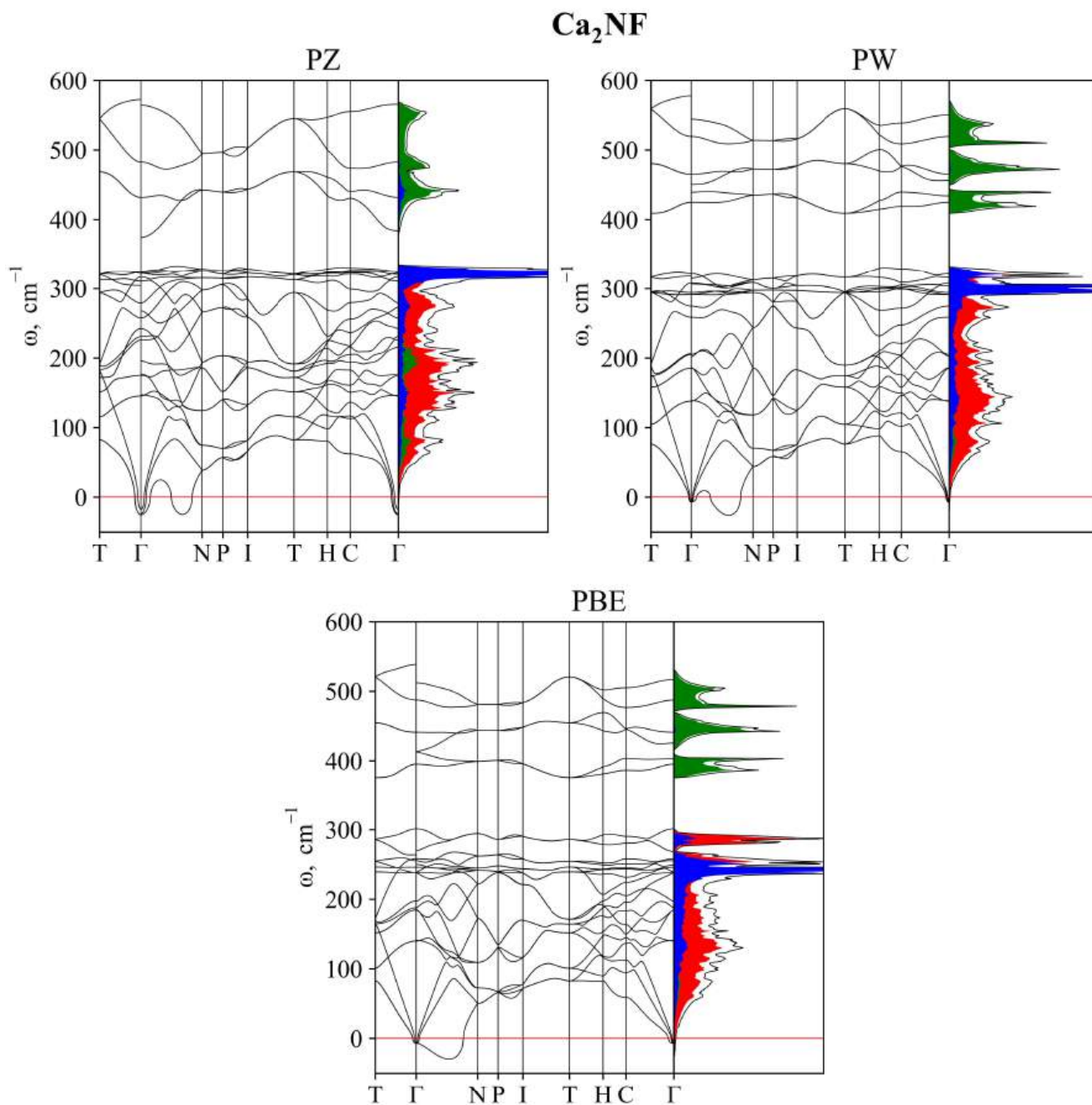


Рисунок 28 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний для кристалла Ca_2NF . Для плотности: полная – черным, Ca – красным, N – зеленым, F – синим

Фононный спектр кристалла Ca_2NF четко разделен на акустическую и оптическую области. В акустической области ($0\text{--}250\text{ см}^{-1}$) доминируют низкочастотные колебания, характеризующиеся минимальными потерями энергии. Проектированная плотность состояний показывает, что основной вклад в акустические моды вносят тяжелые атомы кальция. Это объясняется физическим принципом, согласно которому наиболее массивные атомы определяют низкочастотные колебания кристаллической решетки, так как они медленнее реагируют на взаимодействия.

Оптическая область спектра (выше 250 см^{-1}) характеризуется высокочастотными колебаниями, которые в основном связаны с легкими неметаллическими атомами — азотом и фтором. В этой зоне колебания происходят с высокой частотой из-за меньшей массы атомов, что приводит к более быстрым изменениям их положения. Внутри оптической области также наблюдается дальнейшее разделение мод по массе.

Среднечастотная область спектра ($250\text{--}450\text{ см}^{-1}$) преимущественно определяется колебаниями атомов фтора, которые обладают промежуточной массой между кальцием и азотом. Эти колебания вносят значительный вклад в общий фононный спектр, особенно в диапазоне частот, где фтор является доминирующим элементом. Самые высокочастотные моды ($450\text{--}600\text{ см}^{-1}$) почти полностью обусловлены колебаниями самого легкого атома в структуре — азота.

Анализ проектированных плотностей состояний, представленных на рисунке 29, показывает, что фононный спектр кристалла Ca_2NCl четко подразделяется на три основные области в зависимости от типа атомов и их масс.

В низкочастотной области спектра (примерно до 200 см^{-1}) доминируют колебания самых тяжелых атомов кальция (Ca). Это подтверждается преобладанием красной кривой на графике проектированной плотности состояний в данном диапазоне.

Среднечастотная область спектра (приблизительно от 250 до 450 см^{-1}) в основном образована колебаниями атомов хлора (Cl). Интенсивный вклад синей кривой на графике указывает на то, что колебания хлора играют ключевую роль в формировании мод в этом диапазоне. Меньшая масса хлора приводит к более высоким частотам колебаний по сравнению с кальцием, но все же они остаются в среднечастотной области спектра.

Высокочастотные моды (выше 500 см^{-1}) преимущественно связаны с колебаниями самых легких атомов азота (N). Такое четкое разделение мод в фононом спектре кристалла Ca_2NCl свидетельствует о том, что состав спектра напрямую зависит от разницы в массах атомов, составляющих кристалл. Тяжелые атомы кальция вносят основной вклад в низкочастотные колебания, легкие атомы азота — в высокочастотные, а атомы хлора занимают промежуточное положение, определяя спектр в среднечастотной области.

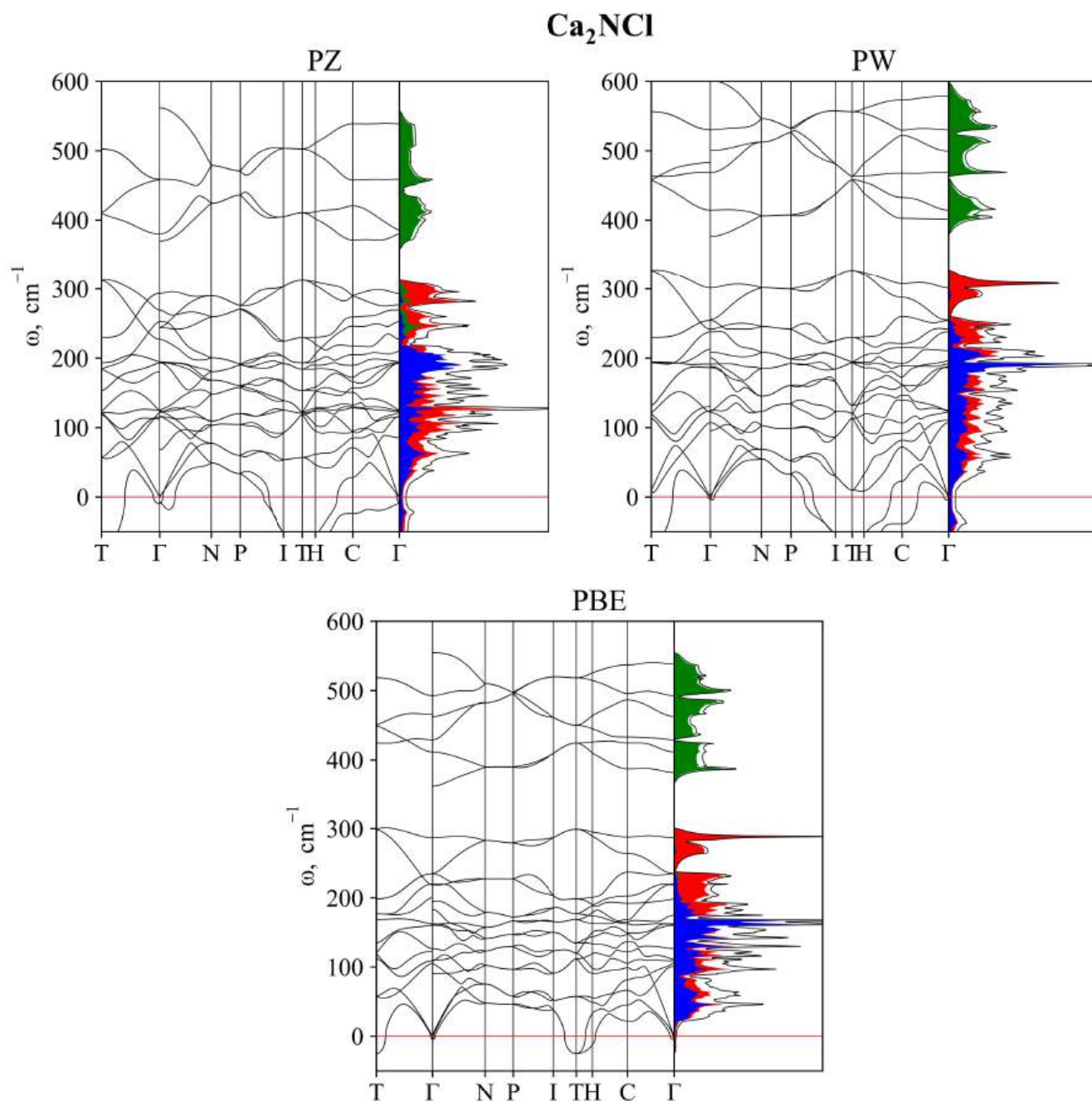


Рисунок 29 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний для кристалла Ca₂NCl. Для плотности: полная – черным, Ca – красным, N – зеленым, Cl – синим

Как видно из рисунка 30, фононный спектр и плотности состояний кристалла Ca₂NBr демонстрируют три четко выраженные области, которые можно охарактеризовать по их частотным диапазонам и преобладающим типам колебаний.

В ионных кристаллах, таких как Ca₂NBr, тяжелые ионы обычно вносят основной вклад в низкочастотную область спектра (примерно от 0 до 200 см⁻¹). В данном случае ионы брома, будучи самыми тяжелыми в структуре, играют ключевую роль в формировании акустических мод.

Кроме того, в этой области также присутствуют низкочастотные оптические моды, которые возникают из-за взаимодействий между различными типами ионов.

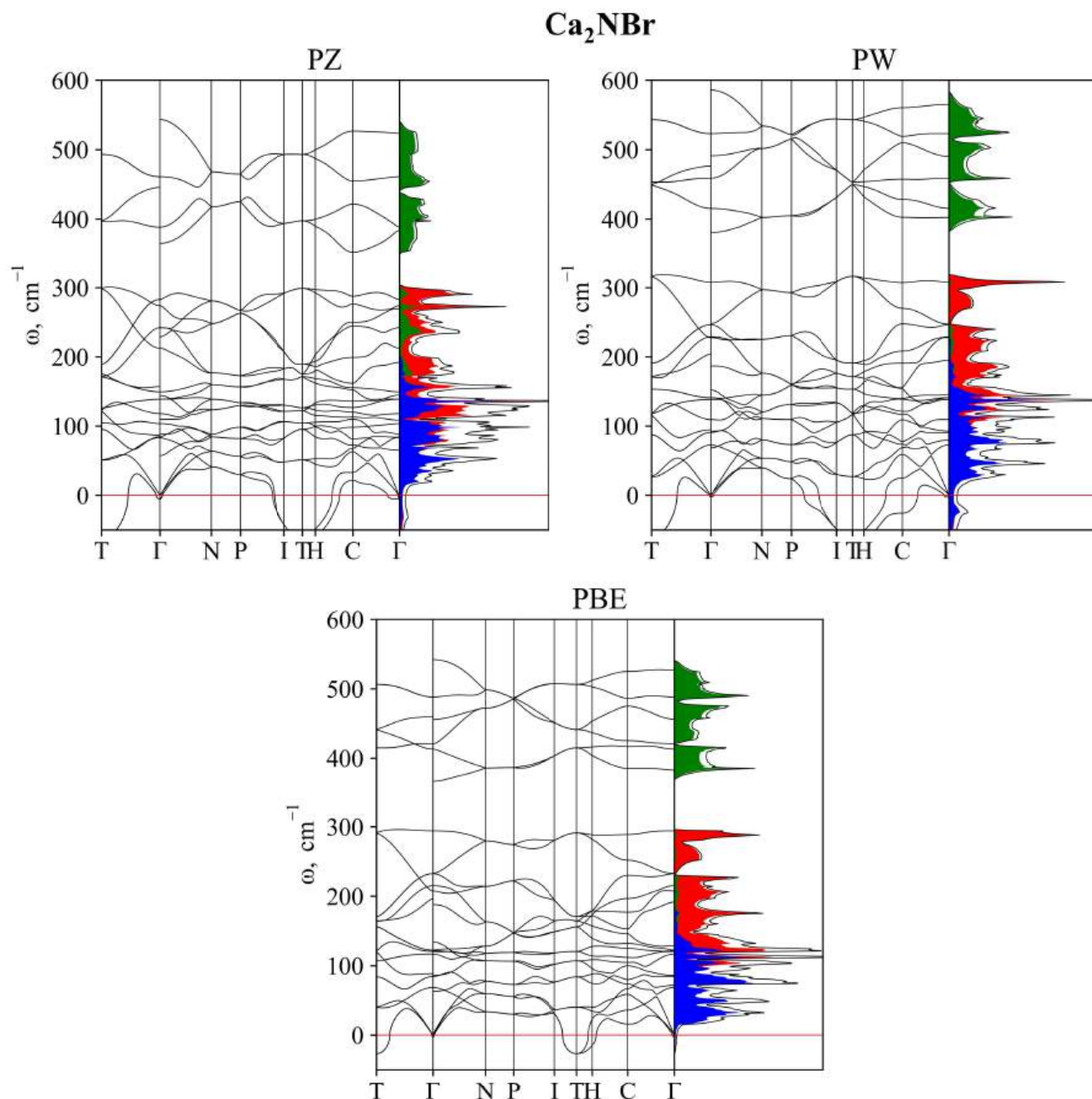


Рисунок 30 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний для кристалла Ca₂NBr. Для плотности: полная – черным, Ca – красным, N – зеленым, Br – синим

Среднечастотная область спектра (примерно 200–400 см⁻¹) отличается значительным смешанным вкладом от двух типов ионов: кальция и брома. Это означает, что колебания ионов кальция и брома в этой области спектра становятся более сложными и взаимосвязанными. Хотя

оба типа ионов вносят свой вклад, можно заметить, что в этой зоне начинает доминировать вклад анионов кальция.

Высокочастотная часть спектра (выше 400 см^{-1}) в значительной степени образована колебаниями самого легкого иона в структуре – азота. В ионных кристаллах, где легкие ионы окружены более массивными ионами, такие как кальций и бром, высокочастотные моды обычно соответствуют оптическим колебаниям. В данном случае азот совершает колебания относительно более массивного окружения, что приводит к образованию высокочастотных оптических мод.

Анализ проектированных плотностей фононных состояний для кристалла Ca_2NI , представленных на рисунке 31, позволяет четко идентифицировать характерные особенности колебаний в каждой из областей спектра.

В низкочастотной области спектра (примерно $0\text{--}150\text{ см}^{-1}$) доминируют колебания тяжелых атомов йода. Атомы йода вносят значительный вклад в формирование акустических ветвей и низкочастотных оптических мод. Эти колебания характеризуются большими амплитудами и малыми частотами. Однако их пики могут быть смещены относительно пиков, связанных с колебаниями кальция, что указывает на возможные различия в массах или других динамических характеристиках атомов. Это смещение особенно заметно в катионно-анионной подрешетке, где колебания тяжелых атомов играют ключевую роль в формировании низкочастотных мод.

Среднечастотная область спектра (примерно $150\text{--}400\text{ см}^{-1}$) представляет собой зону смешанных колебаний. Здесь наблюдается значительное перекрытие вкладов от атомов кальция и йода. Это свидетельствует о сильной взаимосвязи между колебаниями катионной и анионной подрешеток в данном диапазоне частот. Взаимодействие между колебаниями кальция и йода приводит к образованию сложных колебательных мод. Такое взаимодействие характерно для материалов с ионной или ковалентной связью, где колебания атомов в разных подрешетках могут влиять друг на друга.

Высокочастотная область спектра (выше 400 см^{-1}) практически полностью определяется колебаниями легкого атома азота. Эти высокочастотные моды указывают на жесткие колебания связей N-Ca. В то же время, слабая перекрываемость с вкладами других атомов свидетельствует о том, что колебания азота являются относительно изолированными и не подвержены сильному влиянию колебаний других элементов в структуре.

Также на спектрах присутствует TO/LO расщепление, в данном случае продольная оптическая мода (LO) вычислялась в направлении $\Gamma \rightarrow T$, то есть влево от центра зоны Бриллюэна. Величина расщепления уменьшается при замене галогена.

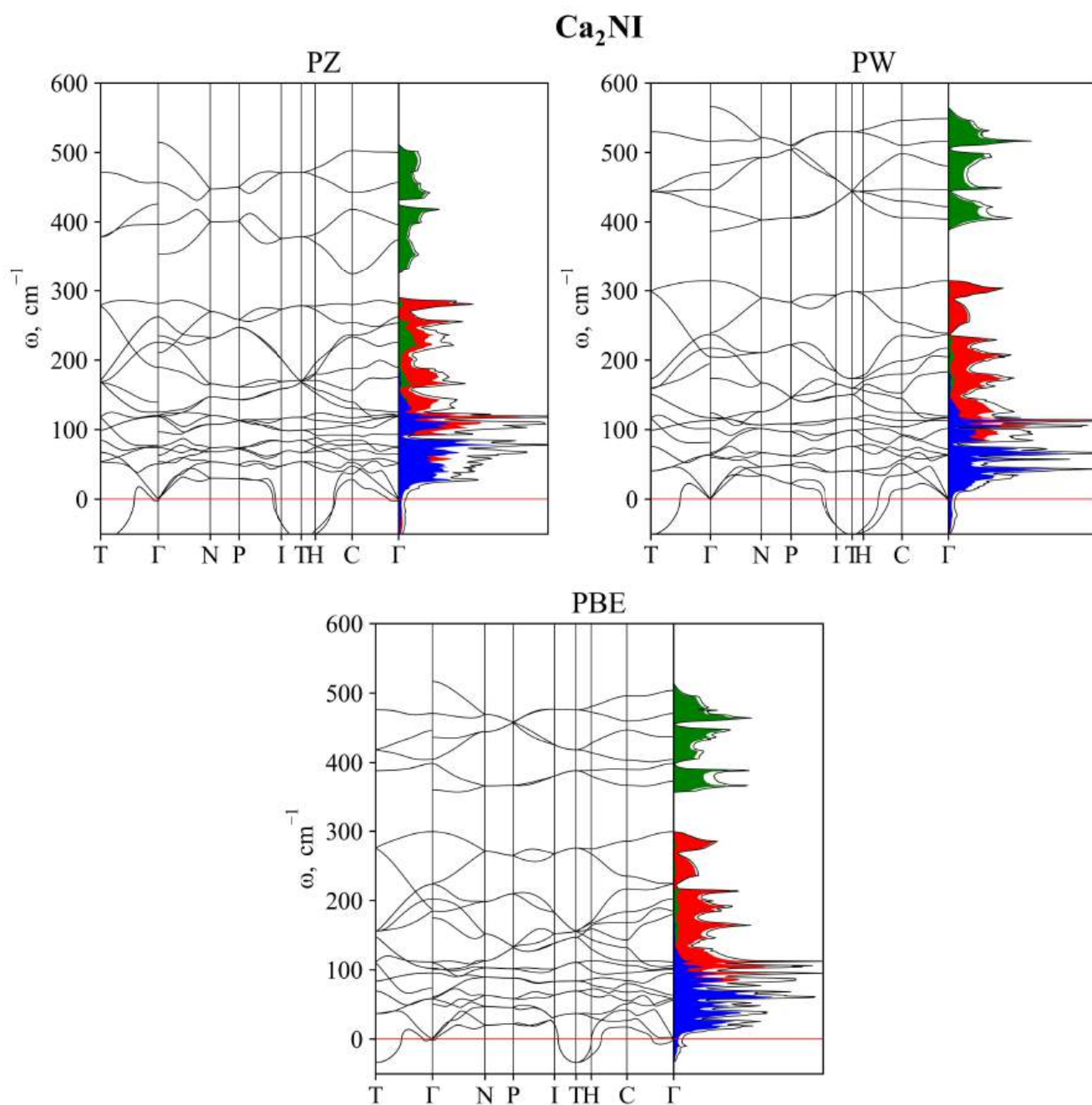


Рисунок 31 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний для кристалла Ca₂NI. Для плотности: полная – черным, Ca – красным, N – зеленым, I – синим

Спектры кристаллов Mg₂NF, Ca₂NF, Ca₂NCl, Ca₂NBr, Ca₂NI содержат мнимые частоты вне точки Γ , это может говорить как о динамической неустойчивости исследуемых соединений, так и о необходимости учёта ангармонизма и рассмотрения других обменно-корреляционных функционалов. Установка причин наблюдения мнимых частот колебаний фононов, на взгляд соискателя, представляет собой отдельное полномасштабное исследование, оно не входит в задачи

текущей работы и может быть рассмотрено как перспективный путь развития изучения гипотетических кристаллов группы $\text{II}_2\text{-V-VII}$.

3.5.3. Молярная теплоемкость кристаллов $X_2\text{NA}$

С помощью полной плотности фононных состояний $g(\omega)$, и используя фундаментальное соотношение:

$$C_V = 3 R n \int_0^{\infty} g(\omega) \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} d\omega, \quad (143)$$

где $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$, можно получить зависимость молярной теплоемкости при постоянном объеме от температуры (рисунок 32).

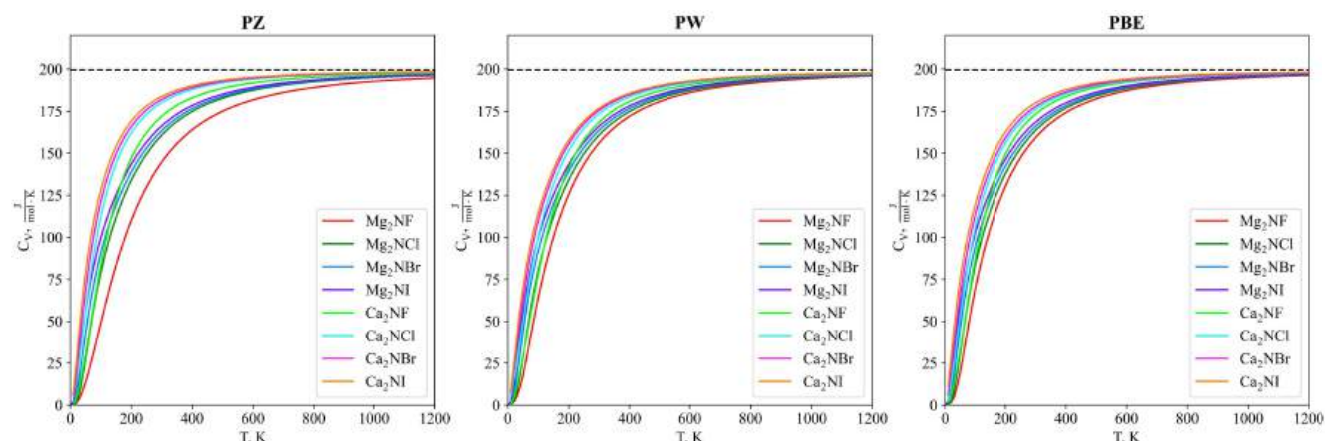


Рисунок 32 – Молярная теплоемкость при постоянном объеме для кристаллов $X_2\text{NA}$ со структурой антихалькопирита

При последовательной замене катионов и галогенов теплоемкость при фиксированной, например комнатной, температуре немного возрастает. Все соединения асимптотически приближаются к закону Дюлонга-Пти (штриховая линия) к 800 К.

3.6. Механические свойства

Для дополнительного исследования стабильности соединений $X_2\text{NA}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита были рассчитаны упругие константы C_{ij} и механиче-

ские параметры: объемный модуль B , модуль Юнга E , модуль сдвига G и коэффициент Пуассона ν . Вычисления проводились с помощью усредненного приближения Войта–Рейсса–Хилла (поподробнее в работах [173], [174] и [175]).

Необходимым и достаточным критерием механической стабильности можно считать следующие неравенства [176] (матрица упругих констант должна быть положительно определена):

$$C_{11} > |C_{12}|; C_{44} > 0; C_{66} > 0; (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2. \quad (144)$$

Результаты расчёта упругих свойств представлены в таблицах 16 и 17. Также они дополнены значениями температур Дебая и средней скорости звука в исследуемых кристаллах.

Таблица 16 – Упругие константы C_{ij} (ГПа), модуль всестороннего сжатия B (ГПа), модуль Юнга E (ГПа), модуль сдвига G (ГПа), коэффициент Пуассона ν , температура Дебая Θ_D (К) и средняя скорость звука v_D (м/с) для кристаллов Mg_2NA

Конст.	Mg ₂ NF			Mg ₂ NCI			Mg ₂ NBr			Mg ₂ NI		
	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE
C_{11}	119,76	105,65	96,93	106,95	105,75	96,47	108,58	107,86	98,26	112,93	109,18	98,37
C_{12}	119,63	87,38	75,62	46,03	49,94	42,92	33,44	39,57	33,72	21,63	25,41	21,00
C_{13}	111,80	84,60	74,64	65,04	67,31	59,12	60,39	62,42	54,52	57,27	56,80	50,05
C_{33}	202,04	161,46	142,54	86,02	87,66	81,15	73,64	75,96	69,54	67,00	65,92	60,36
C_{44}	134,77	95,28	84,83	74,00	74,77	66,62	67,92	68,68	61,02	60,88	61,67	54,49
C_{66}	137,40	94,10	82,65	55,97	57,96	50,33	44,53	47,19	40,32	28,64	32,23	27,02
B	122,41	96,45	85,91	72,27	74,34	66,26	67,60	68,76	60,40	63,72	62,36	55,56
E	106,21	118,26	110,97	98,72	98,05	90,97	88,64	89,13	82,14	78,53	78,29	71,50
G	43,74	46,52	43,78	39,17	38,71	36,07	35,06	35,14	32,53	30,79	30,78	28,15
B/G	2,80	2,07	1,96	1,85	1,92	1,84	1,93	1,96	1,86	2,07	2,03	1,97
G/B	0,36	0,48	0,51	0,54	0,52	0,54	0,52	0,51	0,54	0,48	0,49	0,51
ν	0,21	0,27	0,27	0,26	0,27	0,26	0,26	0,27	0,26	0,28	0,27	0,27
Θ_D	188,15	564,86	556,58	506,21	504,58	492,75	405,94	408,84	397,59	335,78	338,98	326,11
v_D	1388	4443	4474	4319	4357	4338	3558	3623	3594	3059	3116	3058

Для всех исследуемых кристаллов неравенства (144) выполняются, что говорит о механической стабильности кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита.

По величине коэффициента Пуассона можно судить о пластичности кристаллов, если он больше 0,26 то кристалл пластичный, иначе хрупкий. Усреднением трех приближений можно прийти к выводу что все исследуемые кристаллы, за исключением Ca_2NCl являются пластичными.

Таблица 17 – Упругие константы C_{ij} (ГПа), модуль всестороннего сжатия B (ГПа), модуль Юнга E (ГПа), модуль сдвига G (ГПа), коэффициент Пуассона ν , температура Дебая Θ_D (К) и средняя скорость звука v_D (м/с) для кристаллов Ca_2NA

Конст.	Ca_2NF			Ca_2NCl			Ca_2NBr			Ca_2NI		
	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE	PZ	PW	PBE
C_{11}	59,58	71,49	65,66	123,86	139,87	104,51	110,85	126,90	93,17	98,55	110,76	87,26
C_{12}	58,07	68,10	57,97	33,67	49,15	36,24	31,00	45,14	30,84	27,50	37,32	29,92
C_{13}	60,98	66,08	55,84	27,82	36,13	31,27	30,44	34,25	33,46	30,82	33,03	31,57
C_{33}	85,01	106,48	86,91	35,84	37,67	24,52	37,79	35,94	29,63	32,89	34,45	29,63
C_{44}	45,25	57,91	48,26	27,94	34,82	32,98	28,36	33,48	31,22	31,44	33,12	29,94
C_{66}	41,88	55,97	46,02	19,38	45,39	31,67	18,07	39,96	28,19	17,35	32,45	23,45
B	74,56	71,28	60,58	42,76	49,94	33,46	43,77	46,58	39,61	39,41	43,19	35,40
E	34,38	58,31	57,87	63,26	78,15	52,63	60,57	72,14	54,39	55,74	65,35	49,50
G	13,27	22,33	22,00	25,27	31,60	21,30	23,86	29,09	21,41	22,04	26,20	19,54
B/G	5,62	3,19	2,75	1,69	1,58	1,57	1,83	1,60	1,85	1,79	1,65	1,81
G/B	0,18	0,31	0,36	0,59	0,63	0,64	0,55	0,62	0,54	0,56	0,61	0,55
ν	0,30	0,31	0,32	0,25	0,24	0,24	0,27	0,24	0,27	0,26	0,25	0,27
Θ_D	223,76	338,27	355,41	355,86	404,58	344,43	302,89	340,47	295,78	262,35	292,66	261,25
v_D	1803	2964	3210	3100	3713	3300	2713	3201	2903	2444	2852	2652

К такому же выводу приводит соотношение B/G , сравнительным значением для которого является 1,75.

Обратное соотношения G/V может дать понимание о типе химической связи: если значение больше 0,8, то связь преимущественно ковалентная, иначе ионная. Для исследуемых соединений данное отношение находится в диапазоне от 0,18 до 0,63, что приводит к выводу о преимущественно ионном типе химической связи, что подтверждает результаты представленные выше при обсуждении МЛФВ.

3.7. Оптические свойства

В ходе теоретического исследования была вычислена зависимости диэлектрического тензора от частоты излучения для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита.

Оптические свойства, представленные на рисунке 33, вычислялись из действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрического тензора с помощью следующих соотношений:

$$\begin{aligned} n(\omega) &= \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2}}; \\ k(\omega) &= \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}}; \\ R(\omega) &= \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \end{aligned} \quad (145)$$

Показатель преломления материалов варьируется в пределах от 1 до 6. Материалы Mg_2NF и Ca_2NF демонстрируют наибольшие значения показателя преломления в области низких энергий падающего излучения (от 0 до 2 эВ), достигая значений приблизительно от 3 до 6. В то же время, материалы Mg_2NI и Ca_2NI характеризуются более низкими значениями показателя преломления, особенно в диапазоне высоких энергий (3–4 эВ). Все исследованные материалы демонстрируют резкие пики в области энергий 2–3 эВ, что может свидетельствовать о наличии соответствующих групп переходов.

Коэффициент поглощения материалов резко возрастает в диапазоне энергий от 2 до 4 эВ. Наиболее высокие пики поглощения наблюдаются у материалов Mg_2NF и Ca_2NF в указанном диапазоне. На более высоких энергиях (6–10 эВ) коэффициент поглощения снижается, что может быть связано со свойствами процесса поглощения или другими физическими эффектами.

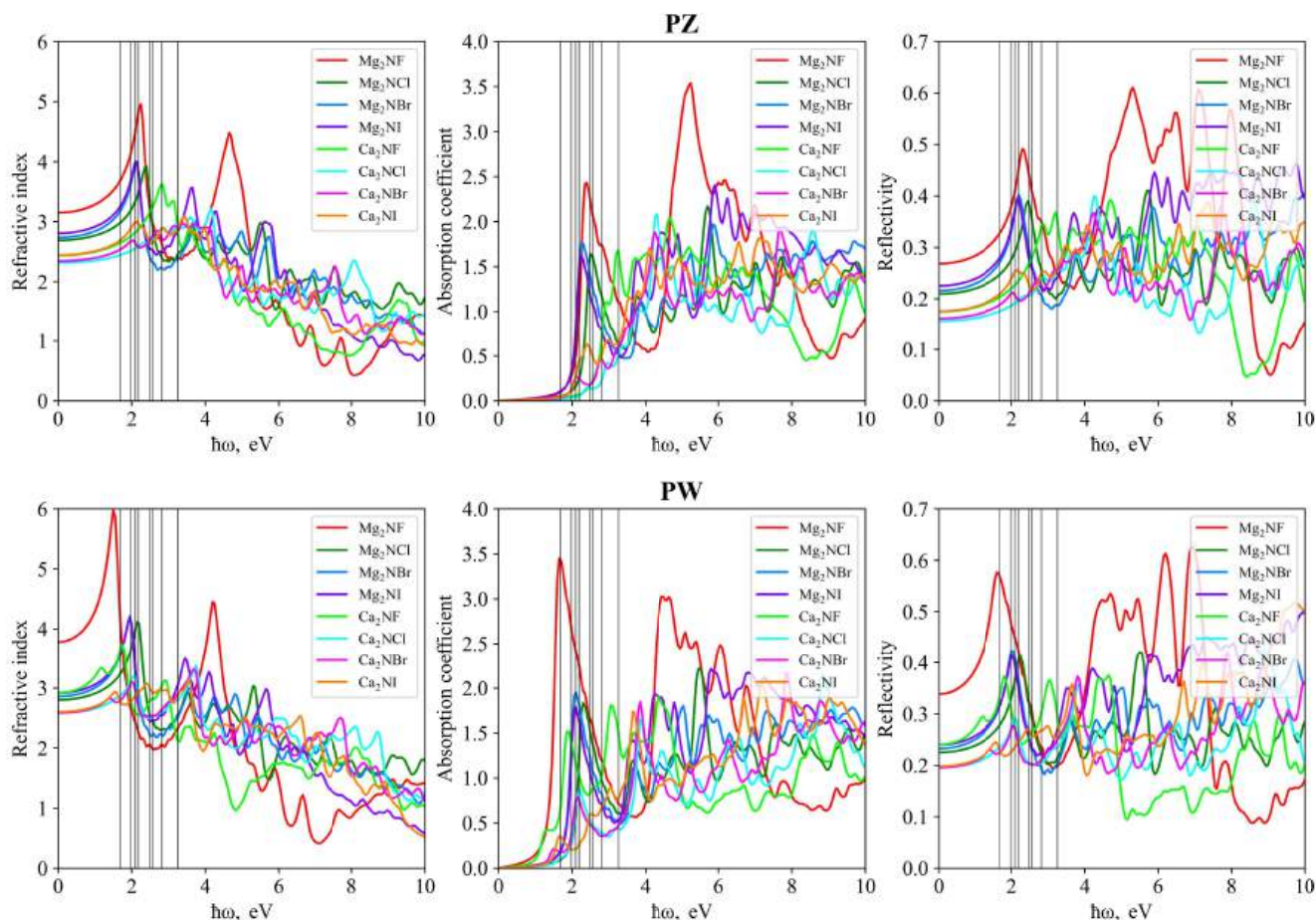


Рисунок 33 – Показатель преломления, коэффициент поглощения и отражательная способность для кристаллов X_2NA со структурой антихалькопирита

Отражательная способность материалов варьируется в пределах от 0,1 до 0,7. Наименьшая отражательная способность характерна для материала Mg_2NF , особенно в области низких энергий. Материалы Ca_2NF и Ca_2NCl демонстрируют наибольшие значения отражательной способности в диапазоне энергий 2–3 эВ. В интервале от 4 до 8 эВ наблюдается увеличение отражательной способности, достигая пика в области 5 эВ.

Материалы Mg_2NF и Ca_2NF могут быть эффективны для применения в устройствах, требующих поглощения света в низкоэнергетическом диапазоне. Материалы типа Ca_2NCl и Ca_2NBr предпочтительны для приложений, где необходима высокая отражательная способность в средне- и высокоэнергетическом диапазонах.

Глава 4. Взаимосвязь структур антихалькопирита и анти-LiFeO₂ для X₂NA ($X = \text{Mg, Ca}; A = \text{F, Cl, Br, I}$)

В главе 3 была детально рассмотрена группа соединений X₂NA ($X = \text{Mg, Ca}; A = \text{F, Cl, Br, I}$) в гипотетической структуре антихалькопирита, но в отрыве от реальных структур, описанных в разделе 1.1, рассмотрение было бы недостаточно полноценным.

В рамках дальнейшего рассмотрения представляется перспективным исследование альтернативных стратегий получения гипотетических соединений, рассмотренных в предшествующих главах. Наряду с классическими методами прямого химического синтеза целесообразно изучить возможности целенаправленной структурной модификации уже существующих соединений со структурой типа анти-LiFeO₂ сопоставимого элементного состава, но отличающихся кристаллическим строением. Такой подход предполагает управляемое преобразование локальной атомной архитектуры и надмолекулярной организации вещества посредством внешних физико-химических воздействий — варьирования температуры, давления, электромагнитных полей или механической активации. Реализация подобных трансформаций открывает принципиальную возможность доступа к метастабильным фазам и ранее недоступным структурным мотивам, потенциально обладающим уникальными функциональными свойствами.

Разумеется, это приведет к более подробному описанию структуры типа анти-LiFeO₂, но это исследование ограничится только самыми необходимыми сведениями для описания фазового перехода: кристаллическая структура и динамика решетки.

Результаты представленные в данной главе были опубликованы в рецензируемом журнале из списка ВАК [177].

4.1. Параметры расчета и описание структуры для решетки типа анти-LiFeO₂

Экспериментальные данные, касающиеся структуры типа анти-LiFeO₂, представлены в научных публикациях [2] для Mg₂NF и [7] для Ca₂NF. Остальные кристаллы состава X₂NA ($X = \text{Mg, Ca}; A = \text{Cl, Br, I}$) в этой структуре не описаны. В рамках данной главы представляется целесообразным рассмотреть эти соединения в структуре анти-LiFeO₂ с целью анализа причин, по

которым они не были синтезированы в данной кристаллической форме. Необходимо установить обладают ли эти кристаллы стабильностью в структуре анти-LiFeO₂.

Основным отличием алгоритма определения параметров кристаллической структуры от такового в главе 3 является наличие экспериментальных данных. В данном случае можно не выполнять весь исследовательский цикл в трёх приближениях, а на начальном этапе определить сначала то, которое описывает ближе всего структуру уже известных соединений. Сами методы расчёта не отличаются от таковых в главе 3.

Кристаллографическая ячейка кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в структуре типа анти-LiFeO₂ показана на рисунке 34. Пространственная группа $I 4_1/amd$ (№ 141).

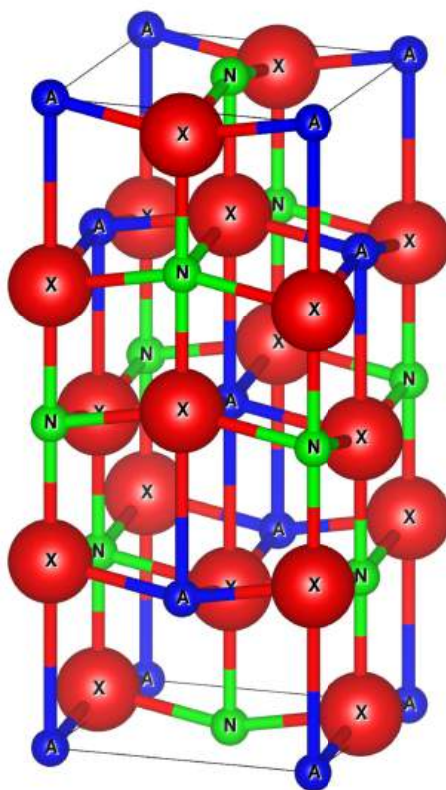


Рисунок 34 – Кристаллическая структура типа анти-LiFeO₂ для соединений X_2NA

В случае Mg₂NF атомы занимают следующие позиции Уайкоффа (в дробных координатах): Mg – 8e (0, 0, z), N – 4b (0, 0, 1/2) и F – 4a (0, 0, 0). Для Ca₂NF положения задаются несколько иначе: Ca – 8e (1/2, -1/4, z + 1/2), N – 4b (0, -1/4, 5/8) и F – 4a (1/2, 1/4, 5/8). Координационное число катиона равно шести, он окружен тремя атомами азота и тремя атомами галогена. При этом координационные октаэдры немного искажаются за счет отклонения углов связей от 90°.

Результаты оптимизации представлены в таблице 18, из которых видно, что наименьшее среднеквадратичное отклонение σ результатов расчета от экспериментальных данных для обоих кристаллов X_2NF дает приближение PBE. Исходя из этого оптимизация геометрии остальных кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) осуществлялась только в приближении PBE. Структурные параметры демонстрируют ожидаемые зависимости при замене галогена, все параметры увеличиваются. При этом параметр a увеличивается быстрее параметра c , что выражается в уменьшении величины тетрагонального сжатия c/a .

Таблица 18 – Структурные параметры для кристаллов X_2NF ($X = \text{Mg, Ca}$) с решеткой типа анти- LiFeO_2

Парам.	Mg₂NF				Ca₂NF			
	PZ	PW	PBE	Эксп. [2]	PZ	PW	PBE	Эксп. [7]
$a, \text{\AA}$	3,874	4,134	4,213	4,185	4,406	4,787	4,904	4,902
$c, \text{\AA}$	8,848	9,882	10,140	10,022	8,976	9,968	10,433	10,516
c/a	2,284	2,390	2,407	2,395	2,037	2,082	2,127	2,145
z	0,278	0,286	0,288	0,287	0,144	0,143	0,148	0,103
$X\text{-N (1), \AA}$	1,964	2,112	2,152	2,134	2,210	2,400	2,464	2,462
$X\text{-N (2), \AA}$	1,953	2,098	2,141	2,124	2,071	2,314	2,370	2,400
$X\text{-A (1), \AA}$	2,460	2,829	2,918	2,876	2,417	2,670	2,847	2,858
$X\text{-A (2), \AA}$	1,953	2,098	2,141	2,124	2,210	2,400	2,464	2,462
$X\text{-X, \AA}$	2,588	2,711	2,751	2,737	3,145	3,455	3,580	3,594
$\sigma, \text{\AA}$	0,471	0,058	0,047	—	0,639	0,228	0,084	—
$\rho, \text{г/см}^3$	4,082	3,209	3,012	—	4,314	3,291	2,996	2,975

Отличительной чертой тетрагональной решетки анти- LiFeO_2 и антихалькопирита является наличие у первой двух неэквивалентных связей катиона с азотом и двух связей катиона с галогеном, причем они попарно зависимы друг от друга, увеличение одной связи $X\text{-N}$ уменьшает противоположную связь $X\text{-A}$.

Таблица 19 – Структурные параметры для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{Cl, Br, I}$) с решеткой типа анти- LiFeO_2

X_2NA	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	c/a	z	$X-N (1), \text{\AA}$	$X-N (2), \text{\AA}$	$X-A (1), \text{\AA}$	$X-A (2), \text{\AA}$	$X-X, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Mg_2NCl	4,71	10,36	2,20	0,30	2,06	2,42	3,12	2,42	2,81	2,83
Mg_2NBr	4,87	10,58	2,17	0,31	2,04	2,51	3,25	2,51	2,83	3,77
Mg_2NI	5,06	10,97	2,17	0,32	2,00	2,63	3,48	2,63	2,83	4,48
Ca_2NCl	5,37	10,81	2,02	0,16	2,71	2,30	3,11	2,71	3,28	2,77
Ca_2NBr	5,58	10,96	1,96	0,17	2,83	2,27	3,21	2,83	3,32	3,38
Ca_2NI	5,92	11,24	1,90	0,18	3,02	2,22	3,40	3,02	3,38	3,73

4.2. Динамика решетки и упругие константы соединений X_2NA в структуре анти- LiFeO_2

4.2.1. Результаты для изокатионного ряда Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$)

Дисперсии фононов и полная и проектированные плотности фононных состояний представлены на рисунках 35 и 36. Так как структуры типа анти- LiFeO_2 и антихалькопирита обе относятся к тетрагональной сингонии, необходимости замены точек высокой симметрии нет.

Фононные спектры (рисунок 35) четырёх кристаллов галогенидных нитридов магния Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с кристаллической структурой типа анти- LiFeO_2 были рассчитаны в рамках теории функционала плотности (DFT) для анализа их динамической стабильности, который выявил существенные различия в динамическом поведении фторида по сравнению с хлоридом, бромидом и йодидом.

Результаты расчётов показывают, что соединение Mg_2NF является динамически устойчивым. Все моды колебаний спектра имеют действительные частоты во всей зоне Бриллюэна. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о том, что структура анти- LiFeO_2 для Mg_2NF соответствует локальному минимуму на гиперповерхности потенциальной энергии.

Напротив, фононные спектры кристаллов Mg_2NCl , Mg_2NBr и Mg_2NI демонстрируют наличие значительных мнимых частот, что является однозначным признаком их динамической неустойчивости в структуре анти- LiFeO_2 . Присутствие мнимых частот, особенно в акустических и

низкочастотных оптических ветвях, указывает на то, что отклонения атомов от их равновесных позиций в кристаллической решётке приведут к переходу в другую, более устойчивую кристаллическую конфигурацию. Это свидетельствует о том, что тетрагональная структура анти-LiFeO₂ не является энергетически благоприятной для этих трёх галогенидов.

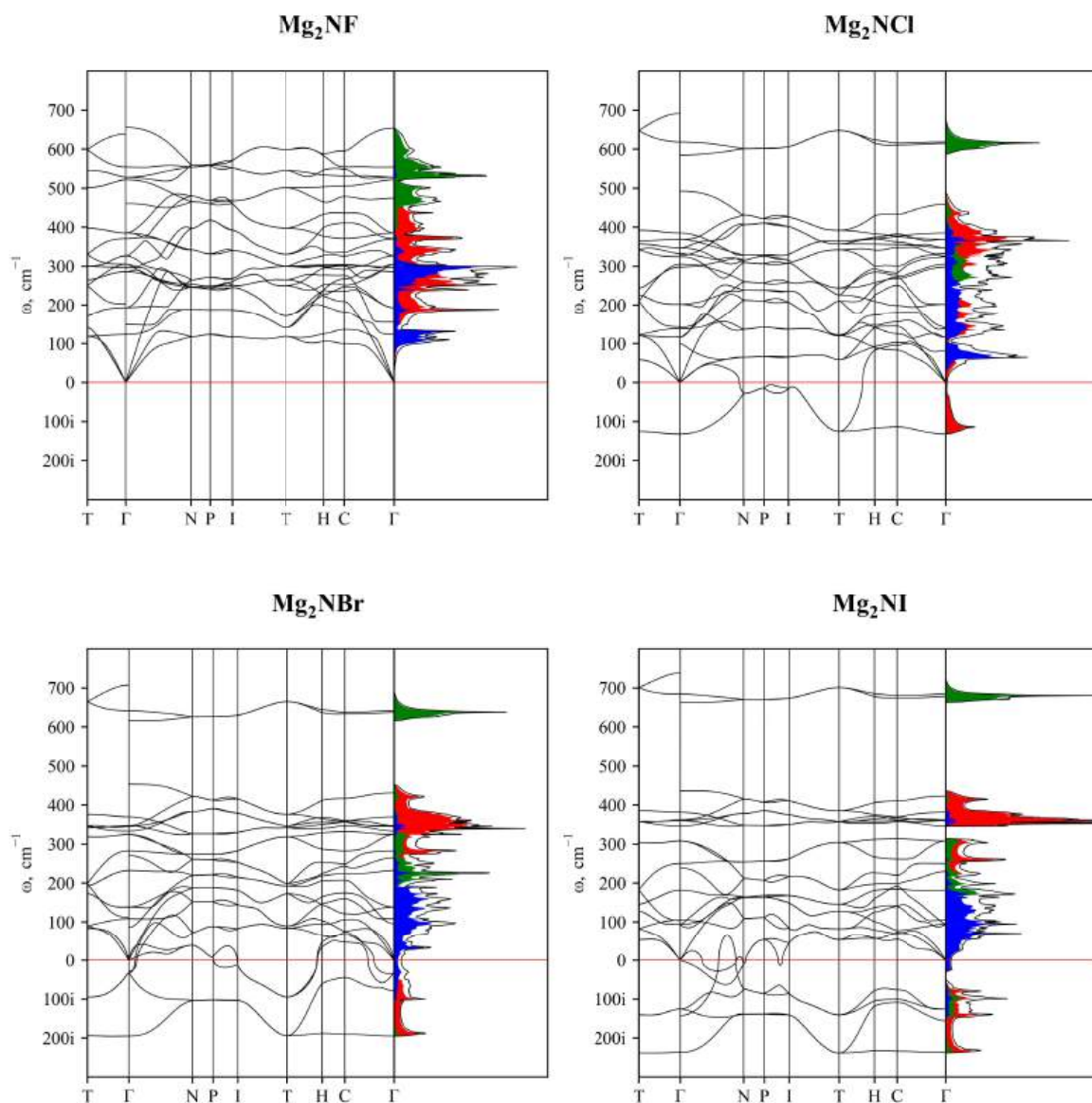


Рисунок 35 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний изокатионного ряда Mg_2NA в структуре типа анти-LiFeO₂. Для плотности: полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, A – синим

Природа данной нестабильности, возможно, связана с увеличением ионного радиуса галогенид-анионов при переходе от фтора к иоду. Малый ионный радиус аниона F⁻ позволяет ему эффективно внедряться в пустоты кристаллической решётки, стабилизируя её. Увеличение раз-

меров анионов Cl^- , Br^- и I^- вызывает геометрические несоответствия в жёсткой структуре анти- LiFeO_2 . Это приводит к появлению мягких мод, ответственных за перестройку решётки в структуру с более подходящими координационными окружениями и межатомными расстояниями для крупных анионов.

Таким образом, можно заключить, что динамическая стабильность галогенидных нитридов магния Mg_2NA резко снижается после фторида. В то время как Mg_2NF предсказан как стабильное соединение в структуре анти- LiFeO_2 , его аналоги с хлором, бромом и иодом в данной полиморфной модификации являются неустойчивыми. Для их стабилизации могут потребоваться внешние условия, такие как высокое давление, или они могут кристаллизоваться в других структурных типах, более приспособленных для размещения крупных анионов.

4.2.2. Результаты для изокатионного ряда Ca_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Фононные спектры и плотности фононных состояний изокатионного ряда кристаллических соединений Ca_2NA ($A = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с анти- LiFeO_2 структурой представлены на рисунке 36.

Спектр фононных колебаний соединения Ca_2NF характеризуется динамической стабильностью, что подтверждается отсутствием мнимых частот во всей зоне Бриллюэна. Диапазон частот спектра достаточно широк, что типично для материалов, содержащих легкие (N, F) и тяжелые (Ca) атомы.

Как и предполагалось, колебания легких анионов азота и фтора преимущественно формируют высокочастотную область спектра, тогда как низкочастотная область обусловлена колебаниями тяжелых катионов кальция.

В отличие от фторида, фононные спектры хлорида (Ca_2NCl), бромид (Ca_2NBr) и иодида (Ca_2NI) демонстрируют наличие мнимых частот, особенно в центре зоны Бриллюэна (точке Г). Присутствие мнимых частот ясно указывает на динамическую нестабильность их кристаллических структур в конфигурации анти- LiFeO_2 . Это свидетельствует о том, что предложенная структура для этих галогенидов не соответствует минимальной энергетической конфигурации и будет подвержена спонтанным искажениям в направлении более стабильных состояний. Наблюдается четкая закономерность: величина мнимых частот возрастает по мере увеличения размера аниона галогенида в ряду $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. Эта тенденция коррелирует с увеличением ионного радиуса, наибольшим из которых обладает иодид. Рост размера аниона-заместителя приводит к значительным изменениям в жесткой структуре анти- LiFeO_2 , что проявляется в виде мягких мод и динамической нестабильности.

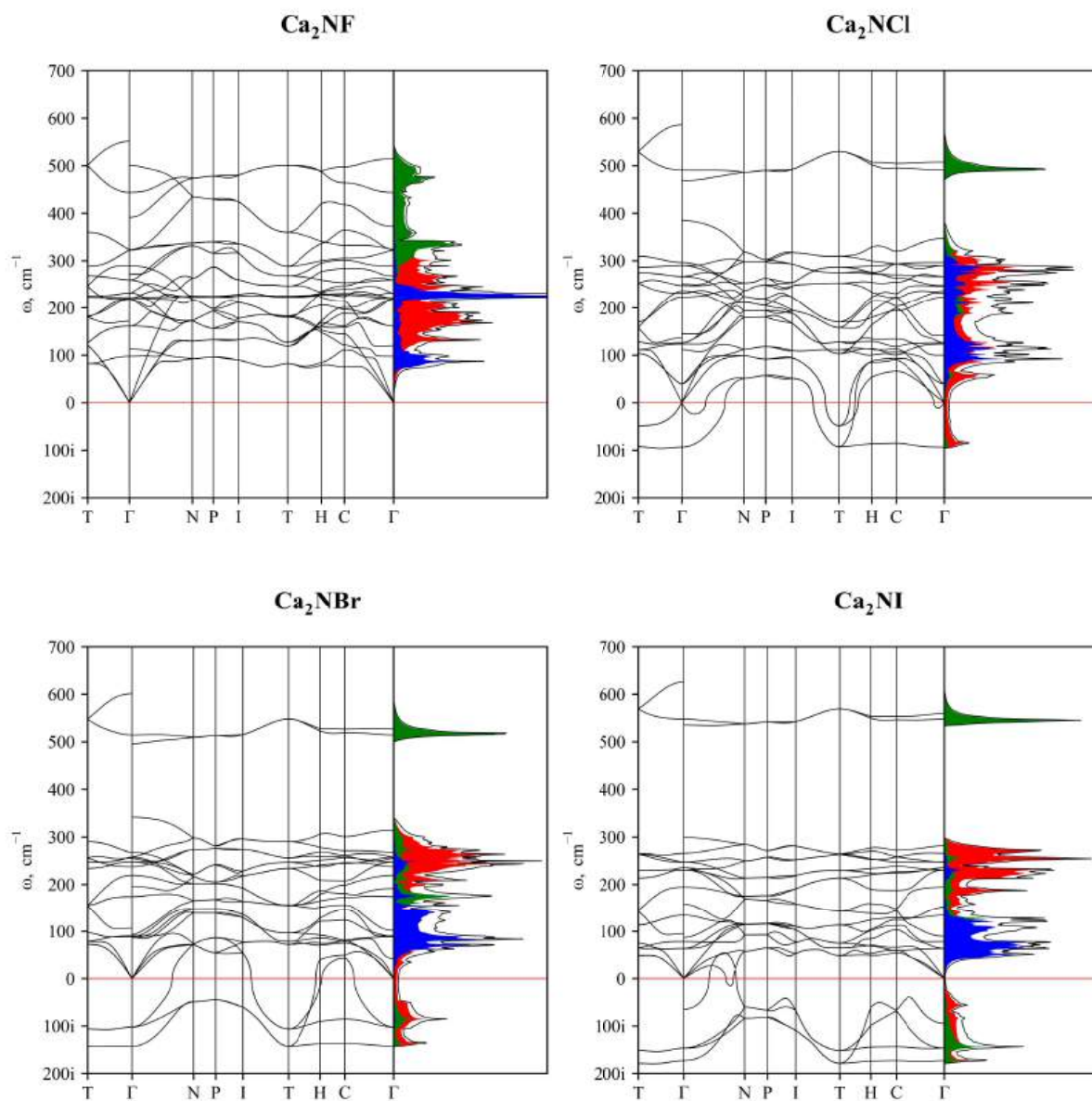


Рисунок 36 – Фононные спектры совместно с полной и проектированными плотностями состояний изокатионного ряда Ca_2NA в структуре типа анти- LiFeO_2 . Для плотности: полная – черным, Mg – красным, N – зеленым, A – синим

Таким образом, можно сделать вывод, что в изокатионном ряду Ca_2NA только фторидная фаза (Ca_2NF) является стабильной в анти- LiFeO_2 структуре. Замена фтора на более крупные галогениды (Cl, Br, I) приводит к дестабилизации кристаллической решетки, делая её динамически неустойчивой. Данная нестабильность усиливается с увеличением атомного номера и радиуса галогенид-иона. Следовательно, для создания стабильных соединений Ca_2NCl , Ca_2NBr и Ca_2NI необходимо рассмотреть альтернативные структуры, отличные от анти- LiFeO_2 .

Спектры кристаллов Mg_2NF и Ca_2NF , имеющих структуру типа анти- LiFeO_2 , демонстрируют значительное сходство с теми, что описаны для структуры антихалькопирита. Однако, в

отличие от последних, спектры Mg_2NF и Ca_2NF характеризуются более однородным распределением частот.

Акустические моды в нестабильных соединениях демонстрируют схожее поведение, как, например, в кубической фазе титаната бария (BaTiO_3) [178]. Это подчеркивает необходимость детального анализа фононных спектров с учетом ангармонизма. Изучение этих аспектов важно для понимания физических свойств и механизмов фазовых переходов, так как ангармонические эффекты существенно влияют на диэлектрическую и пьезоэлектрическую активность материалов. Комплексные расчеты с учетом ангармонических взаимодействий помогут выявить закономерности, которые могут быть упущены при рассмотрении только гармонических моделей, и откроют новые перспективы для разработки высокотемпературных сверхпроводников и функциональных керамических материалов. Таким образом, исследование акустических мод и фононных спектров нестабильных соединений с учетом ангармонизма является важным направлением, углубляющим теоретические знания и открывающим новые возможности для практического применения.

Динамически стабильные кристаллы $X_2\text{NF}$ содержат в элементарной ячейке 8 атомов, что определяет 21 оптическую моду, разделенную на шесть неприводимых представлений. Разложение частот по неприводимым представлениям в точке Γ имеет вид:

$$\Gamma_{\text{vib}} = A_{1g} + 2 A_{2u} + 3 B_{1g} + B_{2u} + 3 E_u + 4 E_g. \quad (146)$$

Результаты расчёта частот фононных колебаний представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Частоты фононных колебаний в центре зоны Бриллюэна для кристаллов $X_2\text{NF}$ с решеткой типа анти- LiFeO_2 (cm^{-1})

$X_2\text{NF}$	A_{1g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{2u}	E_u	E_g
Mg_2NF	305,6	148,8 460,9	122,7 370,9 554,0	305,3	297,1 326,7 521,6	193,4 285,7 384,8 528,3
Ca_2NF	219,2	112,5 391,2	97,3 289,3 443,9	219,0	221,2 232,0 322,5	161,1 220,6 259,0 323,6

Упругие константы кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой типа анти- LiFeO_2 , представленные в таблице 21, удовлетворяют условиям механической стабильности.

Таблица 21 – Упругие константы C_{ij} (ГПа), модуль всестороннего сжатия B (ГПа), модуль Юнга E (ГПа), модуль сдвига G (ГПа), коэффициент Пуассона ν для кристаллов X_2NA со структурой анти- LiFeO_2

Кон-та	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	E	G	B/G	G/B	ν
Mg_2NF	231,09	83,52	54,59	168,29	91,05	116,36	110,73	207,12	87,15	1,27	0,79	0,19
Mg_2NCl	160,82	56,47	46,77	191,10	72,17	67,13	90,39	159,25	66,01	1,37	0,73	0,21
Mg_2NBr	155,48	52,33	47,45	196,53	64,20	52,74	89,19	146,75	59,86	1,49	0,67	0,23
Mg_2NI	166,08	52,17	52,09	207,03	55,93	36,03	94,99	135,82	53,83	1,76	0,57	0,26
Ca_2NF	167,48	38,73	44,06	134,12	56,74	61,28	80,02	139,16	57,50	1,39	0,72	0,21
Ca_2NCl	121,81	20,99	35,14	151,80	43,15	37,05	63,53	108,33	44,55	1,43	0,70	0,22
Ca_2NBr	105,30	19,05	28,81	154,03	37,31	28,30	56,01	94,59	38,81	1,44	0,69	0,22
Ca_2NI	84,56	12,79	26,16	155,75	29,31	17,34	47,98	75,45	30,48	1,57	0,64	0,24

Из вычисленных значений коэффициента Пуассона (ν) и отношения модулей упругости B/G можно сделать заключение о хрупкости кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$), кроме кристалла Mg_2NI , обладающего коэффициентом Пуассона $\nu = 0,26$ и отношением $B/G = 1,76$, для которого характерна пластичность.

Для оценки пластичности кристаллов используется сравнительное значение коэффициента Пуассона, при котором пластичность определяется при $\nu > 0,26$. В случае Mg_2NI данное условие выполняется. Отношение G/B является индикатором типа химической связи в кристаллах. Значение $G/B > 0,8$ указывает на преимущественно ковалентный характер связи, в то время как $G/B < 0,8$ свидетельствует о преимущественно ионном характере связи.

Для всех исследованных соединений X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с кристаллической структурой типа анти- LiFeO_2 соотношение G/B составляет менее 0,8, что указывает на преимущественно ионный характер химической связи.

На основании полученных результатов можно констатировать, что для соединений состава X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{Cl, Br, I}$) с кристаллической структурой типа анти- LiFeO_2 , невозможно сделать однозначный вывод относительно их устойчивости. Однако можно выдвинуть несколько гипотез, которые могут объяснить наблюдаемые различия в динамической и механической стабильности этих соединений:

- 1) присутствие альтернативного, более глубокого и устойчивого минимума на поверхности потенциальной энергии, соответствующего структуре, отличающейся от анти-LiFeO₂, не проявляется в расчетах упругих констант, основанных на малых деформациях вблизи локального минимума;
- 2) ангармонические эффекты вносят значительный вклад в характеристики данной группы кристаллов. Эти эффекты становятся особенно выраженными для низкочастотных мод [179] и приводят к перенормировке фононных частот. Кроме того, они способствуют стабилизации структур, которые в рамках гармонического приближения являются неустойчивыми, путем подавления или переноса «мягких» мод с мнимыми частотами в область положительных значений [180];
- 3) существование на атомном уровне термодинамически выгодного пути структурной модификации, который может быть активирован тепловыми флуктуациями либо внешними воздействиями, приводит к тому, что структура анти-LiFeO₂ для X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{Cl, Br, I}$) должна рассматриваться как метастабильная, а не абсолютно стабильная.

4.3. Исследование твердофазных переходов

Как упоминалось ранее, одной из возможных причин несоответствия динамической и механической стабильности кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{Cl, Br, I}$) с решеткой типа анти-LiFeO₂ является наличие более глубокого локального минимума. Для его поиска было выполнено исследование изменения полной энергии при коллективных смещениях атомов, соответствующих собственному вектору первой колебательной моды с мнимой частотой (рисунок 37).

Как видно, для каждого динамически нестабильного кристалла наблюдается локальный минимум, и, таким образом, смещение атомов вдоль акустической моды может приводить к фазовому переходу.

Определение симметрии новых структур соответствующих локальному минимуму энергии осуществлялось с помощью Python-модулей ASE [181] и spglib [182].

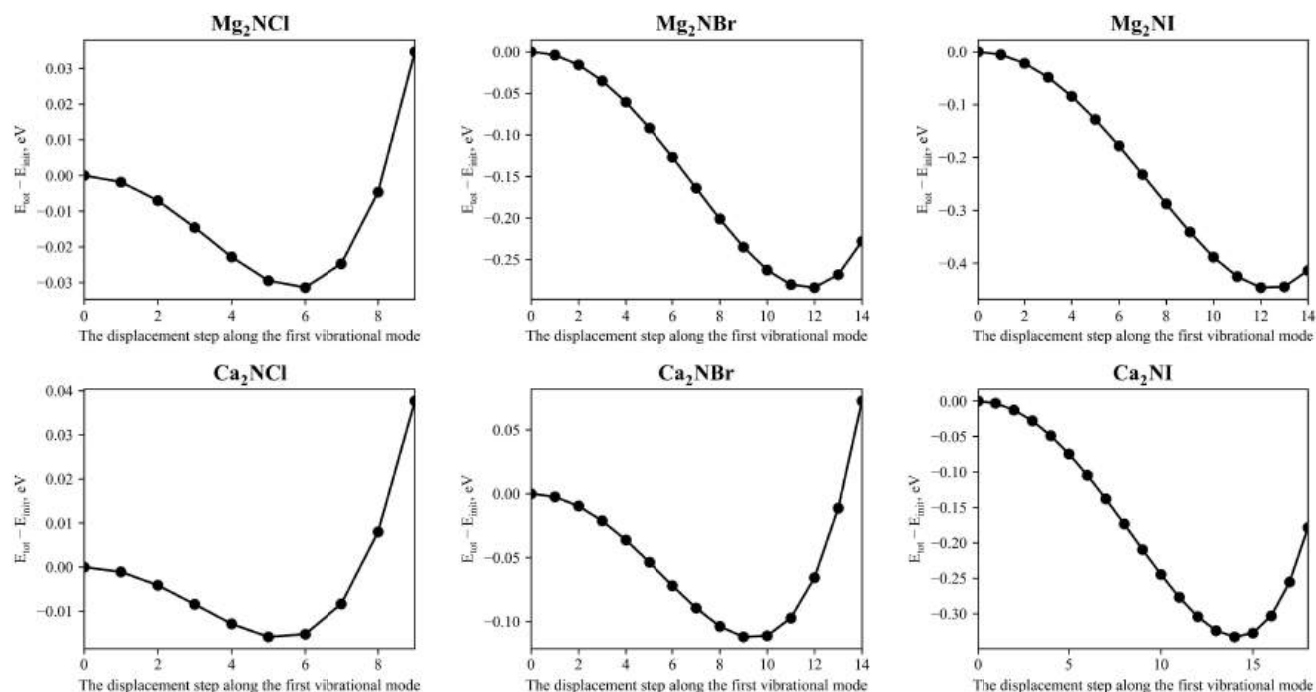


Рисунок 37 – Зависимость полной энергии от смещения вдоль первой колебательной моды для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{Cl, Br, I}$) с решеткой типа анти- LiFeO_2

Визуализация полученных результатов представлена на рисунке 38. При определении новых структур ключевым было стремление сохранить структурную формулу X_2NA , что и влияло коренным образом на расположение атомов в ячейке, то есть на подобранные позиции Уайкоффа.

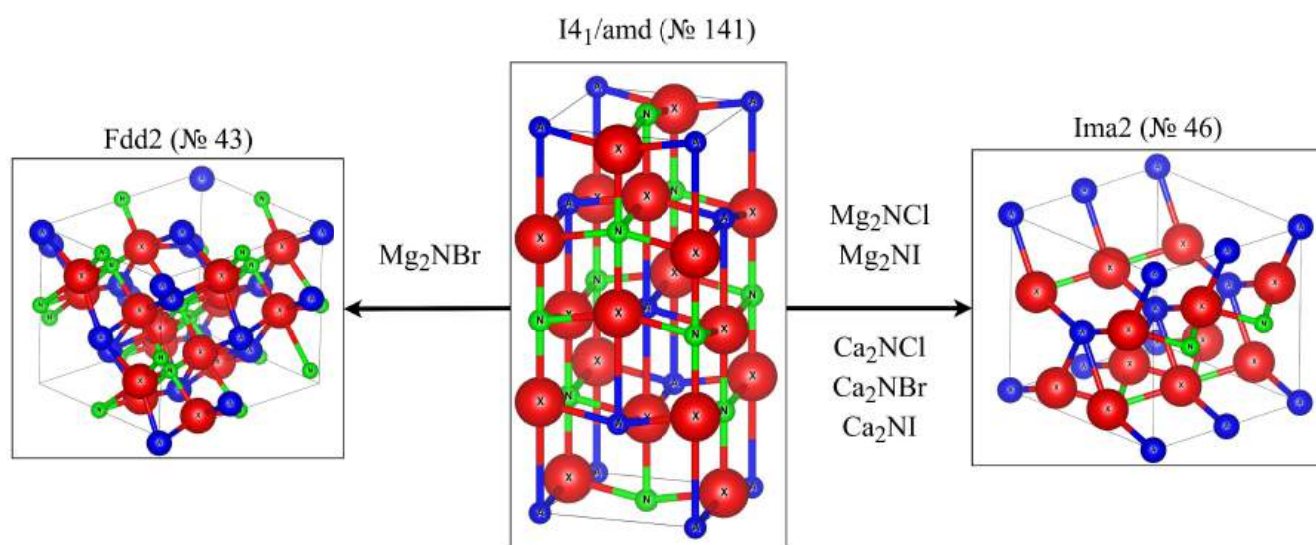


Рисунок 38 – Визуализация структур локального минимума энергии для кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{Cl, Br, I}$)

В структуре *Ima* 2 (№ 46), в которую переходят кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$; $A = \text{Cl}, \text{I}$) и Ca_2NBr , катион располагался в позиции 8с, азот в позиции 4b и галоген в положении 4а.

Новая структура кристалла Mg_2NBr (*Fdd* 2, № 43) определяет следующие положения (в дробных координатах): Mg – 16b (0,45292, 0,27664, 0,52473), N – 8a (1/2, 1/2, 0,50052) и Br – 8a (0, 0, -0,03994).

Стабильные реальные кристаллы $X_2\text{NF}$ ($X = \text{Mg}, \text{Ca}$) с решеткой типа анти- LiFeO_2 могут быть связаны с гипотетической структурой антихалькопирита методом проталкивания эластичной ленты (см. раздел 2.8) посредством энергетической оценки фазового перехода гипотетической структуры в реальную и наоборот.

На рисунке 39 представлен результат расчёта пути минимальной энергии для двух стабильных в структуре типа анти- LiFeO_2 кристаллов.

Центральной в диссертации является структура антихалькопирита, которая играет ключевую роль в исследовании. Для изучения связи структуры антихалькопирита с реальной структурой анти- LiFeO_2 применяются две модификации одного метода, поскольку классический метод NEB позволяет более точно различать промежуточные состояния, представленные седловыми точками, а модифицированный метод G-SSNEB обеспечивает более реалистичные энергетические оценки.

В ходе твердофазного перехода между гипотетической структурой антихалькопирита (*I* $\bar{4}2d$, № 122) и реальной структурой анти- LiFeO_2 для структурной формулы Mg_2NF на рисунке 39 общий энергетический профиль структурного перехода содержит два локальных минимума, определяющих два промежуточных состояния. В случае расчёта по методу G-SSNEB второе промежуточное состояние также присутствует, но оно находится гораздо выше по энергии, что делает его едва различимым. Это указывает на то, что классическое моделирование NEB более чувствительно к выявлению таких тонких энергетических деталей.

Таким образом, использование обоих методов позволяет получить более полное представление о механизме твердофазного перехода, включая его промежуточные стадии. Это важно для понимания структурных изменений и энергетических барьеров, которые могут влиять на кинетику и термодинамику процесса.

Анализ результатов минимизации энергии позволил более детально понять механизм структурной перестройки, вызванной нестабильностью кристаллов Mg_2NA ($A = \text{Cl}, \text{I}$). Структура с пространственной группой *Ima* 2 сопровождает структуру с пространственной группой *I* $4_1/amd$ во всех кристаллах Mg_2NA ($A = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), но в кристалле Mg_2NF структура с *Ima* 2 энергетически невыгодна.

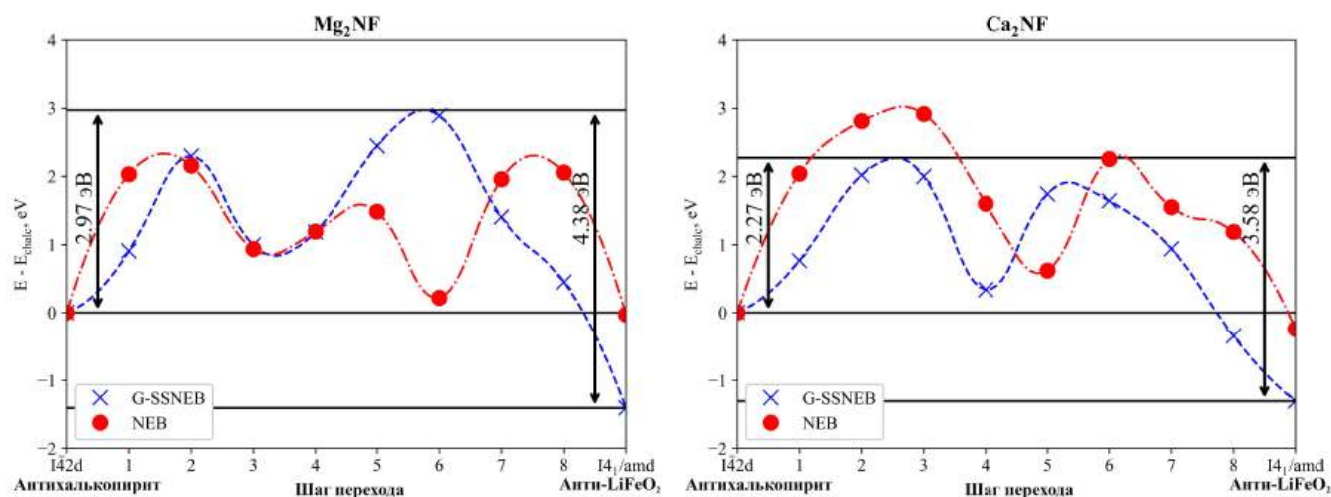


Рисунок 39 – Минимальный энергетический путь фазового перехода структуры антихалькопирита в реальную структуру типа анти-LiFeO₂ для кристаллов X_2NF

Рассчитанная энергия активации перехода из антихалькопирита ($I\bar{4}2d$) в анти-LiFeO₂ ($I4_1/amd$) составила 2,97 эВ, тогда как энергия обратного перехода — 4,38 эВ, что делает прямой переход более вероятным. Высокая энергия активации этого обратного процесса указывает на то, что структура анти-LiFeO₂ является более стабильной и менее склонна к спонтанным переходам в антихалькопирит. Это также подчеркивает важность учета энергетических факторов при анализе структурных переходов в кристаллах.

Важным замечанием является тот факт, что обе вариации метода проталкивания эластично ленты приводят к одним и тем же промежуточным структурам, которые показаны на рисунке 40.

Для соединения Ca₂NF на пути минимальной энергии (МЕР) наблюдается единственный минимум, соответствующий структуре *Imma*. Энергия активации твердофазного перехода из структуры антихалькопирита ($I\bar{4}2d$) в структуру анти-LiFeO₂ ($I4_1/amd$) составляет 2,27 эВ, тогда как энергия обратного перехода равна 3,58 эВ. Эти значения указывают на относительно низкую энергию активации для прямого перехода и более высокую энергию для обратного, что может дополнительно свидетельствовать о большей термодинамической стабильности структуры анти-LiFeO₂.

Структура *Ima* 2 (№ 46) была подробно описана ранее, в то время как структура *Imm* 2 (№ 44) характеризуется следующими положениями Уайкоффа: магний (Mg) занимает позицию 8e с координатами (0,25010, 0,24989, 0,25006), азот (N) располагается в позиции 4d с координатами (0, 0,37491, 0,00028), а фтор (F) занимает позицию 4c с координатами (0,27209, 0, 0).

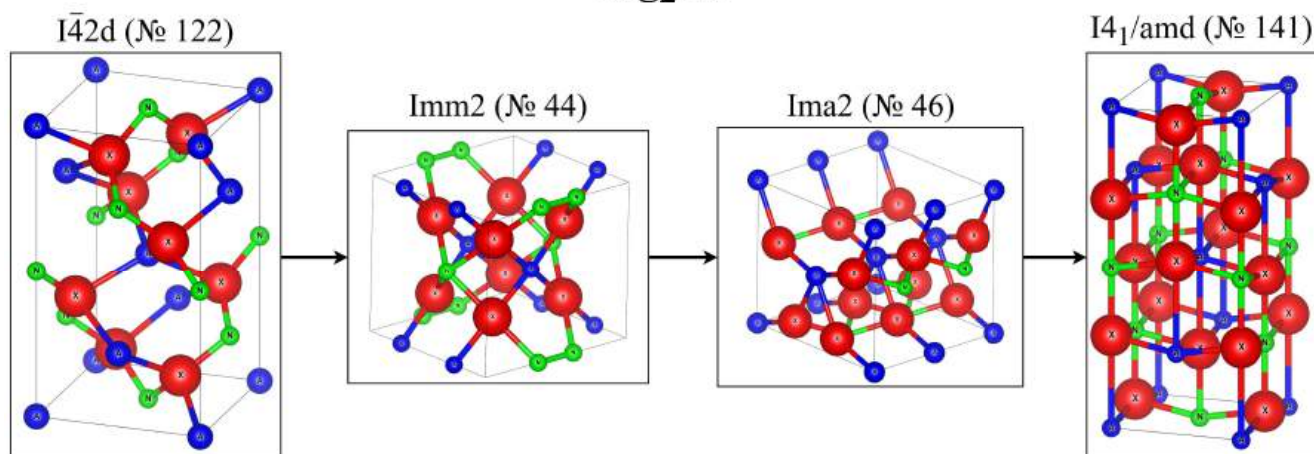
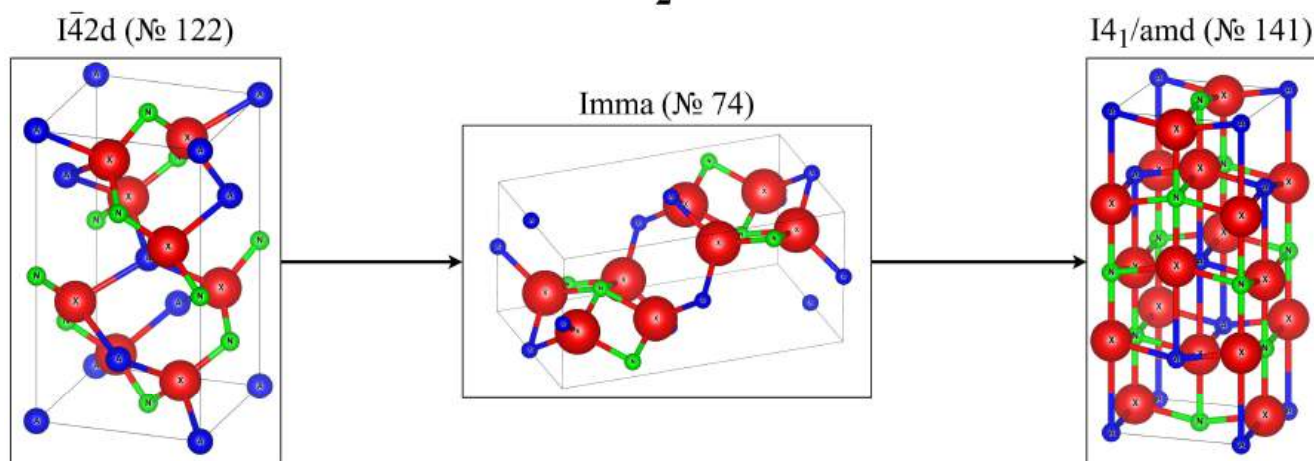
Mg₂NF**Ca₂NF**

Рисунок 40 – Визуализация фазового перехода вдоль пути минимальной энергии для кристаллов X_2NF ($X = Mg, Ca$)

Структура *Imma* (№ 74) представляет собой промежуточную фазу для соединения Ca₂NF и задает следующие положения атомам: кальций (Ca) находится в позиции 8g с координатами $(-1/4, 0,61095, 3/4)$, азот (N) — в позиции 4e с координатами $(0, 3/4, 0,88325)$, а фтор (F) — в позиции 4b с координатами $(0, 0, 1/2)$. Эти координаты позволяют в дальнейшем детально проанализировать структуру и предсказать её свойства.

Все описанные структуры были подвергнуты оптимизации, что позволило получить точные значения геометрических параметров и энергетических характеристик. Дальнейшее исследование этих структур представляется перспективным направлением для развития диссертационного исследования, поскольку они могут быть использованы для изучения физико-химических свойств и механизмов твердофазных переходов в сложных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе для группы кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) со структурой антихалькопирита в рамках теории функционала плотности выполнены расчеты структурных, электронных, диэлектрических, оптических, колебательных и упругих свойств, определены тип и характеристики химической связи, а также исследован твердофазный переход между структурами антихалькопирита и анти- LiFeO_2 . На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. В процессе получения первичных сведений о соединениях группы II-N-VII состава Be_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) было установлено, что данная группа соединений может быть классифицирована как ионные динамически стабильные соединения с широкой запрещенной зоной.
2. Было показано, что для всех кристаллов X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита существует равновесная кристаллическая структура. Положения атомов в тетрагональной ячейке с пространственной группой симметрии $I\bar{4}2d$ (D_{2d}^{12} , № 122) следующие (позиции Уайкоффа в дробных координатах параметров решетки): $X = \text{Mg, Ca} - 8d$ ($1/4, -x, 7/8$), $N - 4b$ ($0, 0, 1/2$), $A = \text{F, Cl, Br, I} - 4a$ ($0, 0, 0$).
3. Из полученных результатов можно сделать вывод, что все кристаллы X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита относятся к полупроводникам со следующими значениями ширины запрещенной зоны: для $\text{Mg}_2\text{NF} - 1,3$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NCl} - 2,1$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NBr} - 2$ эВ; $\text{Mg}_2\text{NI} - 2$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NF} - 1,3$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NCl} - 1,7$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NBr} - 1,5$ эВ; $\text{Ca}_2\text{NI} - 1,7$ эВ. Фононные спектры кристаллов Mg_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) с антихалькопиритовой решеткой не содержат мнимых частот, подтверждая динамическую стабильность данных соединений. Упругие константы соответствуют условиям механической устойчивости. Фононные спектры кристаллов Ca_2NA ($A = \text{F, Cl, Br, I}$) содержат мнимые частоты вне точки Г, что указывает на динамическую нестабильность или необходимость учета ангармонизма. Упругие матрицы этих кристаллов положительно определены. Соединения X_2NA с решеткой антихалькопирита имеют $B/G > 1,75$ и $\nu > 0,26$, что указывает на их пластичность. Исключение — Ca_2NCl , демонстрирующий хрупкость.
4. Доказано, что соединения X_2NA ($X = \text{Mg, Ca}$; $A = \text{F, Cl, Br, I}$) с решеткой антихалькопирита обладают преимущественно ионным типом химической связи.

5. В ходе исследования было выявлено, что существует возможность твердофазного перехода из структуры антихалькопирита в структуру типа анти-LiFeO₂, а также определены значения энергии активации для прямого и обратного переходов. Для структуры Mg₂NF эти величины составляют 2,97 эВ (прямой), 4,38 эВ (обратный), для Ca₂NF соответственно, 2,27 эВ (прямой), 3,58 эВ (обратный), что указывает на большую вероятность перехода из структуры антихалькопирита в структуру типа анти-LiFeO₂.

Результаты расчетов минимального энергетического пути позволяют сформулировать определенные рекомендации по дальнейшему синтезу исследуемых соединений со структурой антихалькопирита. При синтезе соединений данной структуры необходимо учитывать возможность твердофазного перехода в структуру типа анти-LiFeO₂, который был выявлен в результате расчетов методом G-SSNEB. Энергетический барьер прямого перехода (из антихалькопирита в анти-LiFeO₂) ниже, чем обратного, что способствует необратимому структурному превращению. Для стабилизации целевой структуры антихалькопирита рекомендуется контролировать температуру синтеза, исключая перегрев выше порога активации прямого перехода. Помимо этого, важно минимизировать продолжительность высокотемпературной обработки и рассмотреть возможность проведения закалки для стабилизации необходимой фазы. Также следует изучить влияние легирующих добавок на энергетический барьер прямого перехода.

Перспективы дальнейшей разработки темы. Текущее диссертационное исследование определяет несколько перспективных направлений продолжения работы:

- Моделирование и DFT-исследование свойств изокатионного ряда Sr₂NA (*A* = F, Cl, Br, I) в структуре антихалькопирита.
- Детальное изучение проблемы заниженного значения ширины запрещенной зоны в первопринципных расчётах для кристаллов X₂NA (*X* = Mg, Ca; *A* = F, Cl, Br, I) с решеткой антихалькопирита.
- Расчёт фононных спектров X₂NA (*X* = Mg, Ca; *A* = F, Cl, Br, I) с решеткой антихалькопирита с учётом ангармонических эффектов.
- Подробный анализ свойств промежуточных состояний фазового перехода структуры антихалькопирита в структуру типа анти-LiFeO₂ для кристаллов X₂NF (*X* = Mg, Ca).
- Моделирование и DFT-исследование свойств группы II₂-P-VII или II₂-As-VII в структуре антихалькопирита.
- Исследование потенциальных фазовых трансформаций под воздействием давления, осуществляемых из фаз с кристаллической структурой, аналогичной анти-LiFeO₂, в фазы со структурой антихалькопирита.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Публикации в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Гордиенко, А. Б. Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита / А. Б. Гордиенко, Ю. М. Басалаев, **В. С. Тимофеев** // Физика твердого тела. — 2023. — № 1 (65). — С. 76–82. DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53926.495.
2. **Тимофеев, В. С.** Исследование структуры и особенностей химической связи тройных соединений бериллия Be_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с использованием функций Ванье / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко, Ю. М. Басалаев // Известия вузов. Физика. — 2024. — № 2 (67). — С. 124–127. DOI: 10.17223/00213411/67/2/14.
3. **Тимофеев, В. С.** Первопринципное исследование структуры и химической связи группы гипотетических соединений Mg_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко // Журнал структурной химии. — 2024. — № 6 (65). — С. 127724. DOI: 10.26902/JSC_id127724.
4. **Тимофеев, В. С.** DFT-исследование динамики решетки и фазовых переходов соединений Mg_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в структурах антихалькопирита и анти- LiFeO_2 / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко // Журнал структурной химии. — 2025. — № 8 (66). — С. 149776. DOI: 10.26902/JSC_id149776.

Другие публикации:

1. **Тимофеев, В. С.** Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2AB со структурой анти-халькопирита / **В. С. Тимофеев** // Фундаментальные и прикладные исследования в физике, математике и информатике : Материалы симпозиума в рамках XVII (XLIX) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Кемерово, 21 апреля 2022 года / Сост. Ю.А. Степанов, С.Ю. Завозкин, В.В. Илькевич. Том Выпуск 23. — Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2022. — С. 69–72.
2. **Тимофеев, В. С.** Электронное строение и динамика решетки Be_2NCl / **В. С. Тимофеев**, А. Б. Гордиенко // Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых : Материалы конференции, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа, 25–26 марта 2022 года. Том 2. — Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа : Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных, 2022. — С. 31–32.

3. Тимофеев, В. С. Электронная структура и динамика решетки Be_2NF / В. С. Тимофеев // МНСК-2022 : материалы 60-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 10–20 апреля 2022 года. — Новосибирск : Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2022. — С. 211.
4. Тимофеев, В. С. Функции Ванье для соединений Be_2NA ($\text{A}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы докладов 81-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 17–21 апреля 2023 года. Том 2. — Магнитогорск : Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2023. — С. 354.
5. Тимофеев, В. С. Электронное строение кристаллов Mg_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}$) с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Сборник тезисов, материалы Двадцать седьмой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-27) : материалы конференции, тезисы докладов, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, 03–06 апреля 2023 года. Том 1. — Екатеринбург, Ростов-на-Дону : Ассоциация студентов – физиков и молодых ученых России, 2023. — С. 54–55.
6. Тимофеев, В. С. Структура и зонный спектр кристалла Ca_2NF с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Двадцать восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-28) : Материалы конференции. Информационный бюллетень. Сборник тезисов докладов. В 1 т., Новосибирск, 01–06 апреля 2024 года. — Новосибирск : Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, 2024. — С. 72–73.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andersson, S. Magnesium nitride fluorides / S. Andersson // J. Solid State Chem. — 1970. — № 3–4 (1). — P. 306–309. DOI: 10.1016/0022-4596(70)90109-X.
2. Brogan, M. A. Structural studies of magnesium nitride fluorides by powder neutron diffraction / M. A. Brogan, R. W. Hughes, R. I. Smith, D. H. Gregory // J. Solid State Chem. — 2012. — № 1 (185). — P. 213–218. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.11.008.
3. Fang, C. M. Electronic structure of magnesium nitride-fluorides from first-principles calculations / C. M. Fang, K. V. Ramanujachary, H. T. Hintzen, G. de With // J. Alloys Compd. — 2003. — № 1–2 (351). — P. 72–76. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01001-0.
4. Li, Y. Synthesis, Structure Determination and Electronic Structure of Magnesium Nitride Chloride, Mg_2NCl / Y. Li, J. George, X. Liu, R. Dronskowski // ZAAC. — 2014. — № 2 (641). — P. 266–269. DOI: 10.1002/zaac.201400496.
5. Emons, H.-H. Untersuchungen an Erdalkalimetall-Erdalkalimetallhalogenid-Systemen. XI. Das Verhalten von Magnesium–Magnesiumhalogenid-Systemen / H.-H. Emons, W. Grothe, H.-H. Seyfarth // ZAAC. — 1968. — № 3–4 (363). — P. 191–198. DOI: 10.1002/zaac.19683630312.
6. Ehrlich, P. Nitridfluoride der schweren Erdalkalimetalle / P. Ehrlich, W. Linz, H. J. Seifert // Naturwissenschaften. — 1971. — № 1 (58). — P. 219–220. DOI: 10.1007/BF00591852.
7. Nicklow, R. A. Preparation and Single-Crystal Structure Analysis of Ca_2NF / R. A. Nicklow, T. R. Wagner, C. C. Raymond // J. Solid State Chem. — 2001. — № 1 (160). — P. 134–138. DOI: 10.1006/jssc.2001.9205.
8. Jack, D. R. Doubled-cubic Ca_2NF / D. R. Jack, M. Zeller, T. R. Wagner // Acta Cryst. — 2005. — № 1 (61). — P. i6–i8. DOI: 10.1107/S0108270104026666.
9. Al-Azzawi, M. Crystal chemistry of ordered rocksalt-type Ca_2NF / M. Al-Azzawi, M. Zeller, D. Li, T. R. Wagner // J. Solid State Chem. — 2017. — № 1 (254). — P. 126–131. DOI: 10.1016/j.jssc.2017.07.017.
10. Emons, H.-H. Untersuchungen an Erdalkalimetall–Erdalkalimetallhalogenid-Systemen. VIII. Der Einfluß des Stickstoffs auf Erdalkalimetall–Erdalkalimetallhalogenid-Systeme / H.-H. Emons, D. Anders, G. Roewer, F. Vogt // ZAAC. — 1964. — № 1–3 (333). — P. 99–107. DOI: 10.1002/zaac.19643330114.
11. Hadenfeldt, C. Darstellung und Kristallstruktur der Calciumnitridhalogenide Ca_2NCl und Ca_2NBr / C. Hadenfeldt, H. Herdejürgen // ZAAC. — 1987. — № 2 (545). — P. 177–183. DOI: 10.1002/zaac.19875450220.

12. Hadenfeldt, C. Darstellung und Kristallstruktur der Calciumpnictidiodide Ca_2NI , Ca_2PI und Ca_2AsI / C. Hadenfeldt, H. Herdejürgen // *ZAAC*. — 1988. — № 1 (558). — P. 35–40. DOI: 10.1002/zaac.19885580104.
13. Bowman, A. Ternary and quaternary layered nitride halides, $\text{Ca}_2\text{N}(\text{X}, \text{X}')$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): Evolution of structure with composition / A. Bowman, R. I. Smith, D. H. Gregory // *J. Solid State Chem.* — 2005. — № 6 (178). — P. 1807–1817. DOI: 10.1016/j.jssc.2005.03.021.
14. Morgan, L. P. EXPERIMENTS ON CHALCOPYRITE / L. P. Morgan, E. F. Smith // *J. Am. Chem. Soc.* — 1901. — № 2 (23). — P. 107–109. DOI: 10.1021/ja02028a004.
15. Burdick, C. L. THE CRYSTAL STRUCTURE OF CHALCOPYRITE DETERMINED BY X-RAYS / C. L. Burdick, J. H. Ellis // *J. Am. Chem. Soc.* — 1917. — № 12 (39). — P. 2518–2525. DOI: 10.1021/ja02257a002.
16. Pauling, L. The Crystal Structure of Chalcopyrite CuFeS_2 / L. Pauling, L. O. Brockway // *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. — 1932. — № 1–6 (82). — P. 188–194. DOI: 10.1524/zkri.1932.82.1.188.
17. Boon, J. W. The crystal structure of chalcopyrite (CuFeS_2) and AgFeS_2 : The permutoidic reactions $\text{KFeS}_2 \rightarrow \text{CuFeS}_2$ and $\text{KFeS}_2 \rightarrow \text{AgFeS}_2$ / J. W. Boon // *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*. — 1944. — № 4 (63). — P. 69–80. DOI: 10.1002/recl.19440630402.
18. Lewis, G. N. THE ATOM AND THE MOLECULE / G. N. Lewis // *J. Am. Chem. Soc.* — 1916. — № 4 (38). — P. 762–785. DOI: 10.1021/ja02261a002.
19. Копытов, А. В. Динамика кристаллической решетки ZnGeP_2 и AgGaS_2 в модели жестких ионов / А. В. Копытов, А. С. Поплавной // *Известия высших учебных заведений Министерства высшего и среднего специального образования СССР. Физика*. — 1980. — № 5 (25). — С. 3–10. DOI: 10.1007/BF00891620.
20. Asadullayeva, S. G. Optical and electronic properties of defect chalcopyrite ZnGa_2S_4 / S. G. Asadullayeva, N. A. Ismayilova, M. A. Musayev, I. I. Abbasov // *International Journal of Modern Physics B*. — 2024. — № 1 (38). — P. 2450007. DOI: 10.1142/S0217979224500073.
21. Ouahrani, T. First-principles study of structural, electronic, linear and nonlinear optical properties of Ga_2PSb ternary chalcopyrite / T. Ouahrani, A. H. Reshak, A. Otero de la Roza, M. Mebrouki, V. Luaña, R. Khenata, B. Amrani // *Eur. Phys. J. B*. — 2009. — № 1 (72). — P. 361–366. DOI: 10.1140/epjb/e2009-00345-6.
22. Басалаев, Ю. М. Особенности электронного строения кристаллов Ga_2AsSb / Ю. М. Басалаев // *Известия вузов. Физика*. — 2010. — № 11-2 (53). — С. 95–96. DOI: 10.1007/s11182-011-9551-1.

23. Басалаев, Ю. М. Новые алмазоподобные соединения со структурой антихалькопирита / Ю. М. Басалаев // Известия вузов. Физика. — 2014. — № 4 (57). — С. 121–122. DOI: 10.1007/s11182-014-0275-x.
24. Басалаев, Ю. М. Моделирование электронной структуры кристалла Cu_2BrCl с решеткой антихалькопирита / Ю. М. Басалаев, А. В. Кособуцкий, Е. Н. Малышева // Известия вузов. Физика. — 2015. — № 8 (58). — С. 148–150. DOI: 10.1007/s11182-015-0632-4.
25. Басалаев, Ю. М. Моделирование и исследование кристаллов Sn_2GeSi и Ag_2BrCl со структурой антихалькопирита / Ю. М. Басалаев, Л. Н. Булاناкова, И. Л. Швайко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2015. — № 1 (12). — С. 54–56.
26. Басалаев, Ю. М. Электронное строение и химическая связь в кристаллах Ga_2SbP и In_2SbP / Ю. М. Басалаев, М. А. Коротков, А. В. Сидорова // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2015. — № 1 (12). — С. 36–38.
27. Басалаев, Ю. М. Электронные, колебательные и упругие свойства кристаллов Zn_2SeTe со структурой антихалькопирита / Ю. М. Басалаев, А. В. Сидорова // Известия вузов. Физика. — 2018. — № 8 (61). — С. 51–54.
28. Басалаев, Ю. М. Моделирование кристаллической структуры и изучение электронного строения соединений $\text{Ge}_l\text{Si}_m\text{C}_n$ / Ю. М. Басалаев, И. К. Ускова // Журнал структурной химии. — 2019. — № 4 (60). — С. 544–549. DOI: 10.26902/JSC_id39759.
29. Басалаев, Ю. М. Первопринципное изучение антихалькопирита Be_2SeTe / Ю. М. Басалаев, С. А. Маринова, Н. А. Коноплин, О. Г. Басалаева // Известия вузов. Физика. — 2023. — № 5 (66). — С. 45–52. DOI: 10.17223/00213411/66/5/6.
30. Welker, H. Über neue halbleitende Verbindungen / H. Welker // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1952. — № 11 (7). — P. 744–749. DOI: 10.1515/zna-1952-1110.
31. Гордиенко, А. Б. Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) со структурой антихалькопирита / А. Б. Гордиенко, Ю. М. Басалаев, В. С. Тимофеев // Физика твердого тела. — 2023. — № 1 (65). — С. 76–82. DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53926.495.
32. Тимофеев, В. С. Исследование структуры и особенностей химической связи тройных соединений бериллия Be_2NA ($\text{A} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с использованием функций Ванье / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко, Ю. М. Басалаев // Известия вузов. Физика. — 2024. — № 2 (67). — С. 124–127. DOI: 10.17223/00213411/67/2/14.
33. Тимофеев, В. С. Электронная структура и динамика решетки соединений Be_2AB со структурой анти-халькопирита / В. С. Тимофеев // Фундаментальные и прикладные исследования в физике, математике и информатике : Материалы симпозиума в рамках XVII (XLIX) Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых,

- Кемерово, 21 апреля 2022 года / Сост. Ю.А. Степанов, С.Ю. Завозкин, В.В. Илькевич. Том Выпуск 23. — Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2022. — С. 69–72.
34. Тимофеев, В. С. Электронное строение и динамика решетки Be_2NCl / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых : Материалы конференции, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа, 25–26 марта 2022 года. Том 2. — Екатеринбург, Ростов-на-Дону, Уфа : Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных, 2022. — С. 31–32.
35. Тимофеев, В. С. Электронная структура и динамика решетки Be_2NF / В. С. Тимофеев // МНСК-2022 : материалы 60-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 10–20 апреля 2022 года. — Новосибирск : Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2022. — С. 211.
36. Тимофеев, В. С. Функции Ванье для соединений Be_2NA ($\text{A}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы докладов 81-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 17–21 апреля 2023 года. Том 2. — Магнитогорск : Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2023. — С. 354.
37. Abu-Farsakh, H. Ionicity scale based on the centers of maximally localized Wannier functions / H. Abu-Farsakh, A. Qteish // Phys. Rev. B. — 2007. — № 8 (75). — P. 085201. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.085201.
38. Abrikosov, A. A. Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics / A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinski. — Englewood Cliffs, N. J. : Prentice–Hall, Inc., 1963. — 384 p.
39. Fetter, A. L. Quantum Theory of Many-Particle Systems / A. L. Fetter, J. D. Walecka. — New York : McGraw-Hill, Inc., 1971. — 601 p.
40. Mahan, G. D. Many-Particle Physics / G. D. Mahan. — New York : Plenum Press, 1981. — 785 p.
41. Negele, J. W. Quantum Many-particle Systems / J. W. Negele, H. Orland. — 1st Edition. — Boca Raton : CRC Press, 2019. — 476 p.
42. Martin, Ph. A. Many-Body Problems and Quantum Field Theory / Ph. A. Martin, F. Rothen. — Heidelberg : Springer Berlin, 2002. — 441 p.
43. Bruus, H. Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics / H. Bruus, K. Flensberg. — Oxford : Oxford University Press, 2004. — 435 p.
44. Szabo, A. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory / A. Szabo, H. S. Ostlund. — Mineola, N. Y. : Dover Publications, Inc., 1996. — 466 p.

45. Hartree, D. R. Self-consistent field, with exchange, for beryllium / D. R. Hartree, W. Hartree // Proceedings of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering sciences. — 1935. — № 869 (150). — P. 9–33. DOI: 10.1098/rspa.1935.0085.
46. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field / D. R. Hartree // Math. Proc. Camb. Philos. Soc. — 1928. — № 1 (24). — P. 111–132. DOI: 10.1017/S0305004100011920.
47. Slater, J. C. The Self Consistent Field and the Structure of Atoms / J. C. Slater // Phys. Rev. — 1928. — № 3 (32). — P. 339–348. DOI: 10.1103/PhysRev.32.339.
48. Pople, J. A. Approximate Molecular Orbital Theory / J. A. Pople, D. L. Beveridge. — New York : McGraw-Hill, Inc., 1970. — 214 p.
49. Helgaker, T. Molecular Electronic-Structure Theory / T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen. — 2nd Edition. — Hoboken, N. J. : John Wiley & Sons, Inc., 2014. — 944 p.
50. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems / V. Fock // Z. Physik. — 1930. — № 1 (61). — P. 126–148. DOI: 10.1007/BF01340294.
51. Koopmans, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms / T. Koopmans // Physica B. Condensed Matter. — 1934. — № 1–6 (1). — P. 104–113. DOI: 10.1016/S0031-8914(34)90011-2.
52. Levine, I. N. Quantum Chemistry / I. N. Levine. — 5th Edition. — Englewood Cliffs, N. J. : Prentice–Hall, Inc., 2000. — 739 p.
53. Jiménez-Hoyos, C. A. Projected Hartree–Fock theory / C. A. Jiménez-Hoyos, T. M. Henderson, T. Tsuchimochi, G. E. Scuseria // J. Chem. Phys. — 2012. — № 16 (136). — P. 164109. DOI: 10.1063/1.4705280.
54. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — № 3B (136). — P. B864–B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
55. Levy, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem / M. Levy // The Proc. of the National Academy of Sciences. — 1979. — № 12 (76). — P. 6062–6065. DOI: 10.1073/pnas.76.12.606.
56. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. — 1965. — № 4A (140). — P. A1133–A1138. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
57. Faul, A. C. A Concise Introduction to Numerical Analysis / A. C. Faul. — New York : Chapman and Hall/CRC, 2016. — 308 p.
58. Dederichs, P. H. Self-consistency iterations in electronic-structure calculations / P. H. Dederichs, R. Zeller // Phys. Rev. B. — 1983. — № 10 (28). — P. 5462–5472. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.5462.

59. Anderson, D. G. Iterative Procedures for Nonlinear Integral Equations / D. G. Anderson // *Journal of the ACM*. — 1965. — № 4 (12). — P. 547–560. DOI: 10.1145/321296.321305.
60. Broyden, C. G. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations / C. G. Broyden // *Math. Comp.* — 1965. — № 92 (19). — P. 577–593. DOI: 10.1090/S0025-5718-1965-0198670-6.
61. Pulay, P. Convergence acceleration of iterative sequences: the case of scf iteration / P. Pulay // *Chem. Phys. Lett.* — 1980. — № 2 (73). — P. 393–398. DOI: 10.1016/0009-2614(80)80396-4.
62. Knoll, D.A. Jacobian-free Newton–Krylov methods: a survey of approaches and applications / D.A. Knoll, D.E. Keyes // *Journal of Computational Physics*. — 2004. — № 2 (193). — P. 357–397. DOI: 10.1016/j.jcp.2003.08.010.
63. Stowasser, R. What Do the Kohn–Sham Orbitals and Eigenvalues Mean? / R. Stowasser, R. Hoffmann // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — № 14 (121). — P. 3414–3420. DOI: 10.1021/ja9826892.
64. Janak, J. F. Proof that $\partial E / \partial n_i = \varepsilon_i$ in density-functional theory / J. F. Janak // *Phys. Rev. B*. — 1978. — № 12 (18). — P. 7165–7168. DOI: 10.1103/PhysRevB.18.7165.
65. Valiev, M. M. Occupation numbers in density-functional calculations / M. M. Valiev, G. W. Fernando // *Phys. Rev. B*. — 1995. — № 15 (52). — P. 10697–10700. DOI: 10.1103/PhysRevB.52.10697.
66. Göransson, C. Numerical investigation of the validity of the Slater-Janak transition-state model in metallic systems / C. Göransson, W. Olovsson, I. A. Abrikosov // *Phys. Rev. B*. — 2005. — № 13 (72). — P. 134203–134210. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.134203.
67. Martin, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* / R. M. Martin. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2004. — 624 p.
68. Brekhovskikh, L. *Waves in Layered Media* / L. Brekhovskikh. — 2nd Edition. — New York : Academic Press, 1976. — 520 p.
69. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* / C. Kittel. — 8th Edition. — Hoboken, N. J. : John Wiley & Sons, Inc., 2004. — 704 p.
70. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics* / J. D. Jackson. — 3rd Edition. — Hoboken, N. J. : John Wiley & Sons, Inc., 1998. — 832 p.
71. Someda, C. G. *Electromagnetic Waves* / C. G. Someda. — 2nd Edition. — Boca Raton : CRC Press, 2017. — 600 p.
72. Griffiths, D. J. *Introduction to Electrodynamics* / D. J. Griffiths. — 3rd Edition. — Upper Saddle River, N. J. : Prentice–Hall, Inc., 1999. — 596 p.
73. Ashcroft, N. W. *Solid State Physics* / N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. — Orlando, FL : Harcourt, Inc., 1976. — 826 p.

74. Girvin, S. M. *Modern Condensed Matter Physics* / S. M. Girvin, K. Yang. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2019. — 714 p.
75. Dreizler, R. M. *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem* / R. M. Dreizler, E. K. U. Gross. — Heidelberg : Springer Berlin, 1990. — 304 p.
76. Sholl, D. S. *Density functional theory : a practical introduction* / D. S. Sholl, J. A. Steckel. — Hoboken, N. J. : John Wiley & Sons, Inc., 2009. — 253 p.
77. Phillips, P. *Advanced Solid State Physics* / P. Phillips. — 1st Edition. — Boca Raton : CRC Press, 2002. — 402 p.
78. Martin R. M. *Interacting Electrons: Theory and Computational Approaches* / R. M. Martin, L. Reining, D. M. Ceperley. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2016. — 840 p.
79. Wigner, E. On the Interaction of Electrons in Metals / E. Wigner // *Phys. Rev.* — 1934. — № 11 (46). — P. 1002–1011. DOI: 10.1103/PhysRev.46.1002.
80. Gell-Mann, M. Correlation Energy of an Electron Gas at High Density / M. Gell-Mann, K. A. Brueckner // *Phys. Rev.* — 1957. — № 2 (106). — P. 364–368. DOI: 10.1103/PhysRev.106.364.
81. Feynman, R. P. The Theory of Positrons / R. P. Feynman // *Phys. Rev.* — 1949. — № 6 (76). — P. 749–759. DOI: 10.1103/PhysRev.76.749.
82. Perdew, J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* — 1981. — № 10 (23). — P. 5048–5079. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.
83. Vosko, S. H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Canadian Journal of Physics.* — 1980. — № 8 (58). — P. 1200–1211. DOI: 10.1139/p80-159.
84. Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // *Phys. Rev. B.* — 1992. — № 23 (45). — P. 13244–13249. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
85. Harris, J. Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory / J. Harris // *Phys. Rev. A.* — 1984. — № 4 (29). — P. 1648–1659. DOI: 10.1103/PhysRevA.29.1648.
86. Levy, M. Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. Shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms / M. Levy, J. P. Perdew // *Phys. Rev. A.* — 1985. — № 4 (32). — P. 2010–2021. DOI: 10.1103/PhysRevA.32.2010.
87. Lieb, E. H. Improved lower bound on the indirect Coulomb energy / E. H. Lieb, S. Oxford // *International Journal of Quantum Chemistry.* — 1981. — № 3 (19). — P. 427–439. DOI: 10.1002/qua.560190306.

88. Parr, R. G. Density Functional Theory of Atoms and Molecules / R. G. Parr, W. Yang. — New York : Oxford University Press, 1989. — 333 p.
89. Schwerdtfeger, P. The Pseudopotential Approximation in Electronic Structure Theory / P. Schwerdtfeger // ChemPhysChem. — 2011. — № 17 (12). — P. 3143–3155. DOI: 10.1002/cphc.201100387.
90. Hamann, D. R. Norm-Conserving Pseudopotentials / D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang // Phys. Rev. Lett. — 1979. — № 20 (43). — P. 1494–1497. DOI: 10.1103/PhysRevLett.43.1494.
91. Bachelet, G. B. Pseudopotentials that work: From H to Pu / G. B. Bachelet, D. R. Hamann, M. Schlüter // Phys. Rev. B. — 1982. — № 8 (26). — P. 4199–4228. DOI: 10.1103/PhysRevB.26.4199.
92. Kerker, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications / G. P. Kerker // Journal of Physics C. Solid State Physics. — 1980. — № 9 (13). — P. L189. DOI: 10.1088/0022-3719/13/9/004.
93. Delley, B. Hardness conserving semilocal pseudopotentials / B. Delley // Phys. Rev. B. — 2002. — № 15 (66). — P. 155125–155134. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.155125.
94. Kleinman, L. Efficacious Form for Model Pseudopotentials / L. Kleinman, D. M. Bylander // Phys. Rev. Lett.. — 1982. — № 20 (48). — P. 1425–1428. DOI: 10.1103/PhysRevLett.48.1425.
95. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. — 1990. — № 11 (41). — P. 7892–7895. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.7892.
96. Gillespie, R. J. Inorganic stereochemistry / R. J. Gillespie, R. S. Nyholm // Q. Rev. Chem. Soc. — 1957. — № 4 (11). — P. 339–380. DOI: 10.1039/QR9571100339.
97. Artmann, K. Zur Quantentheorie der gewinkelten Valenz, I. Mitteilung: Eigenfunktion und Valenzbetätigung des Zentralatoms / K. Artmann // Zeitschrift für Naturforschung A. — 1946. — № 8 (1). — P. 426–432. DOI: 10.1515/zna-1946-0802.
98. Daudel, R. Quantum Theory of the Chemical Bond / R. Daudel. — Dordrecht, Holland : D. Reidel Publishing Company, 1974. — 112 p.
99. Lennard-Jones, J. E. The molecular orbital theory of chemical valency. IV. The significance of equivalent orbitals / J. E. Lennard-Jones, J. A. Pople // Proceedings of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering sciences. — 1950. — № 1069 (202). — P. 166–180. DOI: 10.1098/rspa.1950.0092.
100. Kossel, W. Über Molekülbildung als Frage des Atombaus / W. Kossel // Annalen der Physik. — 1916. — № 3 (354). — P. 229–362. DOI: 10.1002/andp.19163540302.
101. England, W. Continuous degeneracy and energy-localization of molecular orbitals / W. England // Int. J. Quantum Chem. — 1971. — № 6 (5). — P. 683–697. DOI: 10.1002/qua.560050608.

102. Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I / R. S. Mulliken // *J. Chem. Phys.* — 1955. — № 10 (23). — P. 1833–1840. DOI: 10.1063/1.1740588.
103. Davidson, E. R. Electronic Population Analysis of Molecular Wavefunctions / E. R. Davidson // *J. Chem. Phys.* — 1967. — № 9 (46). — P. 3320–3324. DOI: 10.1063/1.1841219.
104. Ahlrichs, R. Chemische Bindung anschaulich: Populationsanalysen / R. Ahlrichs, C. Ehrhardt // *Chemie in unserer Zeit.* — 1985. — № 4 (19). — P. 120–124. DOI: 10.1002/ciuz.19850190403.
105. Carpenter, J. E. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure / J. E. Carpenter, F. Weinhold // *Journal of Molecular Structure. THEOCHEM.* — 1988. — № 1 (169). — P. 41–62. DOI: 10.1016/0166-1280(88)80248-3.
106. Brill, R. Anwendung der röntgenographischen Fourieranalyse auf Fragen der chemischen Bindung / R. Brill, H. G. Grimm, C. Hermann, Cl. Peters // *Annalen der Physik.* — 1939. — № 5 (426). — P. 393–445. DOI: 10.1002/andp.19394260502.
107. Ruedenberg, K. Nonspherical atomic ground-state densities and chemical deformation densities from x-ray scattering / K. Ruedenberg, W. H. Eugen Schwarz // *J. Chem. Phys.* — 1990. — № 1 (92). — P. 4956–4969. DOI: 10.1063/1.457713.
108. Bader, R. F. W. Die Theoretische Definition einer funktionellen Gruppe und das Paradigma des Molekülorbitals / R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith // *Angewandte Chemie.* — 1994. — № 6 (106). — P. 647–659. DOI: 10.1002/ange.19941060605.
109. Luken, W. L. Mobility of the fermi hole in a single-determinant wavefunction / W. L. Luken, J. C. Culberson // *International Journal of Quantum Chemistry.* — 1982. — № S16 (22). — P. 265–276. DOI: 10.1002/qua.560220828.
110. Becke, A. D. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems / A. D. Becke, K. E. Edgecombe // *J. Chem. Phys.* — 1990. — № 1 (92). — P. 5397–5403. DOI: 10.1063/1.458517.
111. Silvi, B. Classification of chemical bonds based on topological analysis of electron localization functions / B. Silvi, A. Savin // *Nature.* — 1994. — № 6499 (371). — P. 683–686. DOI: 10.1038/371683a0.
112. Savin, A. Topological analysis of the electron localization function applied to delocalized bonds / A. Savin, B. Silvi, F. Colonna // *Canadian Journal of Chemistry.* — 1996. — № 6 (74). — P. 1088–1096. DOI: 10.1139/v96-122.
113. Kohout, M. Atomic shell structure and electron numbers / M. Kohout, A. Savin // *International Journal of Quantum Chemistry.* — 1996. — № 4 (60). — P. 875–882. DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1996)60:4<875::AID-QUA10>3.0.CO;2-4.

114. Savin, A. ELF: The Electron Localization Function / A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. F. Fässler // *Angewandte Chemie International Edition in English*. — 1997. — № 17 (36). — P. 1808–1832. DOI: 10.1002/anie.199718081.
115. Wannier, G. H. The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals / G. H. Wannier // *Phys. Rev.* — 1937. — № 3 (52). — P. 191–197. DOI: 10.1103/PhysRev.52.191.
116. Kohn, W Analytic Properties of Bloch Waves and Wannier Functions / W. Kohn // *Phys. Rev.* — 1959. — № 4 (115). — P. 809–821. DOI: 10.1103/PhysRev.115.809.
117. Cloizeaux, J. Orthogonal Orbitals and Generalized Wannier Functions / J. Cloizeaux // *Phys. Rev.* — 1963. — № 2 (129). — P. 554–566. DOI: 10.1103/PhysRev.129.554.
118. Boys, S. F. Construction of Some Molecular Orbitals to Be Approximately Invariant for Changes from One Molecule to Another / S. F. Boys // *Rev. Mod. Phys.* — 1960. — № 2 (32). — P. 296–299. DOI: 10.1103/RevModPhys.32.296.
119. Foster, J. M. Canonical Configurational Interaction Procedure / J. M. Foster, S. F. Boys // *Rev. Mod. Phys.* — 1960. — № 2 (32). — P. 300–302. DOI: 10.1103/RevModPhys.32.300.
120. Edmiston, C. Localized Atomic and Molecular Orbitals / C. Edmiston, K. Ruedenberg // *Rev. Mod. Phys.* — 1963. — № 3 (35). — P. 457–464. DOI: 10.1103/RevModPhys.35.457.
121. Marzari, N. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands / N. Marzari, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* — 1997. — № 20 (56). — P. 12847–12865. DOI: 10.1103/PhysRevB.56.12847.
122. Nenciu, G. Dynamics of band electrons in electric and magnetic fields: rigorous justification of the effective Hamiltonians / G. Nenciu // *Rev. Mod. Phys.* — 1991. — № 1 (63). — P. 91–127. DOI: 10.1103/RevModPhys.63.91.
123. King-Smith, R. D. Theory of polarization of crystalline solids / R. D. King-Smith, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* — 1993. — № 3 (47). — P. 1651–1654. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.1651.
124. Resta, R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach / R. Resta // *Rev. Mod. Phys.* — 1994. — № 3 (66). — P. 899–915. DOI: 10.1103/RevModPhys.66.899.
125. Souza, I. Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands / I. Souza, N. Marzari, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* — 2001. — № 3 (65). — P. 035109–035122. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.035109.
126. Blount, E. I. Formalisms of Band Theory / E. I. Blount // *Solid State Physics*. — 1962. — № 1 (13). — P. 305–373. DOI: 10.1016/S0081-1947(08)60459-2.
127. Marzari, N. Maximally localized Wannier functions: Theory and applications / N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, D. Vanderbilt // *Rev. Mod. Phys.* — 2012. — № 4 (84). — P. 1419–1475. DOI: 10.1103/RevModPhys.84.1419.

128. Foster, J. M. A Quantum Variational Calculation for HCHO / J. M. Foster, S. F. Boys // *Rev. Mod. Phys.* — 1960. — № 2 (32). — P. 303–304. DOI: 10.1103/RevModPhys.32.303.
129. Mostofi, A. A. wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions / A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y.-Su Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, N. Marzari // *Computer Physics Communications.* — 2008. — № 9 (178). — P. 685–699. DOI: 10.1016/j.cpc.2007.11.016.
130. Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // *Annalen der Physik.* — 1927. — № 2 (389). — P. 457–484. DOI: 10.1002/andp.19273892002.
131. Feynman, R. P. Forces in Molecules / R. P. Feynman // *Phys. Rev.* — 1939. — № 4 (56). — P. 340–343. DOI: 10.1103/PhysRev.56.340.
132. DeCicco, P. D. The quantum theory of lattice dynamics. IV / P. D. DeCicco, F. A. Johnson // *Proceedings of the Royal Society A. Mathematical, Physical and Engineering sciences.* — 1969. — № 1500 (310). — P. 111–119. DOI: 10.1098/rspa.1969.0066.
133. Pick, R. M. Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation / R. M. Pick, M. H. Cohen, R. M. Martin // *Phys. Rev. B.* — 1970. — № 2 (1). — P. 910–920. DOI: 10.1103/PhysRevB.1.910.
134. Зейн, Н. Е. К расчетам упругих модулей и фононных спектров кристаллов методом функционала плотности / Н. Е. Зейн // *Физика твердого тела.* — 1984. — № 10 (26). — С. 3028–3034.
135. Baroni, S. Green's-function approach to linear response in solids / S. Baroni, P. Giannozzi, A. Testa // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — № 18 (58). — P. 1861–1864. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.1861.
136. Gonze, X. Adiabatic density-functional perturbation theory / X. Gonze // *Phys. Rev. A.* — 1995. — № 2 (52). — P. 1096–1114. DOI: 10.1103/PhysRevA.52.1096.
137. Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics* / J. J. Sakurai, J. Napolitano. — 2nd Edition. — Boston, US : Addison-Wesley, 2011. — 550 p.
138. Mills, G. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen / G. Mills, H. Jónsson, G. K. Schenter // *Surface Science.* — 1995. — № 2–3 (324). — P. 305–337. DOI: 10.1016/0039-6028(94)00731-4.
139. Shen, T.-C. Electron-stimulated bond rearrangements on the H/Si(100)-3×1 surface / T.-C. Shen, J.A. Steckel, K.D. Jordan // *Surface Science.* — 2000. — № 3 (446). — P. 211–218. DOI: 10.1016/S0039-6028(99)01147-4.
140. Sørensen, M. R. Thermal Diffusion Processes in Metal-Tip-Surface Interactions: Contact Formation and Adatom Mobility / M. R. Sørensen, K. W. Jacobsen, H. Jónsson // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — № 25 (77). — P. 5067–5070. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.5067.

141. Rasmussen, T. Atomistic Determination of Cross-Slip Pathway and Energetics / T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, T. Leffers, O. B. Pedersen, S. G. Srinivasan, H. Jónsson // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — № 19 (79). — P. 3676–3679. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.3676.
142. Gillilan, R. E. Shadowing, rare events, and rubber bands. A variational Verlet algorithm for molecular dynamics / R. E. Gillilan, K. R. Wilson // *J. Chem. Phys.* — 1992. — № 3 (97). — P. 1757–1772. DOI: 10.1063/1.463163.
143. Henkelman, G. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points / G. Henkelman, H. Jónsson // *J. Chem. Phys.* — 2000. — № 22 (113). — P. 9978–9985. DOI: 10.1063/1.1323224.
144. Sheppard, D. A generalized solid-state nudged elastic band method / D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, G. Henkelman // *J. Chem. Phys.* — 2012. — № 7 (136). — P. 074103. DOI: 10.1063/1.3684549.
145. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — № 18 (77). — P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
146. Goedecker, S. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials / S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter // *Phys. Rev. B.* — 1996. — № 3 (54). — P. 1703–1710. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.1703.
147. Hartwigsen, C. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn / C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter // *Phys. Rev. B.* — 1998. — № 7 (58). — P. 3641–3662. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.3641.
148. Monkhorst, H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Phys. Rev. B.* — 1976. — № 12 (13). — P. 5188–5192. DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
149. Hamann, D. R. Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials / D. R. Hamann // *Phys. Rev. B.* — 2013. — № 8 (88). — P. 085117–085127. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.085117.
150. Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu / A. Dal Corso // *Computational Materials Science.* — 2014. — № 1 (95). — P. 337–350. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.07.043.
151. Rappe, A. M. Optimized pseudopotentials / A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos // *Phys. Rev. B.* — 1990. — № 2 (41). — P. 1227–1230. DOI: 10.1103/PhysRevB.41.1227.
152. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J. L. Martins // *Phys. Rev. B.* — 1991. — № 3 (43). — P. 1993–2006. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.1993.
153. Giannozzi, P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi,

- R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — № 39 (21). — P. 395502. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
154. Giannozzi, P. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO / P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2017. — № 46 (29). — P. 465901. DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79.
155. Giannozzi, P. Quantum ESPRESSO toward the exascale / P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, P. Delugas, F. F. Ruffino, A. Ferretti, N. Marzari, I. Timrov, A. Urru, S. Baroni // *J. Chem. Phys.* — 2020. — № 15 (152). — P. 154105. DOI: 10.1063/5.0005082.
156. Momma, K. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *J. Appl. Cryst.* — 2011. — № 6 (44). — P. 1272–1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970.
157. Kokalj, A. XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities / A. Kokalj // *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. — 1999. — № 3–4 (17). — P. 176–179. DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00028-5.
158. Kokalj, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale / A. Kokalj // *Computational Materials Science*. — 2003. — № 2 (28). — P. 155–168. DOI: 10.1016/S0927-0256(03)00104-6.
159. Тимофеев, В. С. Первопринципное исследование структуры и химической связи группы гипотетических соединений Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$) с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // *Журнал структурной химии*. — 2024. — № 6 (65). — С. 127724. DOI: 10.26902/JSC_id127724.
160. Тимофеев, В. С. Электронное строение кристаллов Mg_2NA ($A = F, Cl$) с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Сборник тезисов, материалы Двадцать седьмой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-27) : материалы конференции, тезисы докладов, Екатеринбург, Ростов-на-Дону, 03–06 апреля

2023 года. Том 1. — Екатеринбург, Ростов-на-Дону : Ассоциация студентов – физиков и молодых ученых России, 2023. — С. 54–55.

161. Тимофеев, В. С. Структура и зонный спектр кристалла Ca_2NF с решеткой антихалькопирита / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // Двадцать восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-28) : Материалы конференции. Информационный бюллетень. Сборник тезисов докладов. В 1 т., Новосибирск, 01–06 апреля 2024 года. — Новосибирск : Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России, 2024. — С. 72–73.

162. Jaffe, J. E. Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors / J. E. Jaffe, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* — 1984. — № 4 (29). — P. 1882–1906. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.1882.

163. Abrahams, S. C. Piezoelectric nonlinear optic CuGaS_2 and CuInS_2 crystal structure: Sublattice distortion in $\text{A}^1\text{B}^3\text{C}^6_2$ and $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}^5_2$ type chalcopyrites / S. C. Abrahams, J. L. Bernstein // *J. Chem. Phys.* — 1973. — № 10 (59). — P. 5415–5422. DOI: 10.1063/1.1679891.

164. Бацанов, С. С. Структурная химия: Факты и зависимости / С. С. Бацанов. — М. : Диалог-МГУ, 2000. — 292 с.

165. Nocedal, J. Numerical Optimization / J. Nocedal, S. J. Wright. — 2nd Edition. — New York : Springer, 2006. — 664 p.

166. Pauling, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals : an introduction to modern structural chemistry / L. Pauling. — 3rd Edition. — Ithaca, N.Y. : Cornell University Press, 1960. — 644 p.

167. Pauling, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals / L. Pauling // *J. Am. Chem. Soc.* — 1929. — № 4 (51). — P. 1010–1026. DOI: 10.1021/ja01379a006.

168. Урусов, В. С. Теоретическая кристаллохимия / В. С. Урусов. — М. : Изд-во МГУ, 1987. — 275 с.

169. Pauling, L. The nature of the chemical bond. iv. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms / L. Pauling // *Journal of the American Chemical Society.* — 1932. — № 9 (54). — P. 3570–3582. DOI: 10.1021/ja01348a011.

170. Li, K. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States / K. Li, D. Xue // *J. Phys. Chem.* — 2006. — № 39 (110). — P. 11332–11337. DOI: 10.1021/jp062886k.

171. Dong, X. Electronegativity and chemical hardness of elements under pressure / X. Dong, A. R. Oganov, H. Cui, X.-F. Zhou, H.-T. Wang // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 2022. — № 10 (119). — P. e2117416119. DOI: 10.1073/pnas.2117416119.

172. Pacchioni, G. Does the electronegativity scale apply to ionic crystals as to molecules? A theoretical study of the bonding character in molecular and crystalline alkaline-earth oxides based on

- dipole moments / G. Pacchioni, F. Illas // *Chemical Physics*. — 1995. — № 2–3 (199). — P. 155–162. DOI: 10.1016/0301-0104(95)00202-Y.
173. Voigt, W. *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)* / W. Voigt. — Leipzig, Germany : Vieweg+Teubner Verlag, 1928. — 979 p.
174. Reuss, A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle / A. Reuss // *Z. angew. Math. Mech.* — 1929. — № 1 (9). — P. 49–58. DOI: 10.1002/zamm.19290090104.
175. Hill, R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate / R. Hill // *Proc. Phys. Soc. A*. — 1952. — № 5 (65). — P. 349. DOI: 10.1088/0370-1298/65/5/307.
176. Гусев А.И. Условия механической стабильности и упругие свойства кристаллических структур с разной симметрией / А.И. Гусев, С.И. Садовников // *Физика твердого тела*. — 2022. — № 6 (64). — С. 671. DOI: 10.21883/FTT.2022.06.52393.292.
177. Тимофеев, В. С. DFT-исследование динамики решетки и фазовых переходов соединений Mg_2NA ($A = F, Cl, Br, I$) в структурах антихалькопирита и анти- $LiFeO_2$ / В. С. Тимофеев, А. Б. Гордиенко // *Журнал структурной химии*. — 2025. — № 8 (66). — С. 149776. DOI: 10.26902/JSC_id149776.
178. Ghosez, P. Sc. H. Ab initio phonon dispersion curves and interatomic force constants of barium titanate / P. Sc. H. Ghosez, X. Gonze, J. P. Michenaud // *Ferroelectrics*. — 1998. — № 1 (206). — P. 205–217. DOI: 10.1080/00150199808009159.
179. Tadano, T. First-Principles Lattice Dynamics Method for Strongly Anharmonic Crystals / T. Tadano, Sh. Tsuneyuki // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 2018. — № 4 (87). — P. 041015. DOI: 10.7566/JPSJ.87.041015.
180. Tolborg, K. Exploring the High-Temperature Stabilization of Cubic Zirconia from Anharmonic Lattice Dynamics / K. Tolborg, A. Walsh // *Crystal Growth & Design*. — 2023. — № 8 (23). — P. 3314–3319. DOI: 10.1021/acs.cgd.2c01458.
181. Larsen, A. H. The atomic simulation environment — a Python library for working with atoms / A. H. Larsen, J. J. Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. B. Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. L. Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. B. Maronsson, T. Maxson, Th. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Zh. Zeng, K. W. Jacobsen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2017. — № 29 (27). — P. 273002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e.

182. Togo, A. Spglib: a software library for crystal symmetry search / A. Togo, K. Shinohara, I. Tanaka // Sci. Technol. Adv. Mater., Meth. — 2024. — № 1 (4). — P. 2384822. DOI: 10.1080/27660400.2024.2384822.