

©1995 г.

СИММЕТРИЧНАЯ ОРТОГОНАЛИЗАЦИЯ ОСТОВНЫХ БЛОХОВСКИХ ФУНКЦИЙ В АЛМАЗЕ

С.В. Сиротюк, Ю.Е. Кинаш

Государственный университет «Львовская политехника»,
290013, Львов, Украина
(Получена 11 мая 1994 г. Принята к печати 8 июня 1994 г.)

Ортогональные в элементарной ячейке алмаза блоховские функции остовных электронов получены при помощи ортогонализующей матрицы, которая рассчитана методом итерации. Взаимно ортогональные суммы Блоха составляют фундамент для построения базисов ортогонализированных плоских волн и полностью ортогонализированных плоских волн (COPW). Сделаны выводы о том, что в COPW-псевдопотенциалах важно применять ортогонализированные остовные функции, а ортогонализующая матрица для алмаза может быть рассчитана методом Боголюбова.

При построении одночастичных базисов функций ортогонализированных плоских волн (OPW) [1] и полностью ортогонализированных плоских волн (COPW) [2] возникает задача ортогонализации блоховских сумм, составленных из волновых функций остовов. Если блоховские функции остовных электронов взаимно ортогональны, то они ортогональны к построенным на них OPW [1]. Обычно считается, что интегралы перекрытия пренебрежимо малы [1], т.е. остовные функции взаимно ортогональны. В работе [3] для кристаллических Fe, Co, Ni ортогонализация была выполнена только для 3d-функций с целью построения базиса COPW. Более глубокие состояния считались взаимно ортогональными. Какая ошибка будет привнесена этим приближением в псевдопотенциал или в рассчитанный электронный энергетический спектр? Как это приближение повлияет на скорость сходимости расчетов? Ответы на эти вопросы могут быть получены только путем прямых машинных вычислений.

В данной работе выполнена симметричная ортогонализация [4] блоховских сумм остовных 1s-функций в кристаллическом алмазе с целью дальнейшего применения их для построения одночастичного базиса COPW [5]. Блоховские суммы для решетки с базисом имеют вид

$$\varphi_{1s\tau_i}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_I e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_I} \chi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I - \tau_i), \quad (1)$$

где $1s = \{n l m\} = \{1 0 0\}$ — набор квантовых чисел для $1s$ -состояния, \mathbf{k} — квазиволновой вектор в первой зоне Бриллюэна, τ_i — координаты атомов в элементарной ячейке, N — число элементарных ячеек, \mathbf{R}_I — вектор трансляции в кристалле, χ — атомная волновая функция, которую выбираем как линейную комбинацию декартовых гауссиан [6]:

$$\chi_{lmn}(\mathbf{r} - \mathbf{A}) = (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n \times \\ \times \left[c_1 \sum_{i=1}^7 d_{1s}(i) N(l, m, n, \alpha_1) + c_2 \sum_{i=1}^3 d_{2s}(i) N(l, m, n, \alpha_2) \right], \quad (2)$$

$$\alpha_1 = e_1(i) \exp[-e_1(i)(\mathbf{r} - \mathbf{A})^2], \quad \alpha_2 = e_2(i) \exp[-e_2(i)(\mathbf{r} - \mathbf{A})^2].$$

Здесь \mathbf{A} — координата атома в решетке; $l + m + n = 0$ для s -состояний; c, d, e — табличные параметры; нормирующий множитель

$$N(l, n, m, \alpha) = (2/\pi)^{3/4} [(2l - 1)!!(2m - 1)!!(2n - 1)!!]^{-1/2} \alpha^{(l+m+n+3/2)/2}. \quad (3)$$

Матрица перекрытия на блоховских функциях

$$S_{1s\tau_i, 1s\tau_j}(\mathbf{k}) = \sum_I e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_I} \int \chi_{1s}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \tau_i) \chi_{1s}(\mathbf{r} - \tau_j) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

где $\tau_1 = a(0, 0, 0)$, $\tau_2 = a(1/4, 1/4, 1/4)$ — координаты атомов в ячейке, $a = 0.35661$ нм — параметр решетки алмаза. Матрица S имеет размерность 2×2 . Суммирование по \mathbf{R}_I выполнялось с точностью 10^{-7} , что соответствовало включению 6 координационных сфер. Матрицы S были рассчитаны для значений квазиволнового вектора $2\pi/a(0, 0, 0)$, $2\pi/a(1, 0, 0)$ и $2\pi/a(1/2, 1/2, 1/2)$, что соответствует точкам Γ , X и L зоны Бриллюэна. Интегрирование в (4) выполнялось аналитически [6]. Матрица S (4) на главной диагонали имеет единицы и является симметричной, т.е. полностью определяется элементом $S_{1s\tau_1, 1s\tau_2}(\mathbf{k}) \equiv S_{12}(\mathbf{k})$. Далее рассчитываем матрицу $S^{-1/2}(\mathbf{k})$ [4], которая, действуя на вектор блоховских сумм $\varphi_{1s\tau_1}$, $\varphi_{1s\tau_2}$, дает ортогонализированные в элементарной ячейке функции $\Phi_{1s\tau_1}$, $\Phi_{1s\tau_2}$, имеющие вид

$$\Phi_{1s\tau_j}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\tau_i} S_{1s\tau_i, 1s\tau_j}^{-1/2}(\mathbf{k}) \varphi_{1s\tau_i}(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \quad (5)$$

Результаты расчета матричных элементов $S_{12}(\mathbf{k})$ и $S_{12}^{-1/2}(\mathbf{k})$ для различных значений квазиволнового вектора \mathbf{k} представлены в таблице. Из нее следует, что недиагональные элементы матрицы S малы. Это значит, что согласно формуле (5) в точке Γ

$$\Phi_{1s\tau_1} = \varphi_{1s\tau_1} - 5.7174 \cdot 10^{-4} \varphi_{1s\tau_2}, \\ \Phi_{1s\tau_2} = -5.7174 \cdot 10^{-4} \varphi_{1s\tau_1} + \varphi_{1s\tau_2}. \quad (6)$$

В OPW-псевдопотенциале [1]

$$W = V + \sum_{\Phi} (E - E_{\Phi}) |\Phi\rangle \langle \Phi|, \quad (7)$$

Результаты расчета матричных элементов $S_{12}(\mathbf{k})$ и $S_{12}^{-1/2}(\mathbf{k})$ для разных значений квазиволнового вектора \mathbf{k}

\mathbf{k}	$S_{12}(\mathbf{k})$	$S_{12}^{-1/2}(\mathbf{k})$
(0,0,0)	$1.1434 \cdot 10^{-3}$	$-5.7174 \cdot 10^{-4}$
(1,0,0)	$-2.0596 \cdot 10^{-8}$	$1.0298 \cdot 10^{-8}$
(1/2,1/2,1/2)	$-46943 \cdot 10^{-4}$	$2.4371 \cdot 10^{-4}$

где V — самосогласованный потенциал кристалла, E — искомый спектр энергии, E_{Φ} — уровень энергии в состоянии $|\Phi\rangle$ (6). Нелокальный ортогонализационный вклад в псевдопотенциал W (второе слагаемое в (7)) пропорционален квадрату Φ , поэтому меньшими слагаемыми в (6) можно пренебречь.

В COPW-формализме [6] матрица гамильтониана состоит из блоков (COPW-COPW), (COPW- Φ_{1st_i}) и (Φ_{1st_i} - Φ_{1st_j}). В третьем блоке меньшими слагаемыми в (6) пренебрегаем из-за пропорциональности его элементов квадратам Φ . Однако в первом и втором блоках имеются слагаемые, пропорциональные Φ , поэтому функции следует выбирать в виде (6).

И, наконец, отметим еще одно важное обстоятельство, связанное с малостью матричных элементов $S_{12}(\mathbf{k})$: недиагональные матричные элементы $S_{1st_i,1st_j}^{-1/2}$ можно находить по методу Боголюбова [7], т.е. по теории возмущений. Согласно этому методу $S_{1st_i,1st_j}^{-1/2} = -S_{1st_i,1st_j}/2$. Непосредственная проверка с использованием данных таблицы подтверждает, что в случае слабого перекрытия волновых функций соседних атомов можно избежать непосредственного расчета ортогонализующей матрицы $S^{-1/2}$ в каждой точке зоны Бриллюэна и вычислять ее по методу Боголюбова.

Список литературы

- [1] У. Харрисон. *Псевдопотенциалы в теории металлов* (М., 1968).
- [2] Б.А. Гурский, З.А. Гурский. Укр. физ. журн., **21**, 1603 (1976).
- [3] З.А. Гурский, С.В. Сиротюк. Препринт ИТФ-84-71Р (Киев, 1984) с. 21.
- [4] P.O. Löwdin. J. Chem. Phys., **18**, 365 (1950).
- [5] Н.Я. Гривнак, С.В. Сиротюк. Препринт ИФКС-93-6У (Львов, 1993) с. 11.
- [6] H. Taketa, S. Huzinaga, K. Ohata. J. Phys. Soc. Japan., **21**, (1966).
- [7] Н.Н. Боголюбов. Избранные труды (Киев, 1970) т. 2.

Редактор Т.А. Полянская

Symmetrical orthogonalization of the Bloch functions of core electrons through the unit cell of diamond

S.V. Sirotuk, Yu.E. Kinash

State University «Lvov Polytechnic», 290013, the Ukraine

The orthogonalized through the unit cell of diamond Bloch functions of core electrons are obtained with the help of an orthogonalizing matrix that is evaluated using the iterations method. The orthogonalized Bloch sums from the base for constructing the orthogonalized-plane-wave (OPW) and the completely orthogonalised-plane-wave (COPW) sets of the basis functions. We have reached the conclusion that for the COPW-pseudopotential calculations one must use the orthogonalized core functions. In this way, the orthogonalizing matrix in the case of the diamond can be evaluated by the Bogolyubov technique.
