

Реализация метода присоединенных слэтеровских орбиталей в LDA + U приближении

© Н.Г. Якутович, Н.Н. Дорожкин, В.М. Анищук

Белорусский государственный университет,
220080 Минск, Белоруссия

E-mail: yakutovich@bsu.by

(Поступила в Редакцию 5 октября 2004 г.)

Приводится формализм метода линейных присоединенных слэтеровских орбиталей, реализованный в LDA + U приближении. Получены все выражения, необходимые для программной реализации данного метода, а также проведены расчеты электронной структуры ферромагнитных соединений типа MeB_6 ($\text{Me} = \text{La}, \text{Gd}$). Результаты работы могут быть использованы при анализе экспериментальных данных по исследованию гексаборидов редкоземельных элементов.

Известно, что проблема $4f$ -состояний в РЗМ и их соединениях является центральной в исследованиях этих материалов. Учет f -состояний необходим для построения правильной картины зонного спектра. Как хорошо известно, функционал электронной плотности в LDA приближении не позволяет корректно описывать сильно-коррелированные системы. Применения градиентных поправок к обменно-корреляционному потенциалу (GGA) [1] существенно улучшает описания энергетического спектра в системах с быстро меняющейся электронной плотностью, но для сильно-коррелированных систем, содержащих $4f(5f)$ -орбитали, описание остается неудовлетворительным.

Для получения правильного положения энергетических полос, связанных с $4f(5f)$ -орбиталями, требуется учет сильных внутриатомных корреляционных взаимодействий в f -оболочке. Чтобы улучшить описание электронных свойств сильно-коррелированных систем, необходимо учитывать корреляционные эффекты в соответствии с многозонной моделью Хаббарда. Учет таких взаимодействий возможен в рамках так называемого LDA + U приближения [2].

В настоящей работе реализуется схема LDA + U на основе метода линейных присоединенных слэтеровских орбиталей (ЛПСО), предложенного в работах [3,4] для одного атома в элементарной ячейке и обобщенного нами для произвольного числа атомов в элементарной ячейке [5]. Отметим, что расчеты с использованием метода ЛПСО в LDA + U приближении имеются в печати [6], но формализм метода не был опубликован и здесь восполняется имеющийся пробел.

Отправной точкой при переходе от LDA к LDA + U является рассмотрение полной энергии системы. В LDA + U приближении она записывается следующим образом [7]:

$$E^{\text{tot}}(\rho, \hat{n}) = E^{\text{LDA}}(\rho) + E^{ee}(\hat{n}) - E^{dc}(\hat{n}), \quad (1)$$

где $E^{\text{LDA}}(\rho)$ — обычный функционал локальной спиновой плотности $\rho^\sigma(\mathbf{r})$ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$). $E^{ee}(\hat{n})$ — энергия электрон-электронного взаимодействия для f -орбиталей, учитываемая в рамках многозонной модели Хаббарда, а $E^{dc}(\hat{n})$ представляет собой энергию взаимодействия внутри f -орбиталей, уже полученную в $E^{\text{LDA}}(\rho)$.

Для расчета энергии необходимо определить матрицу плотности \hat{n}^σ . Явный вид матрицы плотности зависит от метода расчета.

В методе ЛПСО, согласно [3–5], волновая функция представляется как линейная комбинация так называемых присоединенных слэтеровских орбиталей

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_N c_N \psi_N(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где

$$\psi_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_v} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_v} \phi_N(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_i - \mathbf{R}_v). \quad (3)$$

В (2) и (3) индекс $N = \{i, n, lm\}$, $\boldsymbol{\tau}_i$ — позиция i -го атома в элементарной ячейке, \mathbf{R}_v — вектор решетки, а функции $\phi_N(\mathbf{r})$ — слэтеровские орбитали вне МТ-сфер и точные решения радиального уравнения Шредингера внутри МТ-сфер, гладко присоединенные к слэтеровским орбиталям на границе МТ-сфер. Вне МТ-сфер удобно представить слэтеровскую орбиталь в виде ряда по векторам обратной решетки

$$\begin{aligned} \psi_N(\mathbf{r}) &= \chi_N(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N_c} \Omega} \sum_{\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g})\mathbf{r}} \tilde{\phi}_N(\mathbf{k} + \mathbf{g}) T_i(\mathbf{g}), \quad \mathbf{r} \in \Omega_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $T_i(\mathbf{g}) = \exp(-i\mathbf{g}\boldsymbol{\tau}_i)$, а внутри МТ-сфер базисная функция может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} \psi_N(\mathbf{r}) &= \phi_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_c} \Omega} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}_i)} \\ &\times \sum_{\Lambda} [\beta_{N,k\Lambda g_{k\Lambda}}(\mathbf{r}_k) + \alpha_{N,k\Lambda g_{k\Lambda}}(\mathbf{r}_k)] Y_{\Lambda}(\mathbf{r}_k), \quad \mathbf{r} \in \Omega_1. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь N_c — число элементарных ячеек в кристалле; Ω — объем элементарной ячейки; \mathbf{k} — волновой вектор; \mathbf{g} — вектор обратной решетки; α и β — коэффициенты разложения слэтеровской орбитали i -й сферы по решениям радиального уравнения Шредингера в k -й сфере, которые находятся из условия непрерывности базисной

волновой функции и ее производной по поверхности k -й сферы и приведены в работе [4]; $g_{k\lambda}$ и $\dot{g}_{k\lambda}$ — решение уравнения Шредингера и соответствующая энергетическая производная для k -го атома и орбитального квантового числа λ ; $Y_\lambda(\mathbf{r})$ — сферические гармоники; Λ — совокупность индексов $\{\lambda\mu\}$; Ω_1 — область внутри МТ-сфер или область первого типа, а Ω_2 — область вне МТ-сфер или область второго типа.

Электронная плотность может быть представлена как

$$\rho^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, b} f_{\mathbf{k}, b} \left| \Phi_{\mathbf{k}}^{b, \sigma}(\mathbf{r}) \right|^2, \quad (6)$$

где $f_{\mathbf{k}, b}$ — заселенность зоны с индексом b . Тогда, следуя [7] и используя представление волновой функции (5) с учетом (6), для матрицы плотности в рамках метода ЛПСО получим выражение

$$n_{\mu\mu'}^\sigma = \sum_{\mathbf{k}, b} f_{\mathbf{k}, b} \sum_{\mathbf{k}, N, N'} C_N^{*b, \sigma} C_{N'}^{b, \sigma} \times [\beta_{N, k\lambda\mu}^* \beta_{N', k\lambda\mu'} + \alpha_{N, k\lambda\mu}^* \alpha_{N', k\lambda\mu'} \langle \dot{g}_{k\lambda} | \dot{g}_{k\lambda} \rangle]. \quad (7)$$

Одним из возможных переходов от LDA приближения к LDA + U является так называемое использование процедуры „второй вариации“ [7]. Использование данной процедуры позволяет получать решение в LDA + U приближении за одну итерацию на базе самосогласованного LDA решения. Основная идея процедуры заключается в разложении собственных функций LDA + U задачи $|\Phi^i\rangle$ по некоторому набору функций, полученных из решения уравнения

$$(-\nabla^2 + V_{\text{LDA}}^\sigma(\mathbf{r}))\Psi^{b, \sigma}(\mathbf{r}) = e^{b, \sigma} \Psi^{b, \sigma}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

$\Psi^{b, \sigma}(\mathbf{r})$ является собственной LDA функцией, так как для построения потенциала V_{LDA}^σ используется электронная плотность LDA.

Для нахождения коэффициентов разложения $|\Phi^i\rangle = \sum_j d_j^i |\Psi^j\rangle$ необходимо решить секулярное уравнение $\sum_{j'} H_{jj'} d_{j'}^i = e_i d_j^i$, в котором гамильтониан для метода ЛПСО будет выглядеть следующим образом:

$$H_{b'b}^\sigma = e_b \delta_{b'b} + \sum_{N, N'} C_N^{*b, \sigma} C_{N'}^{b, \sigma} \times \sum_{\mu, \mu'} [\beta_{N, k\lambda\mu}^* V_{\mu\mu'}^\sigma \beta_{N', k\lambda\mu'} + \alpha_{N, k\lambda\mu}^* V_{\mu\mu'}^\sigma \alpha_{N', k\lambda\mu'} \langle \dot{g}_{k\lambda} | \dot{g}_{k\lambda} \rangle]. \quad (9)$$

Здесь $V_{\mu\mu'}^\sigma$ является эффективным потенциалом, действующим на Y_{lm} подпространство ($d(f)$ -состояния) [7].

Тестирование метода ЛПСО в LDA + U приближении выполнено на ферромагнитном Gd. Энергетическое положение $4f$ -зон хорошо воспроизводится для значений $U = 0.49$ Ry и $J = 0.05$ Ry [7]. Эти параметры могут вычисляться из первых принципов и в разных приближениях, но здесь они используются как подгоночные параметры. Этот вопрос требует дополнительного обсуждения и в настоящей работе рассматриваться не будет.

Постоянные решетки MeB₆ {Me = La, Gd} и максимальные радиусы МТ-сфер

Соединение	Постоянная решетки [8], а.у.	$R_{\text{MT}}^{\text{Me}}$, а.у.	R_{M}^{B} , а.у.
LaB ₆	7.8593	3.9296	1.5954
GdB ₆	7.7751	3.8875	1.5783

Далее приводятся результаты расчетов электронной структуры соединений LaB₆ и GdB₆ в LDA и LDA + U приближениях. Данные соединения имеют кристаллическую решетку типа CaB₆ (пространственная группа $O_{h1} - Pm3m$). Элементарная ячейка каждого соединения содержит семь атомов: один атом металла и шесть атомов бора, которые образуют октаэдр. LaB₆ является парамагнетиком и его элементарная магнитная ячейка совпадает с кристаллографической. В основном состоянии GdB₆ является ферромагнетиком, и поэтому его магнитная ячейка также совпадает с кристаллографической. Параметры решетки LaB₆ и GdB₆ приводятся в таблице. Величина радиусов МТ-сфер для атомов В вычислялась, исходя из ближайшего расстояния между атомами В в соседних октаэдрах, а R_{MT} атома металла выбирался, исходя из расстояния Me–Me.

Расчет в LDA приближении производился для 85 k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна (ЗБ), что соответствует примерно 1600 k -точкам в целой зоне. Для проверки сходимости результата был проведен расчет со 165 k -точками в неприводимой части ЗБ. Сравнение плотностей состояний не показало существенного различия между ними. Для расчетов использовался обменно-корреляционный потенциал Барта–Хедина [9]. Набор базисных функций для валентных электронов атомов В был $2s2p$, а набор для атомов La и Gd — $5p5d4f6s$. Для обоих соединений расчет производился в спин-поляризованном варианте. Для LaB₆ в LDA приближении после согласования получилось парамагнитное решение, в то время как для GdB₆ получено ферромагнитное решение в полном согласии с экспериментом. Полные плотности состояний и парциальные плотности состояний для f -электронов для спинов \uparrow и \downarrow данных соединений, рассчитанные в LDA приближении, приведены на рис. 1 и 3. Эти расчеты хорошо согласуются с расчетами, выполненными ранее (например, в [10]). Однако в ряде экспериментальных работ по определению поверхности Ферми для гексаборидов редкоземельных элементов и, в частности, для LaB₆ был сделан вывод о возможности правильного воспроизведения частот де Гааза-ван Альфена, исходя из зонного расчета в LDA приближении. С целью правильного описания частот осцилляций Харима в работе [11] произвел искусственное смещение незанятых $4f$ -зон вверх по энергиям на 0.1 Ry. Такая модифицированная зонная структура LaB₆ позволила получить хорошее согласие между теоретическими расчетами частот осцилляций де Гааза-ван Альфена и экспериментом. Этот факт позволяет предположить, что

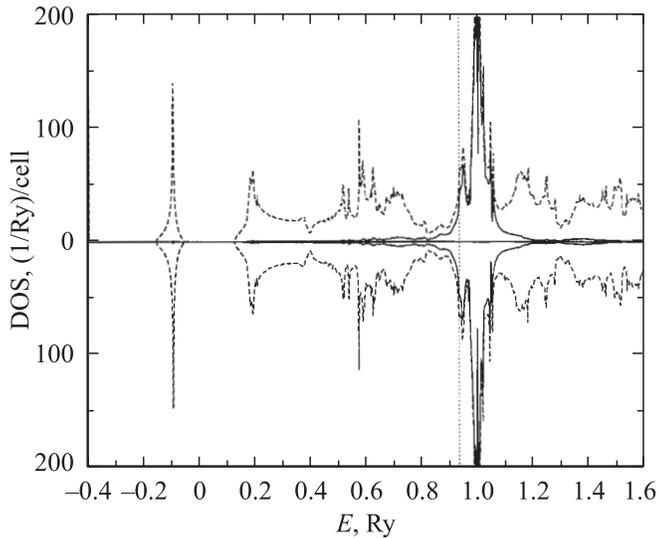


Рис. 1. Плотность состояний LaB_6 , рассчитанная методом ЛПСО в LDA приближении для спинов \uparrow и \downarrow . Уровень Ферми $E_{F(\text{LDA})} = 0.929 \text{ Ry}$. Здесь и далее полная плотность состояний изображена штриховой линией, парциальная плотность состояний для $4f$ -состояний — сплошной линией.

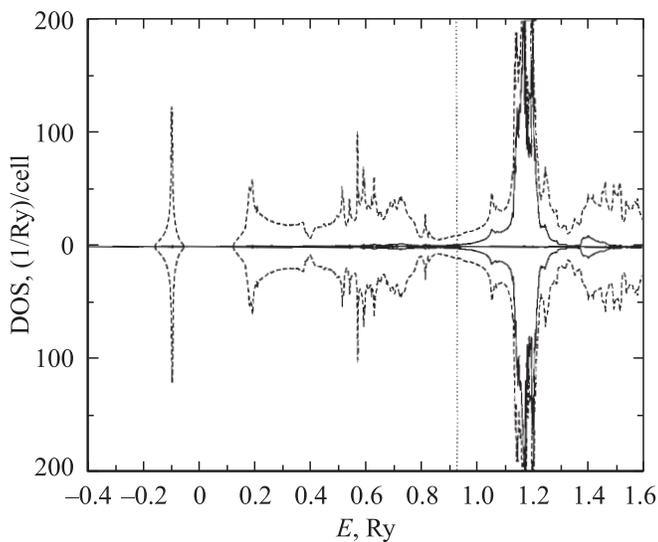


Рис. 2. Плотность состояний LaB_6 , рассчитанная методом ЛПСО в LDA+U приближении для спинов \uparrow и \downarrow . $E_{F(\text{LDA+U})} = 0.929 \text{ Ry}$.

энергетическое положение $4f$ -зон в LaB_6 неправильно описывается в LDA приближении, несмотря на их незаполненность. Что касается энергетического положения $4f$ -уровней в GdB_6 , то они, как и следовало ожидать, располагаются как и у чистого Gd в LDA расчете. Заполненная $4f$ -полоса имеет ширину порядка 0.04 Ry и залегает на глубине около 0.3 Ry ниже уровня Ферми, а незаполненные $4f$ -состояния находятся на 0.05 Ry выше уровня Ферми и имеют ширину около 0.08 Ry . То, что не произошло значительного изменения положения $4f$ -зон в случае GdB_6 по сравнению с чистым Gd

можно объяснить сильной локализацией $4f$ -орбиталей (около 95% $4f$ -электронов находятся внутри МТ-сферы металла).

Мы попытались исправить настоящее положение для относительно неправильного энергетического положения $4f$ -состояний и провели расчет зонной структуры данных соединений методом ЛПСО в LDA+U приближении. Для расчетов GdB_6 использовались параметры $U = 0.49 \text{ Ry}$ и $J = 0.051 \text{ Ry}$, такие же как и для чистого Gd, взятые из работы [7]. В силу того что параметр U не сильно меняется для всех лантаноидов, для расчета LaB_6 была взята та же величина параметра $U = 0.49 \text{ Ry}$. Параметр J должен убывать с расстоянием между

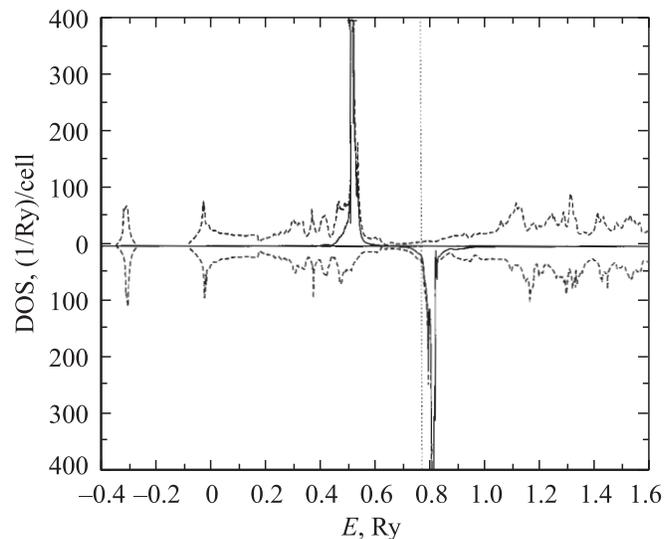


Рис. 3. Плотность состояний GdB_6 , рассчитанная методом ЛПСО в LDA приближении для спинов \uparrow и \downarrow . $E_{F(\text{LDA})} = 0.758 \text{ Ry}$.

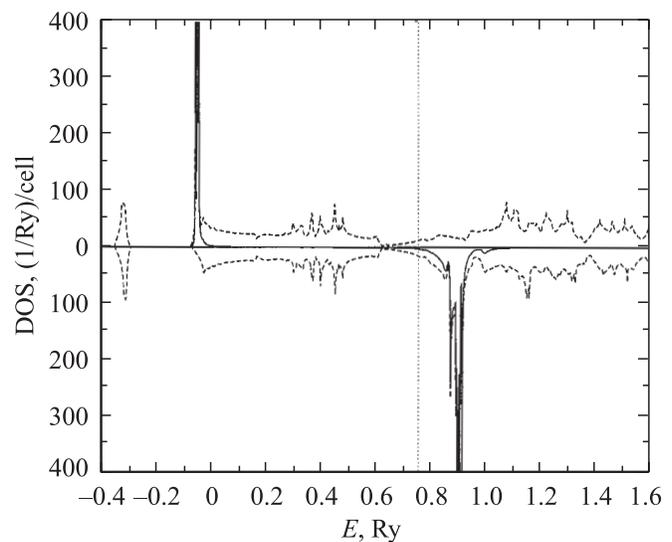


Рис. 4. Плотность состояний GdB_6 , рассчитанная методом ЛПСО в LDA+U приближении для спинов \uparrow и \downarrow . $E_{F(\text{LDA+U})} = 0.758 \text{ Ry}$.

атомами металла, поэтому его можно было бы взять несколько меньшим, чем для чистого Gd, как в случае GdB_6 , так и в случае LaB_6 . Однако он был выбран таким же как и для Gd. На рис. 2 и 4 приводятся полные плотности состояний и парциальные плотности состояний для f -электронов LDA + U расчета методом ЛПСО для GdB_6 и LaB_6 . Как видно, в случае LaB_6 произошло смещение $4f$ -зон в сторону увеличения энергий примерно на 0.17 Ry. При этом плотность состояний на уровне Ферми немного понизилась. Этот результат подтверждает предположение о более высоком расположении $4f$ -зон в LaB_6 . Плотность состояний на уровне Ферми у LaB_6 равна приблизительно $10 (1/Ry)/cell$ (коэффициент электронной теплоемкости $\gamma_e = 1.7 \text{ mJ/mol} \cdot K^2$). Что касается GdB_6 , то из выполненных расчетов следует, что положение f -зон в спектре подобно таковому в чистом гадолинии [7]. Заполненные $4f$ -зоны опустились приблизительно на 0.5 Ry и находятся на 0.8 Ry ниже уровня Ферми, что подтверждается результатами оптических экспериментов, описанных в работе [12]. Свободные $4f$ -зоны сместились вверх по энергиям и энергетическое расщепление между $4f \uparrow$ и $4f \downarrow$ составило 11.5 eV. Плотность состояний на уровне Ферми для GdB_6 составила около $14 (1/Ry)/cell$, что соответствует коэффициенту электронной теплоемкости $\gamma_e = 2.4 \text{ mJ/mol} \cdot K^2$.

Для сравнения коэффициент электронной теплоемкости чистого Gd, согласно нашим расчетам, равен $7.48 \text{ mJ/mol} \cdot K^2$, что неплохо соответствует экспериментальному значению $6.38 \text{ mJ/mol} \cdot K^2$ [13].

Список литературы

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [2] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 767 (1997).
- [3] J.W. Davenport. Phys. Rev. B **26**, 6, 2896 (1984) .
- [4] J.W. Davenport, M. Weinert, R.E. Watson. Phys. Rev. B **32**, 8, 4876 (1985).
- [5] Н.Г. Якутович, Н.Н. Дорожкин, В.М. Анищик, Б.В. Новыш. ФТТ **42**, 11, 1943 (2000).
- [6] G.W. Fernando, R.E. Watson, M. Weinert, A.N. Kocharian, A. Ratnaweera, K. Tennakone. Phys. Rev. B **61**, 375 (2000).
- [7] A.B. Shick, A.I. Liechtenstein, W.E. Pickett. Phys. Rev. **60**, 15, 10 763. (1999).
- [8] Н.Н. Сирота, В.В. Новиков, А.В. Новиков. ФТТ **42**, 11, 2033 (2000).
- [9] U. Barth, L. Hedin. J. Phys. C.: Sol. Stat. Phys. **5**, 1629 (1972).
- [10] S. Kimura, H. Harima, T. Nanba, S. Kunii, T. Kasuya. J. of Phys. Soc. Jap. **60**, 745 (1991).
- [11] H. Harima, O. Sakai, T. Kasuya, A. Yanase. Solid State Commun. **66**, 603 (1988).
- [12] Y. Kubo, S. Asano, H. Harima, A. Yanase. J. of Phys. Soc. Jap. **62**, 205 (1993) .
- [13] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.