

Н. И. КУЛИКОВ

ОБМЕННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ХАРТРИ — ФОКА ДЛЯ НЕОДНОРОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА

(Представлено академиком И. М. Лифшицем 8 VII 1975)

Одной из хорошо известных трудностей расчета энергетического электронного спектра твердых тел является расчет обменного взаимодействия электронов. В приближении Хартри — Фока одноэлектронный обменный потенциал, действующий на электрон с волновой функцией, может быть записан в виде ⁽¹⁾:

$$v_{\text{обм}} = \sum_j \frac{1}{|\psi_i(\mathbf{r}_1)|^2} \int \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_1) d\tau_2, \quad (1)$$

где i и j — индексы некоторых состояний электрона. Из (1) следует, что данный обменный потенциал нелокален в том смысле, что он сам зависит от электронного состояния, на которое он действует. Слэтер ⁽²⁾ предложил провести осреднение потенциала (1) по всем электронным состояниям, учитывая при этом вес каждого из них, для получения локального обменного потенциала следующей процедурой:

$$v_{\text{обм}}^s(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\sum_i \rho_i(\mathbf{r}_1)} \sum_i v_{\text{обм}} \rho_i(\mathbf{r}_1). \quad (2)$$

Таким образом, из (1) и (2) получаем:

$$v_{\text{обм}}^s(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)} \sum_{i,j} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_2) \psi_i(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\tau_2; \quad (3)$$

здесь $\rho(\mathbf{r}_1)$ — полная плотность электронов, а под индексами i и j понимаются совокупность двух квантовых чисел: номера полосы электронного спектра n и волнового вектора $\mathbf{k}$, т. е. $i \equiv (n, \mathbf{k})$.

Далее, приняв, что волновые функции электронов есть плоские волны (приближение свободных электронов), Слэтер получил, что $v_{\text{обм}}^s(\mathbf{r}) \sim (N/V)^{1/2}$. Отсюда видно, что слэтеровское приближение обменного потенциала есть приближение однородного электронного газа (N — число частиц в системе, V — объем системы). Для случая малой неоднородности, очевидно, можно сохранить ту же аналитическую зависимость, но вместо N/V использовать $\rho(r)$. Таким образом была получена знаменитая формула $v_{\text{обм}}^s(r) \sim (\rho(r))^{1/2}$, которую обычно называют слэтеровским обменным потенциалом.

Однако электронный газ в твердом теле является существенно неоднородным, особенно при малых $\mathbf{r}$. Тем не менее слэтеровское приближение широко используется в расчетах зонных структур, так как в среднем оно дает верную картину обменного взаимодействия электронов. Недавно авторы ⁽³⁻⁵⁾, введя в слэтеровское приближение коэффициент пропорциональности α , попытались определить значения этого коэффициента подгонкой к различным экспериментальным данным. Однако в зависимости от вида экспериментальной величины, на наилучшее согласие с которой

производилась подгонка, значения α оказались сильно отличающимися друг от друга. Тем не менее эти исследования показали, что слэтеровский обменный потенциал завышает обменное взаимодействие в среднем на 20%.

В настоящей работе предлагается новая аппроксимация обменного потенциала Хартри — Фока (1) локальным потенциалом (3), точная для случая неоднородного электронного газа при малых r , т. е. внутри МТ-сферы. Таким образом мы предполагаем, что кристаллический потенциал сферически симметричен внутри сферы, вписанной в ячейку Вигнера — Зейтца, и постоянен в междоузельной области. Такое приближение для кристаллического потенциала получило название МТ-приближения. По причинам, которые станут ясны ниже, наше выражение для электронного обмена внутри МТ-сферы наилучшим образом может быть использовано при расчете электронного спектра методом Корринги — Кона — Ростока (ККР).

Сначала получим выражение для (3) через функции Ванье. Предположим для простоты, что мы рассматриваем кубически симметричный кристалл. Тогда все волновые функции в (3) могут быть выбраны действительными и все разложения можно проводить по действительным кубическим гармоникам. Это предположение не ограничивает общности нашего метода. Далее, запишем хорошо известное соотношение между блоховской волновой функцией $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ и функцией Ванье $a_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$:

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_j} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_j) a_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j); \quad (4)$$

здесь $\mathbf{R}_j$ — вектор трансляции решетки. Подставим (4) в (3) и получим

$$V_{\text{обм}}^s = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)} \sum_{nn'} \sum_{\mathbf{R}_j \mathbf{R}_j'} a_n(\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_j) a_{n'}(\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_j') \times \int \frac{a_n(\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_j') a_{n'}(\mathbf{r}_2-\mathbf{R}_j')}{|\mathbf{r}_{12}|} d\tau_2. \quad (5)$$

Здесь мы воспользовались соотношением

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_m-\mathbf{R}_n)} = \delta_{mn}. \quad (6)$$

Таким образом, получено выражение для обменного потенциала через функции Ванье. Наша дальнейшая задача — определить эти функции для каждой полосы электронного спектра. Для этого мы используем технику, недавно предложенную Д. Чэди и М. Козном⁽⁶⁾, которые показали, что для полностью заполненных зон в полупроводниках можно рассчитать плотность электронов ρ с точностью до 1%, используя при этом расчет волновых функций только в трех «представительных» точках зоны Бриллюэна г.ц.к.-структуры. Учитывая сообщение⁽⁷⁾, где указано, что подобные расчеты для многих других структур дают очень высокую точность, можно ожидать, что этот метод приложим к большинству твердых тел, а особенно к переходным металлам, имеющим узкие полосы электронного спектра, часть из которых полностью заполнена.

В работе⁽⁶⁾ выведена следующая система уравнений, определяющая веса α , с которыми нужно взять электронную плотность в избранной точке зоны Бриллюэна для получения полной плотности ρ :

$$\sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \sum_{|\mathbf{R}_j|}' \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_j) = 0. \quad (7)$$

Предположим, что система (7) решена для z координационных сфер

(обычно около 7). Тогда для этих z -сфер можно записать

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum'_{\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n} \alpha_{\mathbf{k}} \exp(ik(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n)) = 0;$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \exp(ik(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_m)) = 1,$$
(8)

т. е. для заданного числа сфер суммирование по избранным $\mathbf{k}$ с весами α есть аналог соотношения (6).

Предположим теперь, что формула для обменного потенциала (5) приближенно справедлива, если суммирование по R_j может быть оборвано на z -й координационной сфере, т. е. функция Ванье достаточно хорошо локализована вблизи своего атома и ее значения за пределами седьмой координационной сферы пренебрежимо малы. Успех метода Чэди и Коэна для ρ , фактически основанного на этом приближении, позволяет надеяться, что оно не слишком грубое.

Далее, допустим, что для обменного потенциала верна формула

$$v_{\text{обм}}^s(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)} \sum_{nn'} \sum_{kk'} \alpha_k \alpha_{k'} \psi_{nk}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{n'k'}(\mathbf{r}_1) \int \frac{\psi_{nk}(\mathbf{r}_2) \psi_{n'k'}^*(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_{12}|} d\tau_2,$$
(9)

где суммы по $\mathbf{k}$ есть суммы по «представительным» точкам с весами α_k . Подставив (4) в (9) и учтя (8), мы получим (5) в предположении, что суммы по $\mathbf{R}_j$ обрываются на z -й сфере. Таким образом, доказана (9).

Теперь необходимо привести (9) к виду, удобному для вычислений. Предположим, что ψ_{nk} разложена в ряд по решениям радиального уравнения Шредингера $R_l(r)$ и кубическим гармоникам $\mathcal{Y}_{lm}(r)$. Введем обозначение:

$$P_{lm'l'm'}^{hk'nn'}(r) = a_{lm}^{kn} a_{l'm'}^{k'n'} R_l(r, E_k^n) R_{l'}(r, E_{k'}^{n'}),$$

где a_{lm}^{kn} — проекция ψ_{nk} на базис $R_l(r, E_k^n) \mathcal{Y}_{lm}(\hat{r})$. Тогда (9) можно переписать в виде

$$v_{\text{обм}}^s(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\rho(\mathbf{r}_1)} \sum_{nn'kk'} \alpha_k \alpha_{k'} \sum_{lm, l'm', \lambda\mu, \lambda'\mu', LM} P_{lm'l'm'}^{hk'nn'}(r_1) \mathcal{Y}_{lm}(\hat{r}_1) \mathcal{Y}_{l'm'}(\hat{r}_1) \mathcal{Y}_{LM}(\hat{r}_1) \times$$

$$\times \frac{4\pi}{2L+1} \int_0^{r_s} \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} P_{\lambda\mu\lambda'\mu'}^{hk'nn'}(r_2) r_2^2 dr_2 \int \mathcal{Y}_{\lambda\mu}(\hat{r}_2) \mathcal{Y}_{\lambda'\mu'}(\hat{r}_2) \mathcal{Y}_{LM}(\hat{r}_2) d\Omega_2. \quad (10)$$

При этом мы воспользовались разложением $1/|\mathbf{r}_{12}|$ в ряд по кубическим гармоникам

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_{12}|} = \frac{1}{r_{>}} \sum_{LM} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^L \frac{4\pi}{2L+1} \mathcal{Y}_{LM}(\hat{r}) \mathcal{Y}_{LM}(\hat{r}_2),$$

где $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ и $r_{<} = \min(r_1, r_2)$.

Если (10) осреднить по углам $\hat{r}$, тогда окончательно получим

$$v_{\text{обм}}^s(r_1) = \frac{1}{\rho(r_1)} \sum_{nn'kk'} \alpha_k \alpha_{k'} \sum_{lm, l'm', \lambda\mu, \lambda'\mu', LM} \frac{4\pi}{2L+1} C_{lm'l'm'}^{LM} C_{\lambda\mu\lambda'\mu'}^{LM} \times$$

$$\times P_{lm'l'm'}^{hk'nn'}(r_1) r_1^2 \int_0^{r_s} \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} P_{\lambda\mu\lambda'\mu'}^{hk'nn'}(r_2) r_2^2 dr_2. \quad (11)$$

Здесь

$$C_{lm,l'm'}^{LM} = \int \mathcal{Y}_{lm}(r) \mathcal{Y}_{l'm'}(r) \mathcal{Y}_{LM}(r) d\Omega$$

суть коэффициенты, пропорциональные коэффициентам векторного сложения моментов ⁽⁸⁾.

Формула (11) дает нам выражение для обменного потенциала неоднородного электронного газа внутри МТ-сферы, т. е. в сферически симметричном приближении. Хотелось бы подчеркнуть, что в рамках описанных выше приближений, т. е. локальность и пренебрежение электрон-электронным взаимодействием за пределами седьмой координационной сферы, формулы (10) и (11) являются точными формулами. Конечно, большое число обменных интегралов, входящих в суммы этих формул, приводит к более длительным вычислениям, чем простое приближение Слэтера. Однако, суммы по k и k' ограничены 3—6 членами и, благодаря правилам запрета, существующим для коэффициентов векторного сложения моментов, число членов в суммах по $lm, l'm', \mu, \lambda'\mu', LM$ в (11) резко снижается. Так, например, коэффициенты $C_{lm,l'm'}^{LM}$ будут отличны от нуля только тогда, когда

$$l+L+l'=2n, \quad n=1, 2, 3, \dots; \\ |l-l'| \leq L \leq l+l'. \quad (12)$$

Это сразу ограничивает суммирование по L членом с $L=4$, так как при расчете методом ККР суммы по l и l' ограничены значением $l=2$. Кроме того, значительная часть коэффициентов $C_{lm,l'm'}^{LM}$, удовлетворяющих (12), также будет равной нулю из-за условий, накладываемых на магнитные квантовые числа m, m' и M .

По нашим оценкам оказывается необходимым рассчитывать в (11) только 150—200 интегралов с различными комбинациями l, l' и L . Тем не менее такой расчет требует использования достаточно мощной ЭВМ со скоростью не менее нескольких сотен операций в секунду. Однако можно выразить надежду, что эти затраты окупятся результатами самосогласованного расчета кристаллического потенциала и электронных структур твердых тел.

В заключение автор выражает свою глубокую признательность Г. М. Гандельману и Ю. М. Кузьмину за плодотворное обсуждение этой работы.

Московский институт стали
и сплавов

Поступило
1 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Бере, Квантовая механика, М., «Мир», 1965. ² J. C. Slater, Phys. Rev., v. 81, 385 (1951). ³ E. A. Kmetko, Phys. Rev. A, v. 1, 37 (1970). ⁴ J. H. Wood, Intern. J. Quant. Chem., v. 4, 747 (1970). ⁵ P. Karsh, P. Rennert, Phys. Stat. Solidi (b), v. 62, 193 (1974). ⁶ D. J. Chadi, M. L. Cohen, Phys. Rev. B, v. 7, 692 (1973). ⁷ D. J. Newman, Phys. Lett., v. 47A, 425 (1974). ⁸ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Нерелятивистская теория, М., Физматгиз, 1963.