

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЛИНЕЙНЫЙ МЕТОД ПРИСОЕДИНЕННЫХ СЛЭТЕРОВСКИХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Раткевич Сергей Владимирович

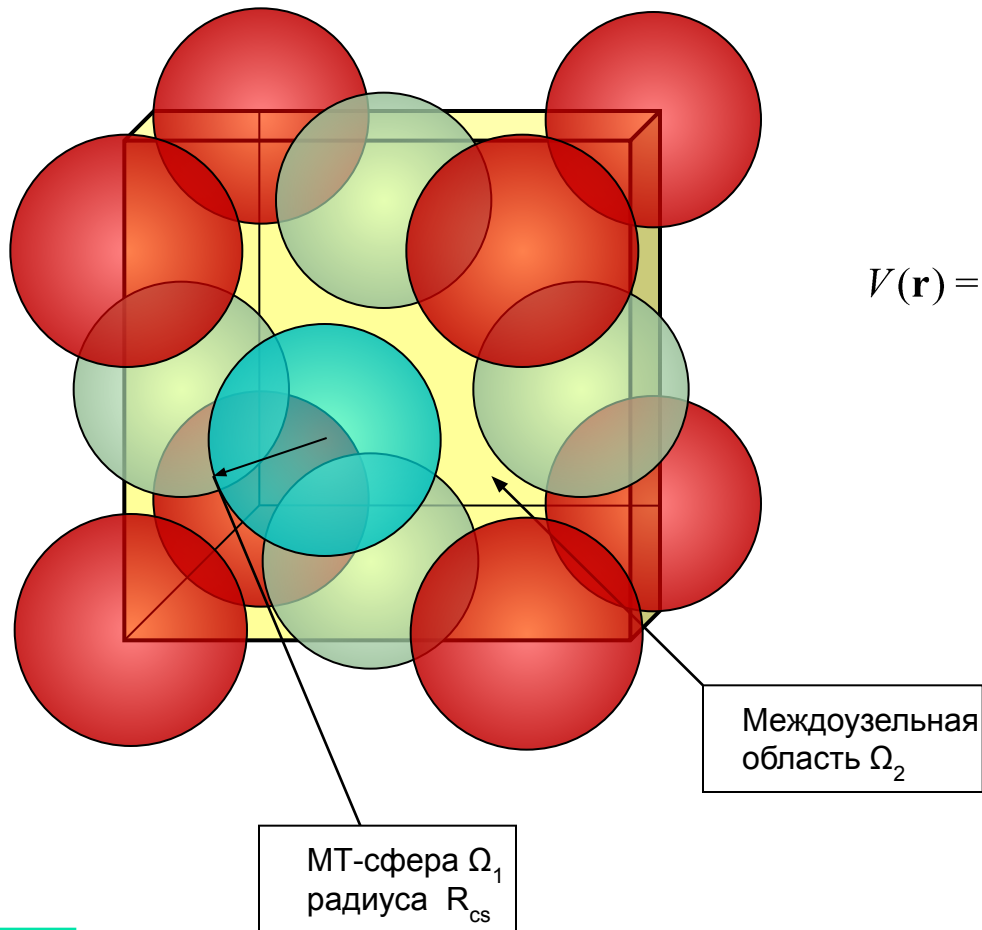
(Белорусский государственный университет)

Научный руководитель:
Дорожкин Николай Николаевич,
кандидат физ.-мат. наук, доцент

Минск – 2011



Модель потенциала



$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V^I \sum_{\Lambda} V_{\Lambda}(r) Y_{\Lambda}(\hat{\mathbf{r}}), & \mathbf{r} \in \Omega_1 \\ V^{II} \sum_{\mathbf{g}} V_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}, & \mathbf{r} \in \Omega_2 \end{cases}$$



Базисные функции и слэтеровские орбитали в междоузельной области Ω_2

Базисные функции:

$$\Psi_{inlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{v}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_v} \Phi_{inlm}(\mathbf{r} - \tau_i - \mathbf{R}_v),$$

где \mathbf{R}_v - вектор прямой решетки, τ_i - позиция i -го атома в элементарной ячейке, N_c - число элементарных ячеек в кристалле.

Слэтеровские орбитали:

$$\Phi_{inlm}(\mathbf{r}) = A_n r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\mathbf{r}), \quad A_n = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}},$$

где $Y_{lm}(\mathbf{r})$ - сферические гармоники, ξ - постоянная "масштаба", определяющая расстояние, на котором слэтеровские орбитали начинают асимптотически спадать.



Базисные функции модифицированного метода ЛПСО

$$\Psi_{iN}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \chi_{iN}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{g}} c_{iN}(\mathbf{k} + \mathbf{g}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{g})\mathbf{r}}, & r \in \Omega_2, \\ \varphi_{iN}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_v + \mathbf{r}_i)} \sum_{\Lambda} [\alpha_{iN,s\Lambda} R_{s\Lambda}^1(r_s) + \beta_{iN,s\Lambda} R_{s\Lambda}^2(r_s)] Y_{\Lambda}(\mathbf{r}_s), & r \in \Omega_1, \end{cases} \quad (1)$$

где $c_{iN}(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \tilde{\Phi}_N^i(\mathbf{k} + \mathbf{g}) e^{-i\mathbf{g}\mathbf{R}_v}$ функции являются фурье-преобразованием слэтеровских орбиталей, которые спадают с увеличением $|\mathbf{k} + \mathbf{g}|$; V - объем элементарной ячейки; Ω_1 - область внутри МТ-сфер с радиусом R_{cs} ; Ω_2 - междоузельная область; \sum_{Λ} ; $\sum_{\mathbf{g}}$ - суммирование по векторам обратной решетки; \mathbf{r} - радиус-вектор в пространстве прямой решетки; \mathbf{R}_v - вектор положения i -го атома относительно координат элементарной ячейки. Коэффициенты шивки $\alpha_{iN,s\Lambda}$ и $\beta_{iN,s\Lambda}$ в (1) находят на поверхности МТ-сферы для всех угловых моментов с учетом граничных условий, которым удовлетворяют функции $R_{s\Lambda}^1$ и $R_{s\Lambda}^2$.





Граничные условия

$$R_{s\lambda}^1 \Big|_{r=R_{cs}} = 1, \quad \frac{\partial R_{s\lambda}^1}{\partial r} \Big|_{r=R_{cs}} = 0, \quad (2)$$

$$R_{s\lambda}^2 \Big|_{r=R_{cs}} = 0, \quad \frac{\partial R_{s\lambda}^2}{\partial r} \Big|_{r=R_{cs}} = 1. \quad (3)$$

В обычном методе ЛПСО $R_{s\lambda}^1$ являлось решением радиального уравнения Шредингера, а $R_{s\lambda}^2$ - его производной по энергии.

Матричные элементы гамильтониана

$$\begin{aligned}
 H_{NN'}^{ij} = & \sum_s \sum_{\Lambda, \Lambda'} e^{-ik(\tau_i - \tau_j)} \left[\alpha_{iN, s\Lambda}^* \alpha_{jN', s\Lambda'} H_{\Lambda, \Lambda'}^{1,1} + \beta_{iN, s\Lambda}^* \beta_{jN', s\Lambda'} H_{\Lambda, \Lambda'}^{2,2} + (\alpha_{iN, s\Lambda}^* \beta_{jN', s\Lambda'} + \beta_{iN, s\Lambda}^* \alpha_{jN', s\Lambda'}) H_{\Lambda, \Lambda'}^{1,2} \right] + \\
 & + \frac{1}{v} \sum_{\tilde{g}} \Phi_N^{i*} \Phi_{N'}^j \left| k + \tilde{g} \right|^2 - \frac{1}{v^2} \sum_{\tilde{g}, \tilde{g}'} \Phi_N^{i*} \Phi_{N'}^j \left[(k + \tilde{g})(k + \tilde{g}') \right] \sum_s e^{-i(\tilde{g} - \tilde{g}')\tau_s} F_{\tilde{g} - \tilde{g}'}^{\tilde{g}}(r_s, R_{cs}) + \\
 & + \frac{1}{v^2} \sum_{\tilde{g}, \tilde{g}'} \Phi_N^{i*} \Phi_{N'}^j \int_{\Omega} e^{-i(\tilde{g} - \tilde{g}')r} V^{II}(\mathbf{r}) dV - \frac{1}{v^2} \sum_{\tilde{g}, \tilde{g}'} \Phi_N^{i*} \Phi_{N'}^j \sum_s e^{-i(\tilde{g} - \tilde{g}')\tau_s} \int_{\Omega_1} e^{-i(\tilde{g} - \tilde{g}')r_s} V^I(\mathbf{r}_s) dV,
 \end{aligned} \tag{4}$$

где $V^I(\mathbf{r}_s)$ - потенциал в области типа Ω_1 , $V^{II}(\mathbf{r})$ - потенциал в области типа Ω_2 , определенный во всей элементарной ячейке и

$$H_{\Lambda, \Lambda', s}^{t, t'} = \delta_{\Lambda, \Lambda'} [l(l+1) \int_0^{R_{cs}} R_{sl}^t R_{sl'}^{t'} dr + \int_0^{R_{cs}} r^2 \frac{\partial R_{sl}^t}{\partial r} \frac{\partial R_{sl'}^{t'}}{\partial r} dr] + \int_{\Omega_1} R_{sl}^t Y_{\Lambda}^*(\hat{r}_s) V^I(\mathbf{r}_s) Y_{\Lambda'}(\hat{r}_s) R_{sl'}^{t'} dV,$$

$t, t' = 1, 2$; $F_{\tilde{g} - \tilde{g}'}^{\tilde{g}}(r_s, R_{cs}) = 4\pi R_{cs}^2 \frac{j_1(|\tilde{g} - \tilde{g}'| R_{cs})}{|\tilde{g} - \tilde{g}'|}$; $j_1(|\tilde{g} - \tilde{g}'| R_{cs})$ - функция Бесселя 1-го порядка.

Элементы матрицы перекрывания

$$\begin{aligned}
 O_{NN'}^{ij} = & \sum_s \sum_{\Lambda} e^{-ik(\tau_i - \tau_j)} \left[\alpha_{iN,s\Lambda}^* \alpha_{jN',s\Lambda'} S_{sl}^{1,1} + \beta_{iN,s\Lambda}^* \beta_{jN',s\Lambda'} S_{sl}^{2,2} + \left(\alpha_{iN,s\Lambda}^* \beta_{jN',s\Lambda'} + \beta_{iN,s\Lambda}^* \alpha_{jN',s\Lambda'} \right) S_{sl}^{1,2} \right] + \\
 & + \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{g}} \tilde{\Phi}_N^{i*} \Phi_{N'}^j(\mathbf{k} + \mathbf{g}) - \frac{1}{v^2} \sum_{\mathbf{g}, \mathbf{g}'} \tilde{\Phi}_N^{i*} \Phi_{N'}^j \sum_s e^{-i(\mathbf{g} - \mathbf{g}') \tau_s} F_{\mathbf{g} - \mathbf{g}'}(\mathbf{r}_s, R_{cs}), \quad (5)
 \end{aligned}$$

где $S_{sl}^{t,t'} = \int_0^{R_{cs}} r^2 R_{s\lambda}^t R_{s\lambda}^{t'} dr; \quad t, t' = 1, 2;$

Зонная структура меди (МЛПСО)

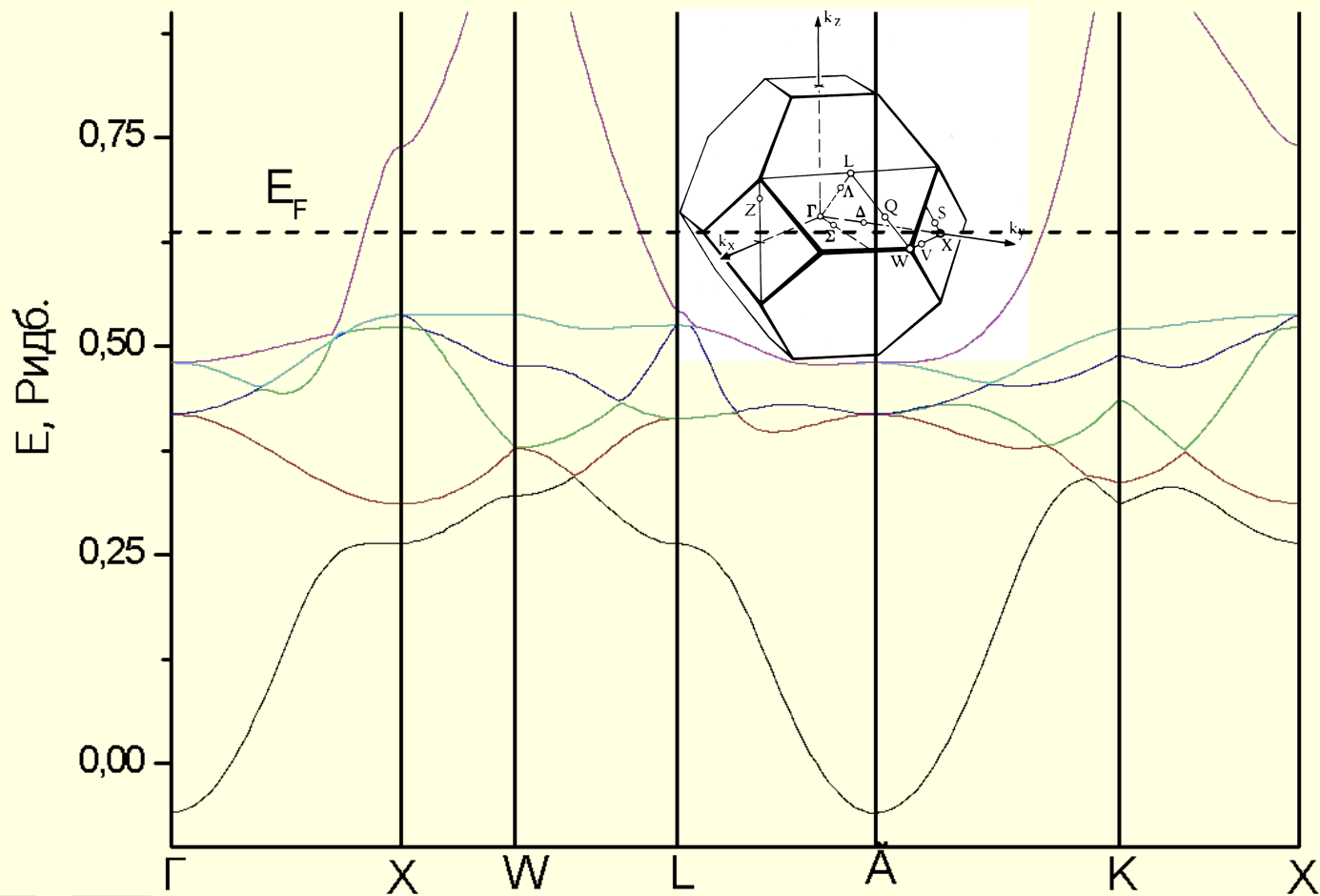


Таблица. Сравнение собственных значений энергий в меди

Состояние	Источник, потенциал $V(r)$, энергия $E(k)-E(\Gamma_1)$, Ридб.				
	Бардик [4], $V(r)$ Ходорова	Сегалл [5], $V(r)$ Ходорова	МЛПСО, $V(r)$ Ходорова	[6] $V(r)$ Хедина – Лундквиста	МЛПСО, $V(r)$ Барта – Хедина
Γ_1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Γ_{25}	0,403	0,399	0,400	0,466	0,474
Γ_{12}	0,461	0,459	0,460	0,521	0,535
X_1	0,267	0,262	0,266	0,325	0,320
X_3	0,304	0,298	0,301	0,369	0,367
X_2	0,503	0,502	0,502	0,561	0,578
X_5	0,516	0,517	0,517	0,575	0,592
X_4	0,808	0,819	0,806	0,810	0,798



Плотности электронных состояний меди и диборида титана

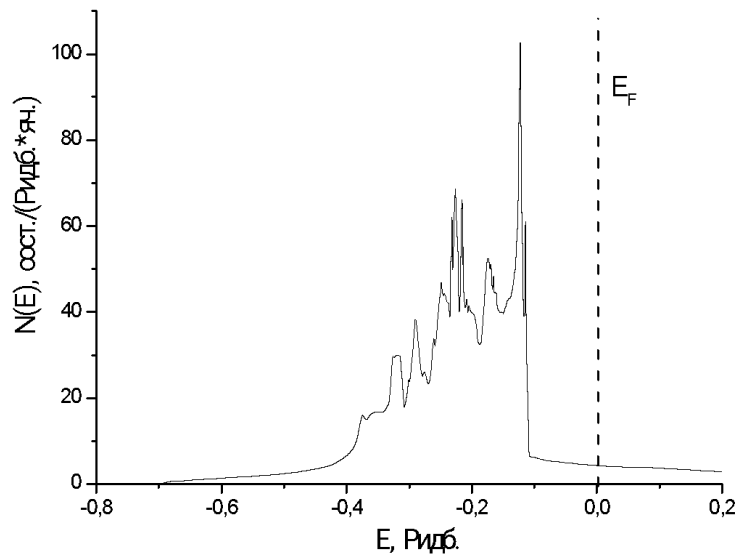


Рис.1 Плотность электронных состояний меди

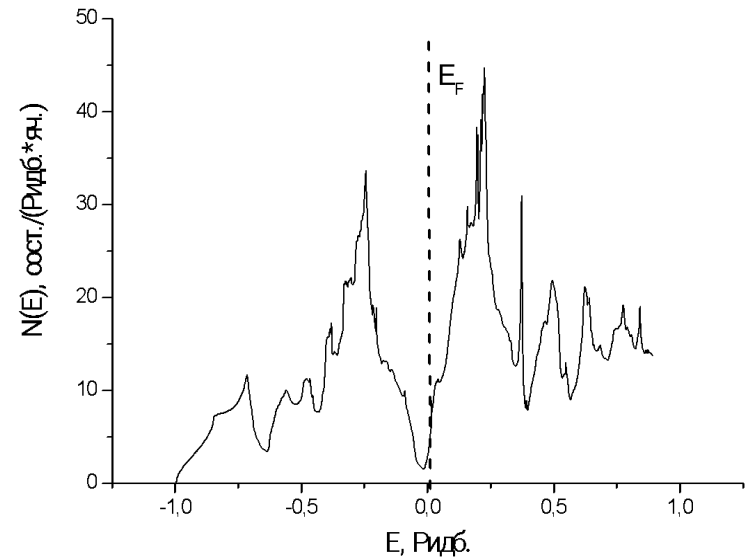


Рис.2 Плотность электронных состояний диборида титана