

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

Раткевич Сергей Владимирович

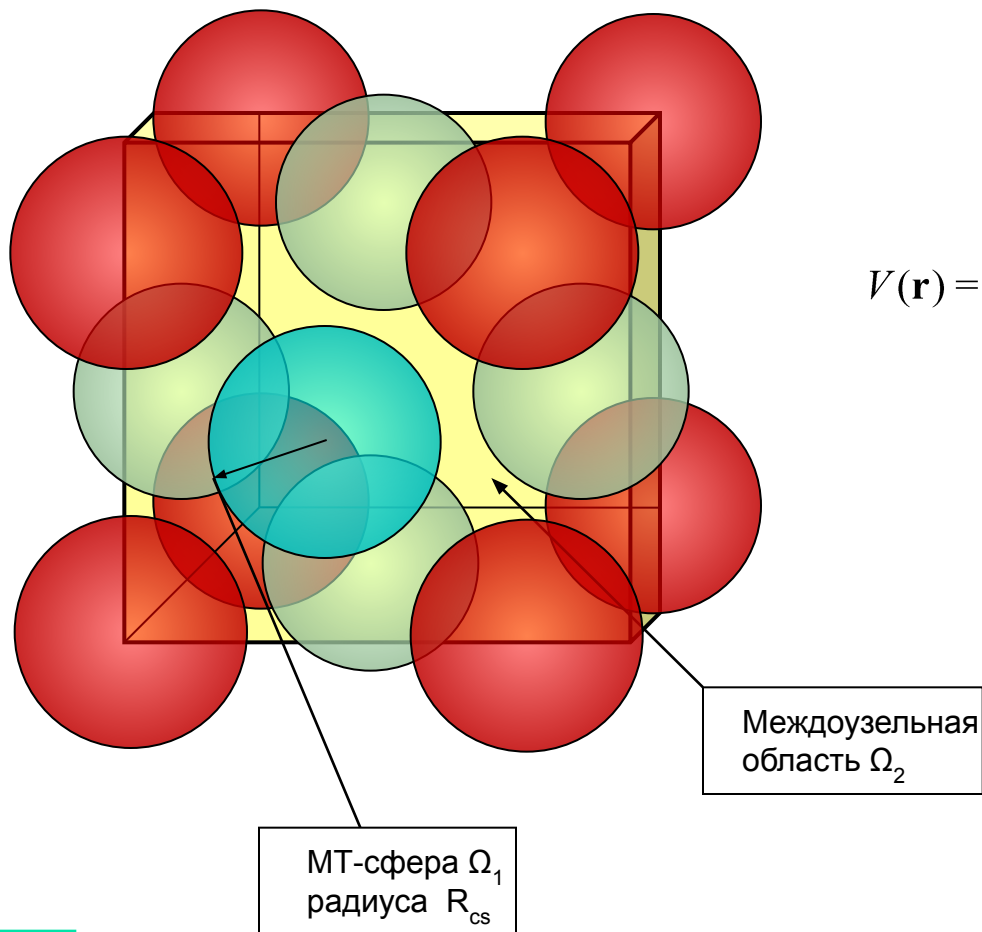
(Белорусский государственный университет)

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 сшивки $\alpha_{iN,s\Lambda}$ 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

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

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

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

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

Элементы матрицы перекрывания

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

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)

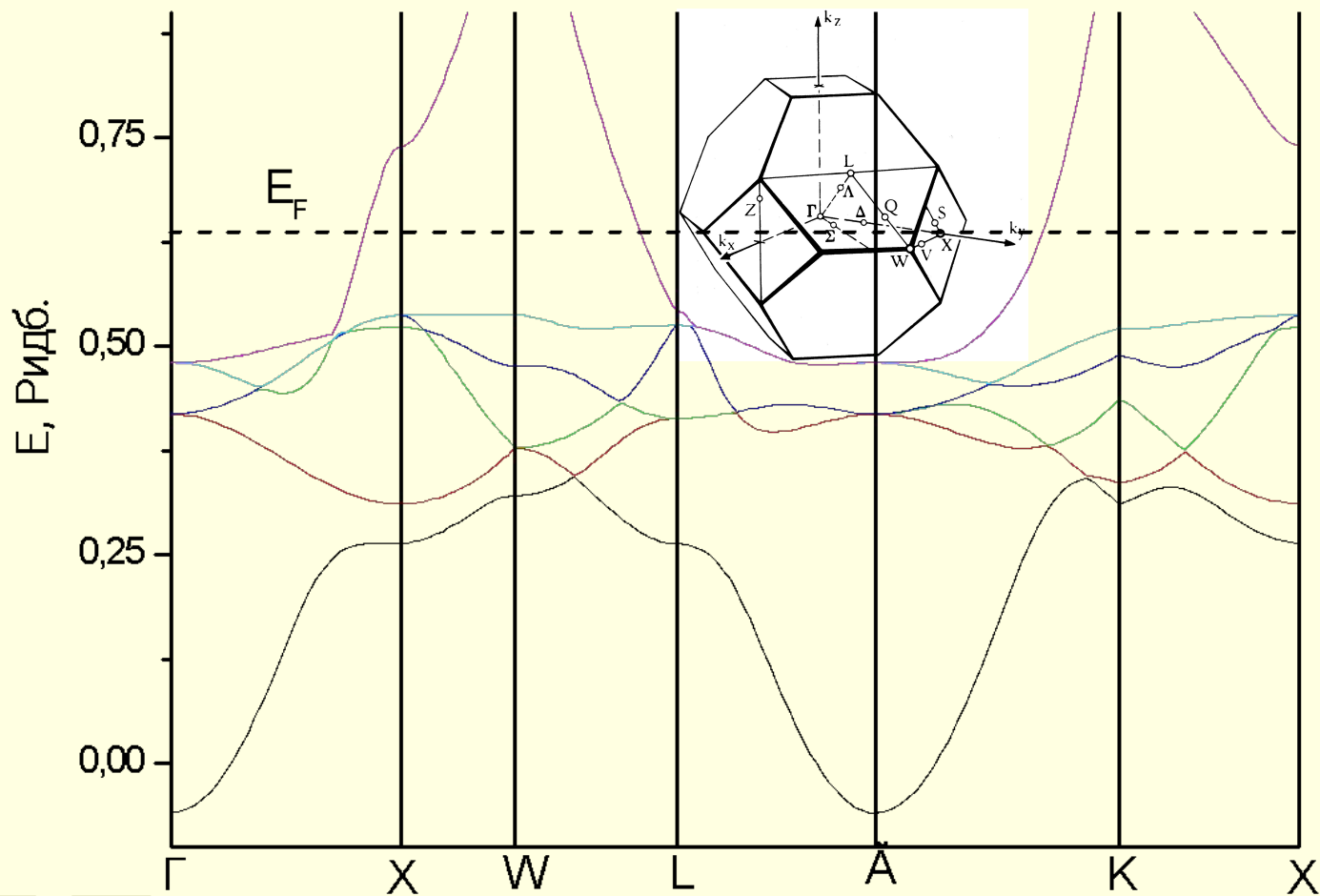


Таблица. Сравнение собственных значений энергий в меди

| 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

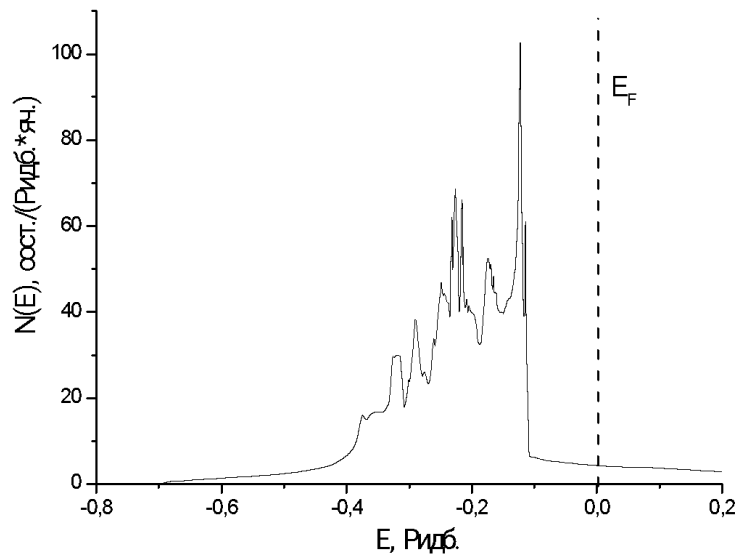


Рис.1 Плотность электронных состояний меди

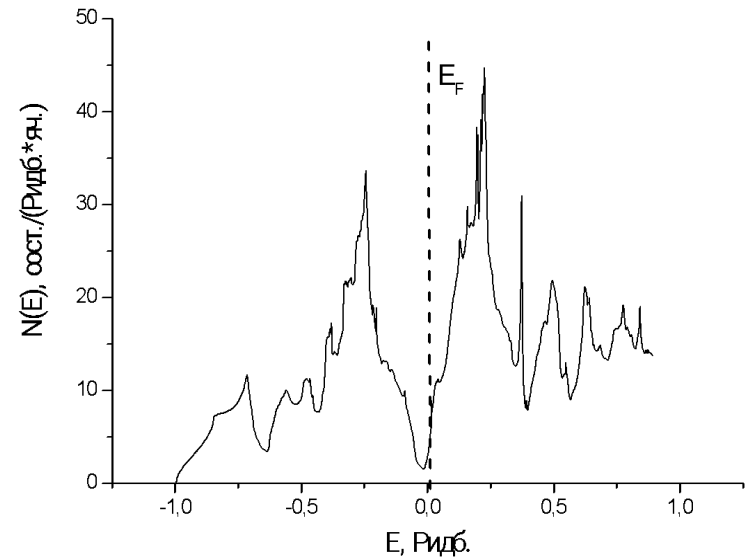


Рис.2 Плотность электронных состояний диборида титана