

УДК 539.184

©1994

НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ЛИНЕЙНОЙ КОМБИНАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ ДЛЯ КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ *d*-ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.Д.Котерлин, О.И.Бабич, Р.Р.Кутянский

Предложен новый вариант схемы линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) для расчетов электронной структуры кристаллов, основанный на учете экранирования в реальном пространстве потенциалов псевдоатомов наиболее делокализованными *s*-состояниями. Показано, что при некоторых упрощениях приближения локального экранирования можно аналитически выразить связь экранированного потенциала с исходным. Это позволяет произвести учет экранирования без принципиальных изменений расчетной схемы ЛКАО в базисной системе слэтеровских функций. Для проверки пригодности развитого метода проведен расчет зонной структуры LaNi_5 . Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом и результатами самосогласованного расчета методом присоединенных плоских волн.

В расчетах зонной структуры кристаллов метод линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) нашел широкое применение в качестве интерполяционной схемы. Однако в последнее время появились эффективные варианты ЛКАО для расчета энергетического спектра [1-3], которые в отношении точности не уступают современным вариационным методам и более доступны в реализации. Основным преимуществом метода ЛКАО является возможность выполнить быстрые расчеты энергетического спектра сложных кристаллов и представить кристаллические состояния через атомные. Особенно это актуально в случае изучения ряда соединений-аналогов на основе *d*- или *f*-переходных элементов, когда важен сравнительный анализ энергетического спектра [4,5].

Принципиальным недостатком приближений ЛКАО является некоторая неопределенность в выборе поведения атомоподобных потенциалов $V(r)$ на больших расстояниях при построении кристаллического потенциала [1,5]. Значительного улучшения расчета можно достичь путем подавления асимптотического поведения $V(r) \sim r^{-1}$ для свободного атома (иона) за пределами ячейки Вигнера-Зейтца, используя затухание потенциала в виде

$$\tilde{V}(r) = V(r) - (r/R_0)^n \quad [1]$$

ИЛИ

$$\tilde{V}(r) = r^n \exp(-Cr), \quad r > R_0 \quad [6],$$

R_0 — радиус Вигнера-Зейтца или атомный радиус. Однако выбор характера затухания $\tilde{V}(r)$ сказывается на результатах расчета и его проведение требует сложного самосогласования.

В данном сообщении предложена модификация метода ЛКАО, которая заключается в учете диэлектрического экранирования потенциалов $V(r)$ зонными состояниями, сформированными из наиболее диффузных атомных состояний s -типа. Полученное в результате экранирования затухание потенциала является более естественным, чем в [1,6], и уже на первом этапе вычислений исходный экранированный потенциал $V(r)_{sc}$ может оказаться в достаточной степени самосогласованным.

В приближении линейного отклика затухание $V(r)$ в однородном электронном газе с плотностью n_s можно определить, используя уравнение для диэлектрической проницаемости по Хартри [7]

$$\varepsilon(q)_H = 1 + \lambda_{TF}^2 q^{-2} p(q) \chi_L(q/2k_F), \quad (1)$$

где $\lambda_{TF} = 2m^{1/2} \hbar^{-1} e n_s^{-1/6}$ — обратная длина экранирования по Томасу-Ферми; $\chi(q/2k_F)$ — функция Линдхарда; $k_F = (3\pi^3 n_s)^{1/3}$ — волновой вектор Ферми; $p(q)$ — обменно-корреляционная поправка.

Для практических расчетов целесообразно рассмотреть возможность представления $V(r)_{sc}$ в виде разложения по слэтеровским функциям

$$V(r)_{sc} = \sum_i v_i r^{n_i} \exp(-\alpha_i r), \quad (2)$$

которое часто используется в схеме ЛКАО [1,5,6]. С этой целью исходный потенциал $V(r)$ вычисляли по известным хартри-фоковским атомным функциям (АФ) [8,9] с учетом обменно-корреляционного потенциала по Слэтеру [10] и представляли в виде (2). Вычисления показали, что для элементов с порядковым номером $Z < 60$ в (2) можно ограничиться тремя членами с фиксированными некоторыми параметрами: $n_1 = n_3 = -1$, $n_2 = 0$ и $\alpha_3 = 0$. Для такого аналитического представления легко найти форм-фактор $V(q)$

$$V(q) = \frac{4\pi}{\Omega_0} \left(\frac{v_1}{\alpha_1^2 + q^2} + \frac{2v_2\alpha_2}{(\alpha_2^2 + q^2)^2} + \frac{v_3}{q^2} \right) \quad (3)$$

и, следовательно, экранированный потенциал в r -пространстве

$$V_{sc}(r) = \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int_0^\infty V(q) \frac{\exp[i(\mathbf{q}\mathbf{r})]}{\varepsilon(q)} dq, \quad (4)$$

где Ω_0 — объем элементарной ячейки.

При вычислении (4) удобно в $\varepsilon(q)$ использовать аппроксимацию $\chi_L(x) \simeq (1 + x^4)^{-1}$, которая хорошо отражает общее поведение функции Линдхарда, но не содержит логарифмической сингулярности при $q = 2k_F$. Для дальнейших упрощений заменим поправку $p(q)$ некоторым

эффективным средним $\overline{p(q)} = p_0 = \text{const}$. С учетом таких упрощений после подстановки (1) и (3) в (4) и интегрирования с использованием теории вычетов $V_{sc}(r)$ можно представить в виде

$$V_{sc1}(r) = \sum_i \tilde{v}_i r^{n_i} \exp(-\alpha_i r) + \sum_j N_j [\cos(\omega_j r + \varphi_j)] \exp(-\beta_j r), \quad (5)$$

который отличается от (2) появлением осциллирующих множителей $N_j [\cos(\omega_j r + \varphi_j)]$. Коэффициент \tilde{v}_i , ω_j , φ_j и β_j определяются через v_i , α_i , k_F и $\lambda_{ef} = \lambda_{TF} p_0^{1/2}$ (ввиду громоздкости выражений их явный вид опускаем). Как видно, в отличие от обычных фриделевских осцилляций экранированного кулоновского потенциала на далеких расстояниях ($\sim \cos(2k_F r)/(2k_F r)^3$ при $q \ll 2k_F$ [8]) в данном случае наблюдаются квазифриделевские осцилляции, модулированные экспонентой. В граничном приближении Томаса-Ферми [8] ($q \rightarrow 0$, $\chi_L(q/2k_F) \rightarrow 1$ выражение (5) принимает более простой вид

$$V_{sc2}(r) = v'_1(r) r^{-1} \exp(-\alpha_1 r) + v'_2(r) \exp(-\alpha_2 r) + v'_3(r) r^{-1}, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} v'_1(r) &= b_1 [1 - \exp(\alpha_1 - \lambda_{ef}) r] v_1, \\ v'_2(r) &= \{2b_2^2 (\lambda_{ef}/\alpha_2)^2 (\alpha_2 r)^{-1} [1 - \exp(\alpha_2 - \lambda_{ef}) r - b_2]\} v_2, \\ v'_3(r) &= v_3 \exp(-\lambda_{ef} r), \\ b_i &= \alpha_i^2 / (\alpha_i^2 - \lambda_{ef}^2), \quad i = 1, 2. \end{aligned}$$

Несмотря на отсутствие в (6) осциллирующего члена, при практических расчетах значения $V_{sc1}(r)$ и $V_{sc2}(r)$ в области $r > R_0$ почти совпадают. Это связано с быстрым затуханием осцилляций в (5) вследствие множителя $\exp(-\beta_j r)$. Потенциалы (5) и (6) легко представляются в виде (2) с $i_{\max} = 4 \div 6$.

Рассмотрим применимость такой схемы вычислений потенциала $V_{sc}(r)$ на примере соединения LaNi_5 (структура типа CaCu_5), валентная часть энергетического спектра которого формируется главным образом из атомных состояний s - и d -типа [11]. В расчете использовались эффективные конфигурации атомов $\text{La}(5d^{1+x}6s^{2-x})$ и $\text{Ni}(3d^{8+x}4s^{2-x})$ с $x = 1.0$ и 1.5 . Экранирование потенциалов ионов $\text{La}(5d^{1+x}6s^0)$ и $\text{Ni}(3d^{8+x}4s^0)$ рассматривалось в однородном электронном газе плотности $n_s = [(2-x)6s + 5(2-x)4s]/\Omega_0$, сформированной из $6s$ - и $4s$ -электронов.

На рис. 1 приведены исходный и экранированные нормированные потенциалы $U(r) = rV(r)/2Z$ иона Ni в LaNi_5 для конфигурации с $x = 1.5$, найденные по уравнениям (5) и (6). Как видно, $U_{sc1,2}(r)$ быстро затухают в области $r > R_0$ (R_0 — эффективный радиус Ni). Выбор приближения для $\varepsilon(q)$ сказывается на $U_{sc}(r)$ в основном в области $r < R_0$.

Оценка матричных элементов секулярного уравнения в задаче ЛКАО проводилась на наборе $4s$ - и $3d$ -АФ для Ni , $5d$ - и $6s$ -АФ для

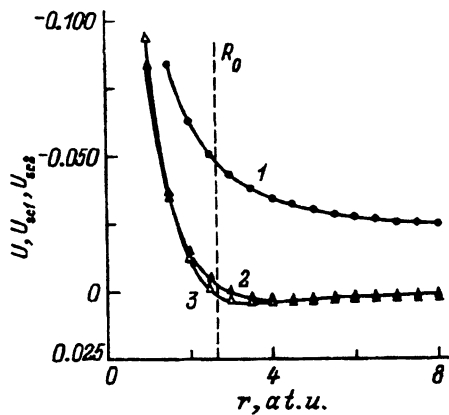


Рис. 1. Потенциало свободного иона $Ni(3d^{9.5}4s^0)$ U (кривая 1) и экранированного в $LaNi_5$ согласованно уравнениям (5) U_{scf} (кривая 2) и (6) U_{scf}^0 (кривая 3).

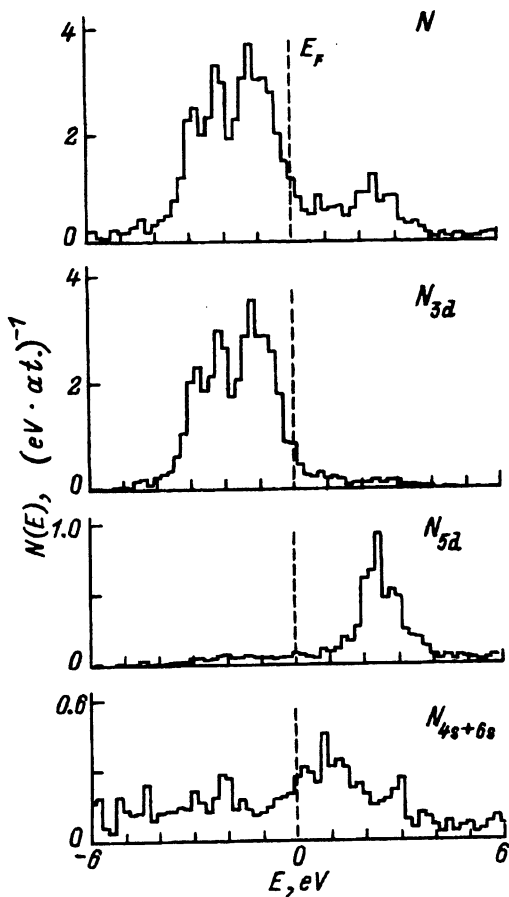


Рис. 2. Полная $N(E)$ и парциальные (N_{3d} , N_{5d} и N_{4s+6s}) плотности состояний $LaNi_5$.

La аналогично [6] с введением дополнительно ортогонализационных поправок на основные состояния по методике [1]. Радиальные части ns -АФ получались в виде одноэкспоненциальных функций Слэтера из решения уравнения Шредингера для псевдоатома с потенциалом $V_{sc1}(r)$. При этом в исходный базис включались только связывающие ns -состояния с локализацией в области $r < R_0$. Решение секулярного уравнения проводилось в 75 равномерно распределенных точках $1/24$ части зоны Бриллюэна.

На рис. 2 приведены гистограммы полной и парциальных плотностей состояний, построенные с шагом 0.2 eV для конфигурации с $x = 1.5$. Основные характеристики полученного энергетического спектра: ширина $3d$ -полосы (~ 4 eV), расстояние между центрами тяжести $3d$ - и $5d$ -полос (~ 4.5 eV), плотность состояний на уровне Ферми (~ 1.2 (eV·at) $^{-1}$) и эффективный перенос заряда ~ 1.5 электрона с La на Ni хорошо совпадают с данными самосогласованного расчета методом присоединенных плоских волн [11] и рентгеноспектральными измерениями [12]. Для конфигурации с $x = 1.0$ основные параметры остаются без изменений, за исключением ширины $3d$ -полосы, которая составляет ~ 3.5 eV. Это указывает на некоторую устойчивость расчета по отношению к выбору исходных конфигураций. Из приведенных данных следует, что с учетом экранирования в методе ЛКАО можно получить почти самосогласованный результат расчета энергетического спектра уже на первом этапе вычислений. Предлагаемый способ учета экранирования прост в использовании и не требует принципиальных изменений общей расчетной схемы ЛКАО.

Список литературы

- [1] Достижения электронной теории металлов. Т. 1. / Под ред. П.Пише и Г.Леманна. М.: Мир, 1984. 284 с.
- [2] Li Y.P., Gu Z.-Q., Ching W.Y. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 12. P. 8377-8380.
- [3] Erwin S.C., Pederson M.R., Pickett W.E. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. N 15. P. 10437-10446.
- [4] Котерлин М.Д., Немошкаленко В.В., Нагорный В.Я., Луцив Р.В., Николайчук П.К. // ДАН УССР. А. 1981. № 5. С. 71-74.
- [5] Котерлин М.Д., Луцив Р.В. // Препринт ИТФ. Киев, 1981. № 30. 33 с.
- [6] Котерлин М.Д., Бабич О.И., Морохивский Б.С., Николаев Л.И., Ющенко А.В. // Препринт ИМФ. Киев, 1987. № 15. 28 с.
- [7] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М.: Мир, 1973. 557 с.
- [8] Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. N 3/4. P. 177-478.
- [9] McLean A.D., McLean R.S. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1981. V. 26. M 3/4. P. 197-381.
- [10] Herman F., Skilman S. Atomic structure calculation. N.J., 1963. 421 p.
- [11] Malik S.K., Arlinghaus F.J., Wallace W.E. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 10. P. 6488-6491.
- [12] Allen J.W., Oh S.J., Gunnarson O., Schönhammer K., Maple M.B., Torikachvili M.S., Lindau I. // Adv. Phys. 1986. V. 35. N 3. P. 275-316.

Львовский государственный университет им. И.Франко

Поступило в Редакцию
4 ноября 1993 г.