

Реконструкция полноэлектронных орбиталей из одноэлектронных псевдоволновых функций и расчеты интенсивностей рентгеновских эмиссионных спектров Si в кристаллах Si, β -SiC, стишовита, β -кristобалита

© Л.С. Пономарев, И.И. Тупицын, А.С. Шулаков

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

E-mail: lev_pon@mail.ru, tup@tup.usr.pu.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2007 г.
В окончательной редакции 15 мая 2008 г.)

Выполнены расчеты интенсивностей рентгеновских эмиссионных спектров кремния в кристаллах Si, β -SiC, стишовита, β -кristобалита. Волновые функции начальных и конечных состояний рассчитаны в рамках метода функционала плотности с использованием „norm-conserving“ и „ultrasoft“ псевдопотенциалов. Проведена процедура реконструкции кристаллических полноэлектронных орбиталей из одноэлектронных псевдоволновых функций. Расчеты вероятностей рентгеновских эмиссионных переходов выполнены с восстановленными полноэлектронными орбиталями в двух различных калибровках: в форме длины и в форме скорости. Произведено сравнение полученных интенсивностей с экспериментальными спектрами и парциальными плотностями состояний.

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-03-32585-а).

PACS: 71.15.Dx, 71.15.Mb

1. Введение

Для изучения различных физических свойств молекул и кристаллов очень важны расчеты их электронной структуры. В таких расчетах широко используются методы, основанные на теории функционала плотности (ТФП). Для достижения хорошей точности при исследовании больших молекул или кристаллов необходимо использовать теорию псевдопотенциала. В современных расчетах кристаллов в рамках ТФП с базисом плоских волн наибольшее распространение получили два типа псевдопотенциалов: сохраняющие норму („norm-conserving“, NC) и „ультрамягкие“ („ultrasoft, US“).

Приближение псевдопотенциала позволяет с хорошей точностью описывать энергетический спектр молекул и кристаллов и некоторые другие их физические и химические свойства. Но для расчета интенсивностей рентгеновских спектров, определяемые поведением волновых функций вблизи ядра, использование одноэлектронных псевдоволновых функций становится неоправданным, поскольку псевдоорбитали сглажены в области атомных остовов и существенно отличаются от исходных, так называемых полноэлектронных (ПЭ, all-electron) орбиталей. Следовательно, для расчетов рентгеновских спектров необходимо проводить восстановление ПЭ-орбиталей из псевдоволновых функций.

В настоящей работе используется процедура реконструкции, основанная на преобразовании, предложенном в работах [1,2]. Восстановление ПЭ-орбиталей методом, описанным в работе [1], использовалось ранее в расчетах

параметров сверхтонкого взаимодействия [3,4], химических сдвигов спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [5] и вероятностей переходов в рентгеновских спектрах поглощения различных фаз H_2O [6]. Используемая нами процедура восстановления подробно описана в работе [7], в которой была апробирована на примере свободных атомов и ионов.

Необходимые для реконструкции атомные псевдо- и ПЭ-орбитали были получены путем решения уравнений Кона-Шема для атомов в „обратном“ пространстве (т.е. в импульсном представлении). Проведение полноэлектронных самосогласованных расчетов атомных волновых функций в базисе плоских волн (в обратном пространстве) является гораздо более трудоемкой задачей, чем в прямом (координатном) представлении, поскольку требует включения в базис в зависимости от атомного номера порядка 10^5 – 10^8 плоских волн. Именно использование псевдопотенциала, т.е. переход к псевдоорбиталям, позволяет на несколько порядков сократить размер базиса плоских волн. Отметим, что расчеты псевдо- и ПЭ-орбиталей в рамках единой вычислительной процедуры и в одном базисе позволяют более точно оценить погрешность метода восстановления. В атомных расчетах вычислительные затраты можно существенным образом сократить, если воспользоваться приближением центрального поля и перейти от разложения по плоским волнам к разложению Фурье–Бесселя для радиальных частей атомных функций.

Для расчета интенсивностей рентгеновских эмиссионных полос необходимо вычислить вероятности радиаци-

онных переходов электронов из валентных зон кристалла на вакансии во внутренних, остовных атомных уровнях. В качестве волновых функций остовных состояний с хорошей степенью точности можно использовать остовные волновые функции свободных атомов. Кристаллические псевдоорбитали были получены с использованием базиса плоских волн и пакета программ CASTEP [8]. После реконструкции ПЭ-кристаллических орбиталей были рассчитаны вероятности переходов в двух калибровках: в формах длины и скорости. Сравнение данных, полученных в разных калибровках, является хорошим тестом на качество кристаллических псевдодолговых функций и точность процедуры восстановления ПЭ-орбиталей.

Задача настоящей работы заключается в построении теоретических рентгеновских эмиссионных спектров кремния для ряда кристаллов: Si, β -SiC (кубическая модификация карбида кремния), стишовита (тетрагональная модификация SiO₂), β -кристобалита (кубическая модификация SiO₂) и в оценке качества восстановления полноэлектронных орбиталей из одноэлектронных псевдодолговых функций.

В настоящей работе используется атомная система единиц ($\hbar = e = m = 1$).

2. Интенсивность рентгеновского спектра

Спектральное распределение интенсивности излучения в рентгеновской эмиссионной полосе (форма спектра) в одноэлектронном приближении и в пренебрежении шириной внутреннего уровня определяется выражением

$$I_0(E) = E \frac{1}{N} \sum_{n,\mathbf{k}} W_{n \rightarrow c}(\mathbf{k}) \delta(E - E_n(\mathbf{k}) + E_c), \quad (1)$$

где $E = \hbar\omega$ — энергия излученного рентгеновского кванта, $E_n(\mathbf{k})$ — одноэлектронная энергия валентной зоны с номером n , E_c — энергия остовного уровня, N — число точек \mathbf{k} , $W_{n \rightarrow c}(\mathbf{k})$ — вероятность перехода в единицу времени электронов из валентной зоны на остовный уровень с энергией E_c .

Экспериментально полученные спектры имеют дополнительное уширение, обусловленное аппаратурной функцией прибора (например, спектральным окном) и естественной шириной внутренних уровней. Результирующий спектр $I(E)$ математически описывается сверткой интенсивности $I_0(E)$ с функцией искажения $F(E)$

$$I(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE' I_0(E') F(E - E'). \quad (2)$$

Здесь предполагается, что функция $F(E)$ нормирована на единицу. В качестве функции искажения $F(E)$ можно использовать, например, функцию распределения Гаусса

$$F(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{E^2}{2\sigma^2}\right). \quad (3)$$

Тогда выражение для $I(E)$ примет вид

$$I(E) = E \frac{1}{N} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{n,\mathbf{k}} W_{n \rightarrow c}(\mathbf{k}) \times \exp\left(-\frac{(E - E_n(\mathbf{k}) + E_c)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4)$$

Следует отметить, что если ширину σ функции искажения $F(E - E')$ устремить к 0, то $F(E - E') \rightarrow \delta(E - E')$, и формула (4) совпадает с формулой (1).

3. Процедура восстановления полноэлектронных орбиталей

В рамках ТФП рассмотрим уравнение Кона–Шема для кристалла или молекулы

$$(\hat{T} + V_{AE}(\mathbf{r}))\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad \text{где } \hat{T} = \frac{\mathbf{p}^2}{2}. \quad (5)$$

Здесь $\Phi(\mathbf{r})$ — одноэлектронная орбиталь Кона–Шема, а V_{AE} — одноэлектронный потенциал Кона–Шема.

Замена потенциала V_{AE} на псевдопотенциал V_{PP} позволяет исключить из рассмотрения остовные электроны и остовные состояния. Уравнение Кона–Шема в приближении псевдопотенциала имеет вид

$$(\hat{T} + V_{PP}(\mathbf{r}))\tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = E\tilde{\Psi}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где $\tilde{\Psi}$ — валентная одноэлектронная псевдоорбиталь, согласованная в области атомных остовных сфер Ω_A радиуса R_A . Псевдоорбитали совпадают с орбиталями Ψ вне областей Ω_A

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) \quad \text{при } \mathbf{r} \notin \Omega_A. \quad (7)$$

Здесь и в дальнейшем одноэлектронные орбитали Кона–Шема $\Psi(\mathbf{r})$ в отличие от псевдоорбиталей $\tilde{\Psi}(\mathbf{r})$ будем называть полноэлектронными (ПЭ, all-electron, AE).

Процедура восстановления ПЭ-орбиталей из псевдодолговых функций основана на введении оператора \hat{U} вида

$$\hat{U} = 1 + \sum_A (\hat{U}_A - 1). \quad (8)$$

Оператор \hat{U}_A , определенный для каждого атома A , обладает следующим свойством

$$\psi_i^A = \hat{U}_A \tilde{\psi}_i^A, \quad (9)$$

где ψ_i^A и $\tilde{\psi}_i^A$ представляют собой набор атомных (ссылочных) ПЭ- и псевдоорбиталей соответственно. По аналогии с преобразованиями, предложенными в работах [1,2,9], оператор \hat{U}_A выберем в виде [7]

$$\hat{U}_A = 1 + \sum_i |(\psi_i^A - \tilde{\psi}_i^A)\rangle \langle p^A|. \quad (10)$$

Здесь p_i^A — проекционные функции, локализованные в области Ω_A и образующие базис, дуальный к ψ_i^A

$$\langle p_i^A | \tilde{\psi}_j^A \rangle = \delta_{i,j}. \quad (11)$$

Очевидно, что оператор \hat{U}_A , определенный равенством (10), удовлетворяет соотношению (9). Отметим, что выбор проекционных функций p_i неоднозначен.

Действуя оператором \hat{U} , построенным по формуле (8), на псевдоволновую функцию, получим

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &= \tilde{\Psi}(\mathbf{r}) + \sum_A \sum_i (\psi_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) - \tilde{\psi}_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)) \\ &\times \langle p_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \tilde{\Psi}(\mathbf{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

Интегрирование в матричном элементе в правой части равенства (12) ведется по остальной сфере Ω_A , центрированной в точке \mathbf{R}_A , в которой расположен атом A .

В идеальном кристалле положение атома \mathbf{R}_A определяется вектором решетки Браве \mathbf{R} и вектором \mathbf{d}_A , указывающим на положение атома A в ячейке, т.е. $\mathbf{R}_A = \mathbf{R} + \mathbf{d}_A$. Волновой функции в кристалле припишем индексы n, \mathbf{k} , где n — номер зоны, а \mathbf{k} — волновой вектор из зоны Бриллюэна. Тогда уравнение (12) можно переписать в виде

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \Delta\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}, A} \sum_i [\psi_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_A) - \tilde{\psi}_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_A)] \\ &\times \langle p_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_A) | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rangle. \end{aligned} \quad (14)$$

Если воспользоваться теоремой Блоха для зонной волновой функции $\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}$, то последнее равенство примет вид

$$\begin{aligned} \Delta\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}, A} \sum_i \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) [\psi_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_A) \\ &- \tilde{\psi}_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_A)] \langle p_i^A(\mathbf{r} - \mathbf{d}_A) | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

4. Вероятности рентгеновских переходов

Вероятность $W_{i \rightarrow f}$ (в а.е.) электрического дипольного эмиссионного перехода из начального состояния i в конечное состояние f можно записать в виде [10]

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{4}{3} \left(\frac{\omega_{if}}{c} \right)^3 \frac{1}{g_i} S_{i \rightarrow f}, \quad (16)$$

где c — скорость света, $\omega_{if} = E_i - E_f$ — частота перехода, g_i — кратность вырождения начального уровня, $S_{i \rightarrow f}$ — сила линии, которая является квадратом приведенного матричного элемента оператора перехода \mathbf{Q}

$$S_{i \rightarrow f} = S_{f \rightarrow i} = |\langle f | \mathbf{Q} | i \rangle|^2 = \sum_{m_i, m_f, \mu} |\langle f | Q_\mu | i \rangle|^2. \quad (17)$$

Начальным состоянием для рентгеновского эмиссионного перехода является состояние атома с вакансией в остальной оболочке с волновой функцией $\Psi_{c\mathbf{k}}^A$ и квантовыми числами n_c, l_c, m_c . Для бесспиновой волновой функции кратность вырождения $g_i = 2l_c + 1$. В конечном состоянии имеется вакансия в валентной зоне с одноэлектронной волновой функцией $\Psi_{n\mathbf{k}}$. Сила линии такого одноэлектронного перехода определяется выражением

$$S_{n \rightarrow c}(\mathbf{k}) = \sum_{m_c, \mu} |Q_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k})|^2, \quad (18)$$

где $Q_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k})$ — амплитуда вероятности перехода

$$Q_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | Q_\mu | \Psi_{c\mathbf{k}}^A \rangle. \quad (19)$$

Оператор перехода может быть выбран либо в форме длины (l), либо в форме скорости (v)

$$Q_\mu^{(l)} = r_\mu, \quad Q_\mu^{(v)} = \frac{1}{\omega_{nc}(\mathbf{k})} \nabla_\mu, \quad (20)$$

где

$$\omega_{nc}(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}) - E_c(\mathbf{k}).$$

Разбив восстановленную полноэлектронную орбиталь $\Psi_{n\mathbf{k}}$ на две части (см. выражение (13)), амплитуду вероятности перехода можно представить в виде

$$\begin{aligned} Q_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k}) &= \langle \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | Q_\mu | \Psi_{c\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \tilde{Q}_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k}) + \Delta Q_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k}) &= \langle \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | Q_\mu | \Psi_{c\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) \rangle, \\ \Delta Q_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k}) &= \langle \Delta\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) | Q_\mu | \Psi_{c\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) \rangle. \end{aligned}$$

Представим одноэлектронную волновую функцию остоного уровня в виде суммы Блоха

$$\Psi_{c\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} \psi_c^A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{d}_A) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n), \quad (22)$$

где $\psi_c^A(\mathbf{r})$ — атомные орбитали

$$\psi_c^A(\mathbf{r}) \equiv \psi_{n_c l_c m_c}^A(\mathbf{r}) = \frac{P_{n_c l_c}^A(r)}{r} Y_{l_c m_c}(\mathbf{r}), \quad (23)$$

$P_{n_c l_c}^A(r)$ — радиальные волновые функции.

Валентная кристаллическая псевдоорбиталь задана в виде разложения по плоским волнам

$$\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{g}_m} C_{n\mathbf{k}}(\mathbf{g}_m) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m)\mathbf{r}). \quad (24)$$

Выражение для амплитуды вероятности перехода в формах длины и скорости можно записать в единой форме

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{n \rightarrow c, \mu}^{(l, v)}(\mathbf{k}) &= \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{g}_m} C_{n\mathbf{k}}^*(\mathbf{g}_m) \exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m)\mathbf{d}_A) \\ &\times \sum_{LM} (-i)^L C^{1\mu}(LM, l_c m_c) Y_{LM}(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m) I_{A, c, L}^{(l, v)}(|\mathbf{k} + \mathbf{g}_m|), \end{aligned} \quad (25)$$

где $C^{k\mu}(LM, lm)$ — коэффициенты Гаунта, которые выражаются через коэффициенты Клебша–Гордана $C_{LM,lm}^{k\mu}$

$$C^{k\mu}(LM, l_c m_c) = \frac{\sqrt{(2l_a + 1)(2l_b + 1)}}{2k + 1} (-1)^{m_c} \times C_{L_0, l_c, 0}^{k0} C_{LM, l_c - m_c}^{k\mu}. \quad (26)$$

Радиальные интегралы $I_{A,c,L}^{(l,v)}$, которые входят в правую часть (25), определяются следующими выражениями. В форме длины

$$I_{A,c,L}^{(l)}(|\mathbf{k} + \mathbf{g}_m|) = \int dr r^2 P_{n_c l_c}^A(r) j_L(|\mathbf{k} + \mathbf{g}_m|r). \quad (27)$$

В форме скорости

$$I_{A,c,L}^{(v)}(|\mathbf{k} + \mathbf{g}_m|) = \int dr r j_L(|\mathbf{k} + \mathbf{g}_m|r) \times \left[\frac{d}{dr} + \frac{l_c(l_c + 1) - L(L + 1)}{2r} \right] P_{n_c l_c}^A(r). \quad (28)$$

Учтем добавку $\Delta Q_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k})$, связанную с восстановлением ПЭ-валентной орбитали. В приближении центрального поля для $\delta\psi_i^A(\mathbf{r})$ и проекционных функций $p_i^A(\mathbf{r})$ имеем

$$\delta\psi_i^A(\mathbf{r}) = \frac{\delta P_{n_i l_i}^A(r)}{r} Y_{l_i m_i}(\mathbf{r}), \quad p_i^A(\mathbf{r}) = \frac{\delta R_{n_i l_i}^A(r)}{r} Y_{l_i m_i}(\mathbf{r}). \quad (29)$$

Радиальные функции $\delta P_{n_i l_i}^A$ и $\delta R_{n_i l_i}^A$ исчезают вне области остова

$$\delta R_{n_i l_i}^A(r) = 0, \quad \delta P_{n_i l_i}^A(r) = 0 \quad \text{при} \quad r \geq R_c^A. \quad (30)$$

Предполагая, что остовные сферы различных атомов не перекрываются, получим

$$\Delta Q_{n \rightarrow c, \mu}(\mathbf{k}) = \sqrt{N} \sum_i \langle \delta\psi_i^A | Q_\mu | \psi_c^A \rangle \langle p_i^A | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle^*. \quad (31)$$

Для скалярного произведения $\langle p_i^A | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle$ имеет место выражение

$$\langle p_i^A | \tilde{\Psi}_{nk} \rangle = \frac{4\pi}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{g}_m} C_{nk}(\mathbf{g}_m) i^{l_i} Y_{l_i m_i}^*(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m) \times \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m)\mathbf{d}_A) \int dr r \delta R_{n_i l_i}^A j_{l_i}(|\mathbf{k} + \mathbf{g}_m|r). \quad (32)$$

Поправки к амплитуде вероятностей перехода в формах длины и скорости можно записать в виде

$$\langle \delta\psi_i^A | r_\mu | \psi_c^A \rangle = C^{1\mu}(l_i m_i, l_c m_c) \delta I_{A,i,c}^{(l)}, \\ \langle \delta\psi_i^A | \nabla_\mu | \psi_c^A \rangle = C^{1\mu}(l_i m_i, l_c m_c) \delta I_{A,i,c}^{(v)}, \quad (33)$$

где радиальные интегралы в формах длины и скорости имеют вид

$$\delta I_{A,i,c}^{(l)} = \int dr r \delta P_{n_i l_i}^A P_{n_c l_c}^A, \\ \delta I_{A,i,c}^{(v)} = \int dr \delta P_{n_i l_i}^A \left[\frac{d}{dr} + \frac{l_c(l_c + 1) - l_i(l_i + 1)}{2r} \right] P_{n_c l_c}^A. \quad (34)$$

Таким образом, амплитуды вероятностей переходов в формах длины и скорости вычисляются по формуле (21), где отдельные вклады определяются выражениями (25), (31).

5. Детали расчетов и результаты

Кристаллические одноэлектронные псевдодолговые функции в настоящей работе были получены путем численного решения уравнений Кона–Шема в импульсном представлении с использованием пакета программ CASTEP [8]. В этом методе кристаллические псевдоорбитали $\tilde{\Psi}_{nk}(\mathbf{r})$ представлены в виде разложения по базису плоских волн (24). Размер базиса определяется одним параметром — энергией „обрезания“ E_{\max} . В разложение включаются все плоские волны с энергией, меньшей чем E_{\max} , т. е.

$$\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{g}_m)^2}{2} \leq E_{\max}.$$

Для достижения хорошей точности в разложении псевдоорбиталей по плоским волнам в расчетах с „norm-conserving“- и „ultrasoft“-псевдопотенциалами достаточно ограничиться величиной $E_{\max} = 300\text{--}800$ eV. Конкретное значение E_{\max} зависит от сорта атомов, входящих в кристалл, и от типа псевдопотенциала. При прочих равных условиях для US-псевдопотенциала это значение может быть выбрано вдове меньшим, чем для NC-псевдопотенциала.

Но для остовных и сильно осциллирующих атомных ПЭ-орбиталей разложение по плоским волнам сходится очень плохо. В настоящей работе значение параметра E_{\max} было выбрано равным 800 keV для всех атомов, что обеспечивает достаточную точность в расчетах как атомных ПЭ, так и атомных псевдоорбиталей. Отметим, что использование такого большого значения E_{\max} в расчетах волновых функций молекул и кристаллов было бы невозможным, поскольку привело бы к огромному числу плоских волн порядка $10^6\text{--}10^8$. Однако в процедуре восстановления ПЭ-орбиталей ссылочные и остовные атомные орбитали рассматриваются в приближении центрального поля, что уменьшает число базисных функций до величины порядка $3 \cdot 10^3$.

В настоящей работе метод функционала плотности был использован в приближении локальной плотности (LDA) и параметризации Perdew–Zunger [11]. Точки \mathbf{k} получены методом расширенной ячейки с параметрами

Таблица 1. Ортогональность орбиталей для β -SiC в точке $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$

№ зоны	nl	m	$\langle \tilde{\Psi}_{nk} \Psi_c \mathbf{k} \rangle$	$\langle \Psi_{nk} \Psi_{c\mathbf{k}} \rangle$
1	1s	0	0.01166	0.00022
5	1s	0	0.01371	0.00014
2	2p	-1	0.00696	0.00006
2	2p	0	0.08336	0.00072
2	2p	1	0.03501	0.00030
3	2p	-1	0.03067	0.00027
3	2p	0	0.03449	0.00030
3	2p	1	0.07806	0.00068
4	2p	-1	0.08506	0.00074
4	2p	0	0.00923	0.00008
4	2p	1	0.03007	0.00026
6	2p	-1	0.16719	0.00001
6	2p	0	0.16999	0.00001
6	2p	1	0.15820	0.00001
7	2p	-1	0.21975	0.00001
7	2p	0	0.06044	0.00000
7	2p	1	0.17300	0.00001
8	2p	-1	0.07505	0.00000
8	2p	0	0.22209	0.00001
8	2p	1	0.16406	0.00001
8	2p	1	0.25437	0.00280

$8 \times 8 \times 8$, что соответствует 512 точкам \mathbf{k} в зоне Бриллюэна. Псевдоорбитали $\tilde{\psi}_i^A$ - и ПЭ ψ_i^A -ссылочные орбитали, необходимые для восстановления ПЭ-орбиталей $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ в выражении (13), были получены в расчетах основных конфигураций нейтральных атомов методом функционала плотности, с тем же функционалом, который был использован в расчетах кристаллических орбиталей.

Сглаженные в области атомных остовов кристаллические псевдоорбитали не ортогональны к остовным атомным волновым функциям. Для полноэлектронных кристаллических орбиталей такая приближенная ортогональность должна иметь место, если пренебречь искажением остовных атомных орбиталей при переходе от свободного атома к атому в кристаллическом поле. Таким образом, проверка ортогональности ПЭ-кристаллических орбиталей к остовным волновым функциям является хорошим тестом на качество процедуры восстановления.

Табл. 1 демонстрирует степень ортогональности ПЭ- и псевдоорбиталей к остовным атомным волновым функциям на примере β -SiC в точке $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. Номер зоны, откуда происходит переход, указан в первом столбце таблицы. Во втором и третьем столбцах приведены квантовые числа nl и магнитное квантовое число m остовного уровня соответственно. В четвертом и пятом столбцах представлены значения интегралов неортогональности остовных волновых функций с кристаллическими псевдо- и ПЭ-орбиталями соответственно. Табл. 1 содержит только ненулевые значения

матричных элементов. Для остальных зон матричные элементы равны нулю в силу симметрии. Видно, что после восстановления ПЭ-орбитали с хорошей степенью точности ортогональны к остовным атомным волновым функциям, чего нельзя сказать о псевдоорбиталях.

В табл. 2 приведены результаты расчетов сил линий, полученных с использованием „norm-conserving“- и „ultrasoft“-псевдопотенциалов, в точке $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ для следующих кристаллов: Si, β -SiC, стишовита, β -кристаллита. В четвертом и пятом столбцах табл. 2 представлены силы линий $S_{NC}^{(l)}$ и $S_{NC}^{(v)}$, рассчитанные с NC-псевдопотенциалом в формах длины и скорости соответственно. Аналогичные данные $S_{US}^{(l)}$ и $S_{US}^{(v)}$ для US-псевдопотенциала представлены в шестом и седьмом столбцах соответственно. Как видно из сравнения, результаты, полученные в разных калибровках, находятся в хорошем согласии как для NC-, так и для US-псевдопотенциалов. Разница между силами линий, рассчитанными в разных калибровках, как правило, не превышает 3–5%, что свидетельствует о хорошей точности процедуры восстановления. Исключением являются переходы на 2p-уровень в β -кристаллите, где эта разница доходит до 14%. В некоторых случаях, особенно для высоких зон, наблюдается заметная разница между силами линий, рассчитанными с разными псевдопотенциалами, но в одной калибровке. По всей видимости, это связано с не очень хорошим качеством псевдопотенциалов. Принято считать, что US-псевдопотенциал является более точным, чем NC.

На рис. 1 приведен график интенсивности K-эмиссионной полосы кремния в кристалле Si, рассчитанной описанным в настоящей работе методом. Там же приведена экспериментальная K-эмиссионная полоса кремния (А.С. Шулаков, П.Г. Емельянов) и рассчитанная парциальная p-плотность состояний кремния в кристалле Si. Видно, что все три кривые имеют примерно одинаковое поведение, за исключением максимума вблизи -7 eV, который ярко выражен в парциальной плотности

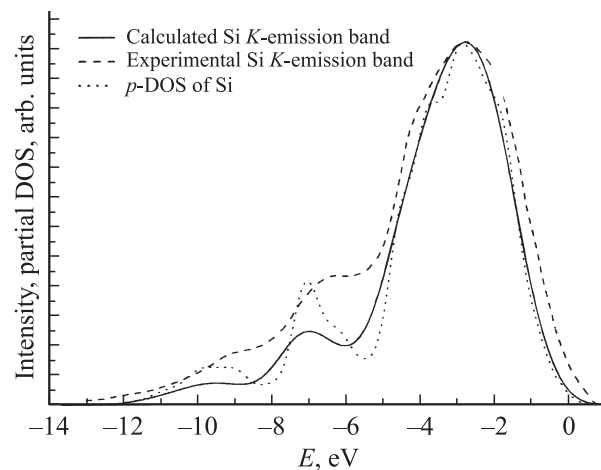


Рис. 1. K-эмиссионная полоса кремния в Si.

Таблица 2. Силы линий в точке $k = (0, 0, 0)$

Кристалл	№ зоны	Уровень	$S_{NC}^{(l)}$	$S_{NC}^{(v)}$	$S_{US}^{(l)}$	$S_{US}^{(v)}$
Si	2,3,4	1s	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.23 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$
	1	2p	$2.83 \cdot 10^{-2}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$	$2.79 \cdot 10^{-2}$	$2.79 \cdot 10^{-2}$
	2,3,4	2p	$0.46 \cdot 10^{-2}$	$0.46 \cdot 10^{-2}$	$0.46 \cdot 10^{-2}$	$0.46 \cdot 10^{-2}$
β -SiC	2,3,4	1s	$0.32 \cdot 10^{-4}$	$0.32 \cdot 10^{-4}$	$0.30 \cdot 10^{-4}$	$0.30 \cdot 10^{-4}$
	1	2p	$3.46 \cdot 10^{-2}$	$3.37 \cdot 10^{-2}$	$3.47 \cdot 10^{-2}$	$3.46 \cdot 10^{-2}$
	2,3,4	2p	$1.43 \cdot 10^{-2}$	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$
Стишовит	2	1s	$1.86 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-5}$	$1.94 \cdot 10^{-5}$	$1.94 \cdot 10^{-5}$
	3	1s	$1.79 \cdot 10^{-5}$	$1.79 \cdot 10^{-5}$	$1.23 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$
	6	1s	$4.55 \cdot 10^{-5}$	$4.55 \cdot 10^{-5}$	$3.51 \cdot 10^{-5}$	$3.51 \cdot 10^{-5}$
	7	1s	$4.01 \cdot 10^{-5}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	$4.37 \cdot 10^{-5}$	$4.38 \cdot 10^{-5}$
	9	1s	$4.11 \cdot 10^{-5}$	$4.11 \cdot 10^{-5}$	$3.82 \cdot 10^{-5}$	$3.82 \cdot 10^{-5}$
	13	1s	$3.23 \cdot 10^{-5}$	$3.23 \cdot 10^{-5}$	$2.92 \cdot 10^{-5}$	$2.93 \cdot 10^{-5}$
	14	1s	$0.21 \cdot 10^{-5}$	$0.21 \cdot 10^{-5}$	$0.15 \cdot 10^{-5}$	$0.15 \cdot 10^{-5}$
	15	1s	$0.35 \cdot 10^{-5}$	$0.35 \cdot 10^{-5}$	$0.39 \cdot 10^{-5}$	$0.39 \cdot 10^{-5}$
	1	2p	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-2}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$1.17 \cdot 10^{-2}$
	4	2p	$0.84 \cdot 10^{-2}$	$0.88 \cdot 10^{-2}$	$0.82 \cdot 10^{-2}$	$0.82 \cdot 10^{-2}$
	5	2p	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.54 \cdot 10^{-2}$	$1.62 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$
	8	2p	$0.32 \cdot 10^{-2}$	$0.31 \cdot 10^{-2}$	$0.32 \cdot 10^{-2}$	$0.30 \cdot 10^{-2}$
	10	2p	$0.91 \cdot 10^{-2}$	$0.94 \cdot 10^{-2}$	$0.90 \cdot 10^{-2}$	$0.89 \cdot 10^{-2}$
	11	2p	$1.19 \cdot 10^{-2}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$0.74 \cdot 10^{-2}$	$0.75 \cdot 10^{-2}$
	12	2p	$0.13 \cdot 10^{-2}$	$0.13 \cdot 10^{-2}$	$0.55 \cdot 10^{-2}$	$0.56 \cdot 10^{-2}$
	16	2p	$0.18 \cdot 10^{-3}$	$0.18 \cdot 10^{-3}$	$0.19 \cdot 10^{-3}$	$0.19 \cdot 10^{-3}$
β -кристобалит	2,3,4	1s	$2.26 \cdot 10^{-5}$	$2.26 \cdot 10^{-5}$	$2.39 \cdot 10^{-5}$	$2.36 \cdot 10^{-5}$
	6,7,8	1s	$6.37 \cdot 10^{-5}$	$6.36 \cdot 10^{-5}$	$6.51 \cdot 10^{-5}$	$6.48 \cdot 10^{-5}$
	11,12,13	1s	$0.30 \cdot 10^{-6}$	$0.30 \cdot 10^{-6}$	$0.53 \cdot 10^{-6}$	$0.55 \cdot 10^{-6}$
	1	2p	$1.39 \cdot 10^{-2}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$
	2,3,4	2p	$0.28 \cdot 10^{-2}$	$0.31 \cdot 10^{-2}$	$0.27 \cdot 10^{-2}$	$0.26 \cdot 10^{-2}$
	5	2p	$2.59 \cdot 10^{-2}$	$2.43 \cdot 10^{-2}$	$2.49 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-2}$
	6,7,8	2p	$0.17 \cdot 10^{-2}$	$0.19 \cdot 10^{-2}$	$0.14 \cdot 10^{-2}$	$0.16 \cdot 10^{-2}$
	9,10	2p	$0.52 \cdot 10^{-2}$	$0.47 \cdot 10^{-2}$	$0.50 \cdot 10^{-2}$	$0.43 \cdot 10^{-2}$
	11,12,13	2p	$0.71 \cdot 10^{-2}$	$0.67 \cdot 10^{-2}$	$0.69 \cdot 10^{-2}$	$0.64 \cdot 10^{-2}$

состояний и является гораздо более сглаженным в экспериментальной полосе и в теоретической интенсивности.

Аналогичные данные для $L_{2,3}$ -эмиссионных полос кремния и парциальной s -плотности состояний приведены на рис. 2. Все три кривые — теоретическая интенсивность, экспериментальные $L_{2,3}$ -полосы (А.С. Шулаков, П.Г. Емельянов) и парциальная плотность состояний — имеют два больших максимума в одной и той же области энергий. Однако соотношения величин максимума рассчитанных кривых и экспериментальных полос различаются: высота первого максимума меньше высоты второго в эксперименте, в теории — наоборот. В остальном рассчитанная интенсивность ближе к экспериментальной, чем парциальная плотность состояний.

Интенсивности K - и L -эмиссионных полос кремния кристалла β -SiC построены на рис. 3 и 4 соответственно. Экспериментальные данные взяты из работы [12]. Для K -эмиссионной полосы соотношение между теоретической интенсивностью, парциальной плотностью

состояний и экспериментальной полосой аналогично их соотношению в K -спектре Si в кристалле Si (рис. 1). Из рис. 4 видно, что для L -спектра переход от парциальной

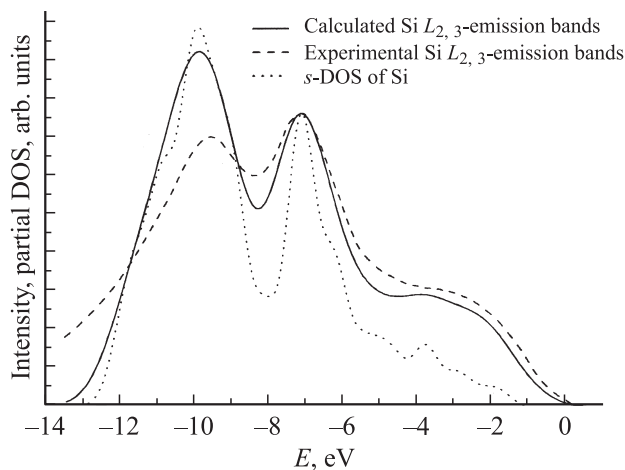


Рис. 2. $L_{2,3}$ -эмиссионные полосы кремния в Si.

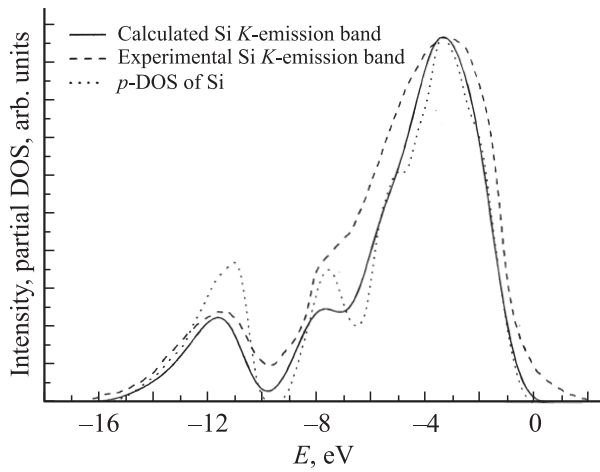


Рис. 3. К-эмиссионная полоса кремния в β -SiC.

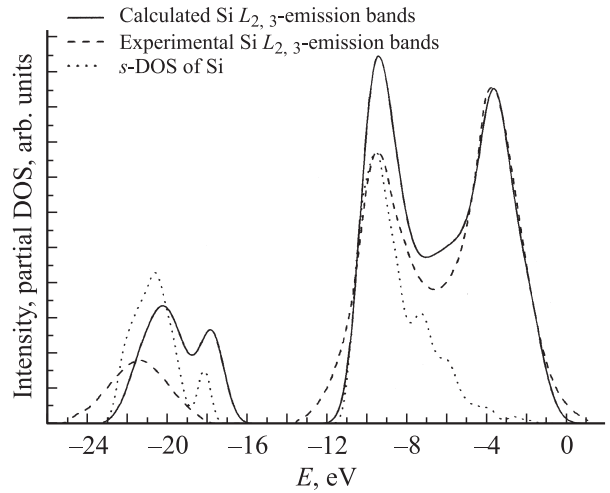


Рис. 6. $L_{2,3}$ -эмиссионные полосы кремния в стишовите.

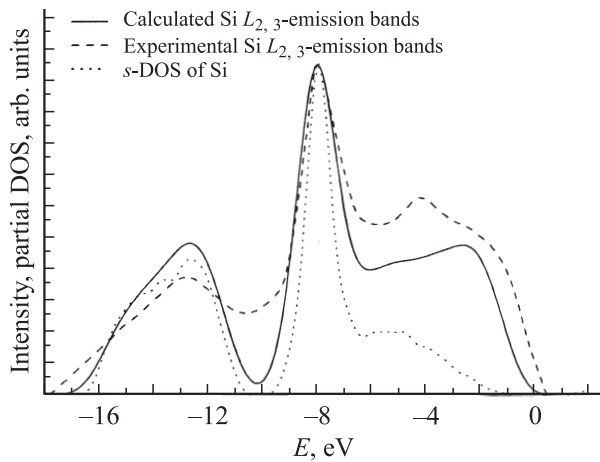


Рис. 4. $L_{2,3}$ -эмиссионные полосы кремния в β -SiC.

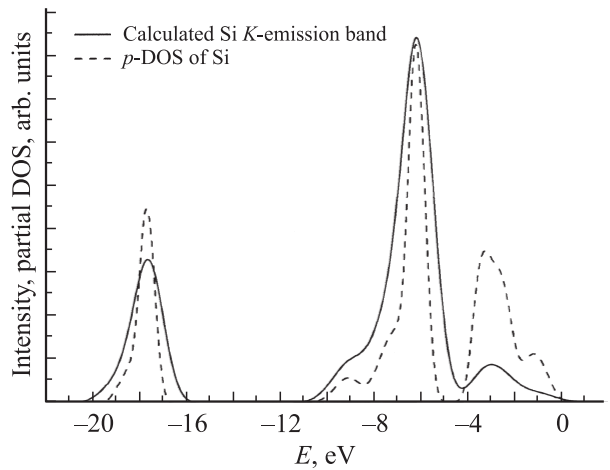


Рис. 7. К-эмиссионная полоса кремния в β -кристобалите.

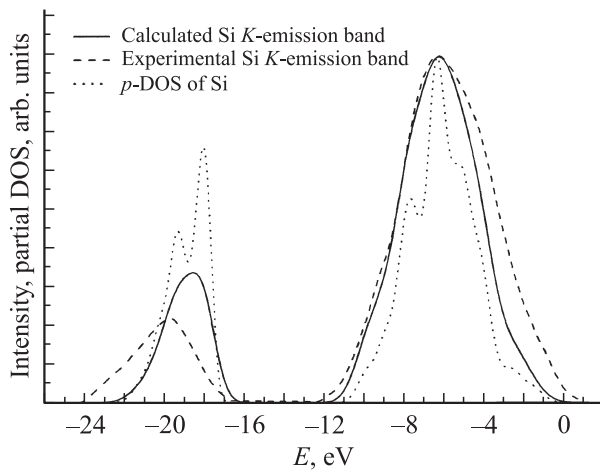


Рис. 5. К-эмиссионная полоса кремния в стишовите.

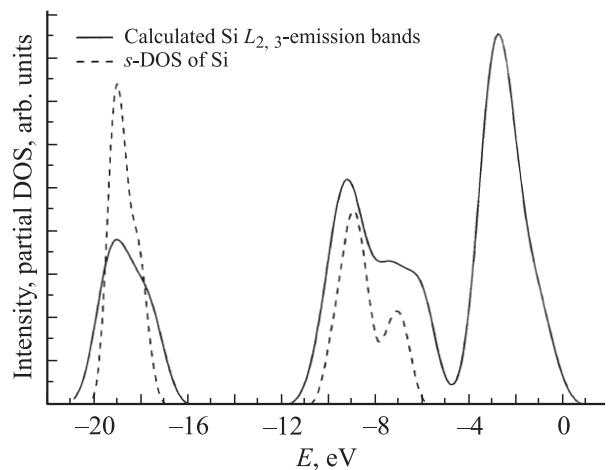


Рис. 8. $L_{2,3}$ -эмиссионные полосы кремния в β -кристобалите.

плотности состояний к теоретической интенсивности улучшает согласие с экспериментом.

Для кристалла стишовита графики интенсивностей K - и L -эмиссионных полос кремния построены на рис. 5 и 6 соответственно. Экспериментальные кривые взяты из работ [13,14]. Левый пик рассчитанной K -эмиссионной полосы сдвинут примерно на 1 eV вправо относительно пика экспериментальной полосы и в 1.5 раза больше последнего. Для L -спектра стишовита (рис. 6) в области энергий около -3 eV наблюдается заметное расхождение между парциальной плотностью состояний, с одной стороны, и теоретической интенсивностью и экспериментальной полосой, с другой стороны. Причина такого расхождения, по всей видимости, состоит в том, что при построении парциальной плотности не были учтены d -состояния Si, вклад которых в этой области спектра достаточно велик.

На рис. 7 и 8 приведены графики рассчитанных эмиссионных полос и парциальных плотностей состояний кремния кристалла β -кристобалита. Экспериментальные данные здесь отсутствуют.

Авторы благодарят магистранта А.Б. Шарапова за помощь в реализации процедуры восстановления.

Список литературы

- [1] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [2] I.V. Abarenkov, I.I. Tupitsyn. J. Chem. Phys. **115**, 4, 1650 (2001).
- [3] C.G. Van de Walle, P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **47**, 4244 (1993).
- [4] A. Stirling, A. Pasquarello, J.-C. Charlier, R. Car. Phys. Rev. Lett. **85**, 2773 (2000).
- [5] C.J. Pickard, F. Mauri. Phys. Rev. B **63**, 245 101 (2001).
- [6] B. Hetényi, F. De Angelis, P. Giannozzi, R. Car. J. Chem. Phys. **120**, 18, 8632 (2004).
- [7] И.И. Тупицын, А.Б. Шарапов, В.Г. Кузнецов. Опт. и спектр. В печати.
- [8] CASTEP 4.2 Academic version, licensed under the UKCP-MSI Agreement (1999); Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [9] И.В. Абаренков, И.И. Тупицын. ЖФХ **75**, 1623 (2001).
- [10] Atomic, Molecular & Optical Physics Handbook. Ed. G.W.F. Drake. AIP Press, N.Y. (1996). 1056 p.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B **10**, 5048 (1981).
- [12] И.И. Жукова, В.А. Фомищев, А.С. Виноградов, Т.М. Зимкина. ФТТ **10**, 5, 1383 (1968).
- [13] A.Šimůnek, J. Vackář, G. Wiech. J. Phys.: Cond. Matter **5**. 867 (1993).
- [14] G. Wiech. Solid State Commun. **52**, 807 (1984).