

УДК 539.132

© 1991

О СВЯЗИ МЕЖДУ БЛОХОВСКИМИ И ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ОРБИТАЛЯМИ ИДЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Л. Э. Барьюдин

Показано, что при переходе от блоховских к локализованным орбиталам полная волновая функция идеального кристалла сохраняет вид одного детерминанта Слэтера только для тех кристаллов, у которых в приведенной зонной схеме каждому вектору \mathbf{k} из первой зоны Бриллюэна соответствует одинаковое количество заполненных состояний. Среди реальных кристаллов таким свойством обладают лишь изоляторы. Только для них описания посредством блоховских и локализованных орбиталей эквивалентны.

Объемные свойства твердых тел, не зависящие от их формы, в одноэлектронном приближении хорошо описываются в рамках модели конечного кристалла с циклическими граничными условиями (см., например, [1, 2]).

Рассмотрим кристалл с заполненными оболочками, содержащий N электронов (N — четное) и находящийся в основном состоянии. Предположим, что он представляет собой параллелепипед, образованный векторами $\mathbf{A}_1 = L\mathbf{a}_1$, $\mathbf{A}_2 = L\mathbf{a}_2$, $\mathbf{A}_3 = L\mathbf{a}_3$, где \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 — векторы элементарных трансляций; L — целое положительное число ($L \simeq 10^{23}$). Заметим, что элементарная ячейка, задаваемая векторами \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 , не обязательно наименьшая. Всего в кристалле $M = L^3$ элементарных ячеек; его объем равен $\Omega = M |\mathbf{a}_1 [\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]|$. При использовании циклических граничных условий сумму двух векторов решетки \mathbf{R}_p и \mathbf{R}_q можно определить так, что

$$\mathbf{R}_p + \mathbf{R}_q = \mathbf{R}_{p+q} \quad (1)$$

и суммарный вектор никогда не выходит из кристалла.

Циклические условия для пространственных кристаллических орбиталей имеют вид

$$\chi(\mathbf{r} + l_1\mathbf{A}_1 + l_2\mathbf{A}_2 + l_3\mathbf{A}_3) \equiv \chi(\mathbf{r}), \quad \mathbf{r} \in \Omega, \quad (2)$$

где l_1 , l_2 , l_3 — произвольные целые числа. Скалярное произведение определяется как интеграл по объему кристалла

$$(\chi_1, \chi_2) \equiv \int_{\Omega} \chi_1^*(\mathbf{r}) \chi_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Волновая функция кристалла представляется одним детерминантом Слэтера вида

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \left(\frac{1}{N!}\right)^{1/2} \det \{\psi_{1\alpha}, \psi_{2\alpha}, \dots, \psi_{N/2\alpha}, \psi_{1\beta}, \psi_{2\beta}, \dots, \psi_{N/2\beta}\}. \quad (3)$$

Здесь α и β — обычные спиновые функции, а ψ_{μ} — пространственные орбитали, являющиеся решениями системы уравнений

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + \hat{V}(\mathbf{r})\right]\psi_{\mu}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mu}\psi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad \mu = 1, \dots, N/2, \quad (4)$$

где $\hat{V}(\mathbf{r})$ полностью определяется редуцированной матрицей плотности первого порядка кристалла. В дальнейшем для краткости функции ψ_{μ} будем называть каноническими кристаллическими орбиталями, хотя такое название обычно применяется только к собственным функциям оператора Фока [3]. В рассматриваемой схеме предполагается, что потенциал $\hat{V}(\mathbf{r})$ внутри кристалла удовлетворяет условию периодичности

$$\hat{V}(\mathbf{r}) = \hat{V}(\mathbf{r}'),$$

если

$$\mathbf{r}, \mathbf{r}' \in \Omega, \quad \mathbf{r} - \mathbf{r}' = \pm \mathbf{R}_p,$$

где \mathbf{R}_p — произвольный вектор решетки. Согласно теореме Блоха, каждой орбитали ψ_{μ} сопоставляется (в приведенной зонной схеме) вектор обратного пространства \mathbf{k} , принадлежащий первой зоне Бриллюэна (ЗБ), так что

$$\psi_{\mu}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_p) = \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{R}_p\}\psi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

В силу циклических граничных условий (2) количество разрешенных векторов \mathbf{k} в первой ЗБ совпадает с количеством элементарных ячеек кристалла M . Будем нумеровать векторы \mathbf{k} индексом $s=0, 1, \dots, M-1$. Так как нескольким различным ψ_{μ} может соответствовать один и тот же вектор \mathbf{k}_s из первой ЗБ, то целесообразно нумеровать орбитали ψ_{μ} двумя индексами: $\psi_{\mu}(\mathbf{r}) \equiv \psi_{h,s}(\mathbf{r})$. Индекс h нумерует различные орбитали $\psi_{h,s}$, которым соответствует один и тот же вектор \mathbf{k}_s . Будем считать, что орбитали ψ_{μ} ортонормированы.

1. Постановка задачи

Блоховские орбитали (БО) (4), (5) распространены по всему кристаллу; их использование соответствует представлению о делокализованных электронах, принадлежащих не отдельному атому, а кристаллу в целом. В некоторых случаях, однако, удобнее иметь дело с многоэлектронной функцией, составленной из орбиталей, удовлетворяющих циклическому условию (2) и переходящих друг в друга при трансляциях на вектор решетки. Используя (1), их трансляционные свойства можно записать в виде

$$\chi_{i,p}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) = \chi_{i,p+q}(\mathbf{r}). \quad (6)$$

Здесь индекс i нумерует различные орбитали $\chi_{i,p}$, соответствующие одной и той же элементарной ячейке с радиус-вектором \mathbf{R}_p . Орбитали, удовлетворяющие (6), обычно называют локализованными орбиталями (ЛО). Использование ЛО соответствует представлению о кристалле как о совокупности периодически расположенных одинаковых атомов или молекул. Применять ЛО удобнее в том случае, когда в кристалле имеется локализованное возмущение (точечный дефект). Если электронное облако каждой $\chi_{i,p}$ сосредоточено в элементарной ячейке с радиус-вектором \mathbf{R}_p , то можно приближенно считать, что в многоэлектронных волновых функциях кристалла с дефектом и без дефекта различны лишь те ЛО, которые локализованы в непосредственной близости от дефекта, что существенно облегчает расчет.

В общем случае при использовании ЛО полная волновая функция кристалла получается многодетерминантной, что вызывает серьезные математические затруднения, связанные с интегрированием по ЗБ (см., например, [4]). Гораздо удобнее иметь дело с однодетерминантной волновой функцией. Поэтому потребуем, чтобы волновая функция кристалла, выраженная через ЛО, по-прежнему имела вид одного детерминанта Слэтера (3), но с заменой БО на ЛО. Тогда количество ЛО должно совпадать

с количеством БО и равняется $N/2$. Согласно (6), каждой ячейке соответствует одно и то же число ЛО; обозначим это число n . Следовательно, $N/2 = nM$ или $N/M = 2n$. Это значит, что из орбиталей, удовлетворяющих (6), можно построить однодетерминантную волновую функцию лишь для кристаллов с четным числом электронов на элементарную ячейку. Далее рассматриваются только такие кристаллы. Однако, так как имеется произвол в выборе элементарной ячейки, это ограничение не столь существенно. В разделе 3 настоящей работы показано, как все последующие рассуждения могут быть обобщены на случай кристаллов с нечетным или нецелым числом электронов на ячейку.

При помощи произвольного неособенного линейного преобразования БО можно построить систему $N/2$ неканонических орбиталей ω ,

$$\omega_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N/2} W_{\nu\mu} \psi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

При замене ψ_{μ} в (3) на ω , полная волновая функция кристалла изменится на несущественный множитель. Вообще говоря, ω не удовлетворяют (6). Исследуем вопрос, в каких случаях коэффициенты $W_{\nu\mu}$ в (7) можно подобрать таким образом, чтобы орбитали ω удовлетворяли условию (6). Если указанный выбор возможен, то полученные ω и будут искомыми ЛО. Иными словами, необходимо определить, при каких условиях одновременно могут быть удовлетворены следующие требования: 1) ψ_{μ} подчиняются теореме Блоха (5), 2) ω_{ν} удовлетворяют условию (6), 3) между ω_{ν} и ψ_{μ} существует линейное преобразование (7) с неособенной матрицей W .

Поскольку ν и μ являются мультииндексами ($\nu \equiv (i, p)$, $\mu \equiv (h, s)$), то далее матричные элементы любой матрицы будем записывать в виде

$$W_{\nu\mu} \equiv W(\nu; \mu) \equiv W(i, p; h, s).$$

Совершим над орбиталями $\omega_{i,p}$ преобразование (симметричная ортогонализация Левдина [5])

$$\varphi_{j,q}(\mathbf{r}) = \sum_{i,p} S^{-1/2}(j, q; i, p) \omega_{i,p}(\mathbf{r}),$$

где S — матрица перекрытия

$$S(j, q; i, p) = \int_{\Omega} \omega_{j,q}^*(\mathbf{r}) \omega_{i,p}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Построенные орбитали $\varphi_{i,p}$ ортонормированы

$$\int_{\Omega} \varphi_{j,q}^*(\mathbf{r}) \varphi_{i,p}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \delta_{qp}. \quad (8)$$

Орбитали $\varphi_{j,q}$, как и $\omega_{i,p}$, удовлетворяют условию (6) (см. [6]); их также будем называть локализованными орбиталями. Поскольку ω , связаны с ψ_{μ} преобразованием (7), то

$$\varphi_{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N/2} U(\nu; \mu) \psi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad \nu \equiv (j, q), \quad \mu \equiv (h, s), \quad (9)$$

где матрица U унитарная; $U = S^{-1/2} W$. Таким образом, из существования системы $N/2$ линейно-независимых функций ω , удовлетворяющих (6), следует существование системы $N/2$ ортонормированных функций φ , для которых (6) тоже выполняется.

Если для какого-нибудь кристалла нельзя построить унитарную матрицу U (9), то в силу вышеизложенного у данного кристалла не существует неканонических орбиталей, удовлетворяющих (6). Если для такого кристалла построить систему функций ω , удовлетворяющих (6) и связан-

ных с БО ψ_{μ} линейным преобразованием (7), то ω_{ν} окажутся линейно независимыми. Поскольку ψ_{μ} линейно независимы, то матрица W в этом случае особенная.

Таким образом, вопрос свелся к определению условий существования унитарной матрицы U (9).

2. Условия существования унитарной матрицы U

Обозначим количество БО в детерминанте (3), соответствующих одному и тому же вектору \mathbf{k}_s первой ЗБ, через I_s . Очевидно, I_s равно полусумме чисел заполнения всех состояний с $\mathbf{k}=\mathbf{k}_s$.

БО являются собственными функциями всех операторов \hat{T}_g трансляций на векторы решетки \mathbf{R}_g . Матрицы этих операторов в представлении Блоха диагональны и, согласно (5), имеют вид

$$T_g^b(h, s; f, t) \equiv \int_{\Omega} \psi_{h, s}^*(\mathbf{r}) \psi_{f, t}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_g) d\mathbf{r} = \delta_{hf} \delta_{st} \exp\{ik_s \mathbf{R}_g\}.$$

Поэтому

$$\text{Sp}\{T_g^b\} = \sum_{s=0}^{M-1} I_s \exp\{ik_s \mathbf{R}_g\}.$$

Тем же операторам в представлении ЛО отвечают, согласно (6) и (8), матрицы

$$T_g^l(i, p; j, q) \equiv \int_{\Omega} \varphi_{i, p}^*(\mathbf{r}) \varphi_{j, q}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_g) d\mathbf{r} = \delta_{ij} \delta_{p, q-g},$$

следовательно,

$$\text{Sp}\{T_g^l\} \equiv \sum_p \sum_{i=1}^n T_g^l(i, p; i, p) = nM \delta_{0g}.$$

Если между БО и ЛО существует связь (9) с унитарной матрицей U , то $T_g^l = U^+ T_g^b U$, откуда

$$\text{Sp}\{T_g^l\} = \text{Sp}\{T_g^b\}$$

или

$$\sum_{s=0}^{M-1} I_s \exp\{ik_s \mathbf{R}_g\} = nM \delta_{0g}. \quad (10)$$

Равенство (10) должно выполняться при всех $g=0, 1, 2, \dots, M-1$. Таким образом, для нахождения M неизвестных величин I_s , получаем систему M линейных уравнений с матрицей $B(s; g) = \exp\{ik_s \mathbf{R}_g\}$. Легко показать, что матрица B неособенная, так как все \mathbf{k}_s принадлежат первой ЗБ. Простой подстановкой проверяется, что решением системы будет $I_s = n, s=0, \dots, M-1$. Это решение является единственным в силу невырожденности B . Поэтому преобразование (9) (и (7)) от БО к ЛО возможно только в том случае, когда все I_s равны n , т. е. каждому \mathbf{k} из первой ЗБ соответствует одно и то же количество заполненных состояний. Следовательно, только для тех кристаллов, для которых указанное выше условие выполняется, можно построить систему линейно-независимых функций ω_{ν} , удовлетворяющих условию (6) и связанных с БО неособенным (частный случай — унитарным) преобразованием (7) с матрицей W . Явный вид матрицы W

$$W(i, p; h, s) = d(i, h, s) \frac{1}{\sqrt{N/2}} \exp\{-ik_s \mathbf{R}_g\} \quad (11)$$

можно получить, комбинируя (5), (6) и (7). Числа $d(i, h, s)$ в (11) произвольны, лишь бы матрица W была неособенной. С помощью элементарных, но громоздких выкладок можно показать, что для кристаллов, не удов-

возвращаясь к рассмотрению выше условия $I_s = n, s=0, 1, \dots, M-1$, матрица W оказывается особенной при любом выборе $d(i, h, s)$.

3. Обсуждение и выводы

Из предыдущего рассмотрения следует, что система неканонических орбиталей, удовлетворяющих (6), может быть построена лишь для кристаллов некоторых типов, а именно для тех, у которых каждому вектору \mathbf{k} первой ЗБ соответствует одно и то же количество заполненных БО. Из реальных кристаллов этому требованию удовлетворяют только изоляторы. Для изоляторов матрица U может быть выбрана, например, в таком виде

$$U(v; \mu) \equiv U(j, q; h, s) = \delta_{jh} \frac{1}{\sqrt{M}} \exp\{-ik_s R_q\},$$

$$j, h = 1, \dots, n, q, s = 0, \dots, M-1. \quad (12)$$

Унитарная матрица U (12) является блочнодиагональной. Неканонические орбитали, соответствующие h -й ЗБ, есть функции Ванье этой зоны, определяемые соотношением [7]

$$a_{h,q}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{s=0}^{M-1} \exp\{-ik_s R_q\} \psi_{h,s}(\mathbf{r}). \quad (13)$$

Другие ЛО получатся, если в качестве $\omega_{i,p}$ в каждой ячейке взять линейные комбинации функций (13) той же ячейки. Хорошая локализация функций Ванье изоляторов связана с наличием широких энергетических щелей между зонами [8, 9].

У остальных кристаллов с четным числом электронов на ячейку в первой ЗБ имеются векторы \mathbf{k}_s , для которых I_s различаются. В этом случае орбитали, построенные как линейные комбинации заполненных БО (4), (5) и удовлетворяющие (6), всегда будут линейно зависимыми.

Некоторые авторы [10, 11] строят приближенные функции Ванье кристалла, заменяя суммирование по ЗБ в (13) суммированием по шару равного объема. Из вышесказанного следует, что получаемые функции должны быть линейно зависимыми в силу особенности матрицы U (12).

Возможность описания изоляторов с помощью ЛО интуитивно ясна. В настоящей работе дано строгое обоснование эквивалентности описаний при помощи БО и ЛО для изоляторов и показано, что для прочих кристаллов описания при помощи БО и ЛО не сводятся друг к другу, а соответствуют различным одноэлектронным приближениям.

Заметим, что доказано необходимое условие существования у кристалла системы неканонических ЛО, сохраняющих однодетерминантный вид полной волновой функции. Однако наличие у кристалла точечной симметрии накладывает дополнительные ограничения [12], что особенно важно для сильно анизотропных соединений.

Предыдущее рассмотрение обобщается и на кристаллы с нечетным (или дробным) числом электронов на ячейку. Такой кристалл формально можно свести к рассмотренным выше кристаллам, у которых на ячейку приходится четное число электронов. Для этого надо изменить элементарную ячейку. Например, у щелочных металлов (ОЦК структура) один электрон на ячейку. Но та же решетка может быть рассмотрена как простая кубическая с двумя атомами и двумя электронами на ячейку ($n=1$); первая ЗБ при таком рассмотрении есть куб. Если привести область \mathbf{k} -пространства, соответствующую в схеме расширенных зон заполненным состояниям (это почти идеальный шар, объем которого равен объему упомянутого куба, проникающий во вторую ЗБ), к первой ЗБ, то в первой ЗБ некоторые состояния будут заполненными, а некоторые — пустыми. Следовательно, даже путем искусственного изменения элементарной ячейки и не удается построить для щелочных металлов описание посредством

ЛО, эквивалентное блоховскому описанию, что также находится в согласии с их физическими свойствами.

В заключение автор выражает благодарность И. В. Абаренкову за поддержку и многочисленные ценные замечания в процессе выполнения этой работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
- [2] Эварестов Р. А. Квантовохимические методы в теории твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 280 с.
- [3] Абаренков И. В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В. Начала квантовой химии. М.: Высшая школа, 1989. 303 с.
- [4] Lpton T. H., Goddard III W. A. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 4. P. 1534—1549.
- [5] Löwdin P. O. // Phys. Rev. 1955. V. 97. N 6. P. 1474—1489.
- [6] Koster G. F., Slater J. C. // Phys. Rev. 1954. V. 54. N 6. P. 1498—1524.
- [7] Wannier G. // Phys. Rev. 1937. V. 52. N 1. P. 191—197.
- [8] Kohn W. // Phys. Rev. 1959. V. 115. N 4. P. 809—821.
- [9] Kohn W. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 10. P. 4388—4398.
- [10] Girifalco L. A. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 8. P. 3169—3179.
- [11] Divicenzo I. M., Kalkan R., Girifalco L. A. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 8. P. 3180—3186.
- [12] Эварестов Р. А., Смирнов В. П. Методы теории групп в квантовой химии твердого тела. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 375 с.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступило в Редакцию
12 февраля 1991 г.

В окончательной редакции
21 мая 1991 г.