

УДК 539.2 : 530.145

О ТЕОРЕМЕ КУПМАНСА, ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЯХ И ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ В ПРИБЛИЖЕНИИ ХАРТРИ—ФОКА

О. А. Панкратов, П. П. Поваров

Показано, что соотношение $dE/dn_i = \varepsilon_i$ (E — полная энергия; ε_i , n_i — энергия и число заполнения одноэлектронного уровня), полученное ранее в методе функционала плотности, является строгим и в приближении Хартри—Фока. Доказано, что основному состоянию Хартри—Фока соответствует заполнение всех уровней ε_i ниже граничной энергии и найден простой критерий применимости теоремы Купманса.

В приближении Хартри—Фока многоэлектронная задача сводится к совокупности одноэлектронных уравнений с собственными значениями ε_i , соответствующими одночастичным уровням. Сложность состоит в том, что фигурирующий в этих уравнениях потенциал является самосогласованным и нелокальным. Поэтому, хотя многоэлектронное состояние и задается совокупностью чисел заполнения n_i уровней ε_i , полная энергия не является простой суммой одноэлектронных энергий и зависит также от одноэлектронных волновых функций. Вместе с тем теорема Купманса [1] утверждает, что при удалении электрона из состояния ε_i полная энергия $E(n_1, \dots, n_i, \dots) \equiv E(\{n_i\})$ изменяется на величину ε_i , если при этом пренебречь изменением волновых функций всех остальных уровней. В этом приближении энергетический спектр многоэлектронной системы определяется уровнями ε_i . В настоящей работе получены простые соотношения, позволяющие оценить точность теоремы Купманса, которые могут быть полезны при численных расчетах.

Введем в полный гамильтониан \hat{H} одночастичный оператор \hat{W} , описывающий самосогласованное поле Хартри—Фока [2]

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) + \hat{W}(\mathbf{r}_i) \right] + \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \hat{W}(\mathbf{r}_i) \right], \quad (1)$$

где $V(\mathbf{r})$ — внешний потенциал. Хартри—фоковские одноэлектронные функции ψ_i удовлетворяют уравнениям

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \hat{W}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Разложив эти функции по произвольному фиксированному базису $\{\varphi_p\}$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_p c_p^i \varphi_p(\mathbf{r}), \quad (3)$$

запишем полную энергию

$$E(\{n_i\}) = \sum_i n_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \sum_{pqsl} c_p^{*i} c_q^{*j} c_l^i c_s^j (v_{pqsl} - v_{psql}) - \sum_i n_i \sum_{mm'} c_m^{*i} c_m^i W_{mm'}. \quad (4)$$

Здесь $W_{mm'}$ — матричные элементы оператора \hat{W} в базисе функций $\{\varphi_p\}$,

$$v_{pqts} = \int dr dr' \varphi_p^*(r) \varphi_q^*(r) \frac{e^2}{|r-r'|} \varphi_t(r) \varphi_s(r') \quad (5)$$

— кулоновские матричные элементы и введены числа заполнения одноэлектронных состояний n_i . Таким образом, E является функцией переменных n_i и функционалом от \hat{W} . Приравнивая, как обычно, первую вариацию E по \hat{W} (при фиксированных $\{n_i\}$) нулю

$$\partial E / \partial W_{mm'} |_{\{n_i\}=\text{const}} = 0, \quad (6)$$

получим самосогласованный потенциал Хартри—Фока

$$W_{pt} = \sum_i n_i \sum_{qs} c_q^{*i} c_s^i (v_{pqts} - v_{pqst}). \quad (7)$$

При этом мы воспользовались равенством

$$\partial \varepsilon_i / \partial W_{mm'} = c_m^{*i} c_{m'}^i, \quad (8)$$

вытекающим из (2) и теоремы Гелл—Манна—Фейнмана.

Несмотря на зависимость $W_{pt}(\{n_i\})$, в силу равенства (6) полная производная $dE(\{n_i\}, W)/dn_i$ равна частной $\partial E / \partial n_i$,

$$\frac{dE}{dn_i} = \varepsilon_i + \sum_j n_j \sum_{pqts} c_p^{*i} c_q^{*j} c_t^j c_s^i (v_{pqts} - v_{pqst}) - \sum_{mm'} c_p^{*i} c_m^i W_{mm'} = \varepsilon_i. \quad (9)$$

Последние два члена сокращаются благодаря равенству (7). Таким образом, соотношение $dE/dn_i = \varepsilon_i$ справедливо не только в приближении функционала плотности [3], но и является строгим в общей формулировке метода Хартри—Фока. Это соотношение, представляющее собой дифференциальный вариант теоремы Купманса, в отличие от самой теоремы является точным. Из (9) очевидным образом вытекает «соотношение взаимности»

$$d\varepsilon_i / dn_j = d\varepsilon_j / dn_i. \quad (10)$$

Учитывая (6), для второй производной находим

$$\frac{d^2 E}{dn_i dn_j} = \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_j} - \sum_{pqmm'} \frac{\partial^2 E}{\partial W_{pq} \partial W_{mm'}} \frac{dW_{pq}}{dn_i} \frac{dW_{mm'}}{dn_j}. \quad (11)$$

Отсюда

$$\frac{d\varepsilon_i}{dn_i} = \frac{d^2 E}{dn_i^2} = - \sum_{pqmm'} \frac{\partial^2 E}{\partial W_{pq} \partial W_{mm'}} \frac{dW_{pq}}{dn_i} \frac{dW_{mm'}}{dn_i}. \quad (12)$$

Минимальность E как функционала \hat{W} означает положительную определенность матрицы $\partial^2 E / \partial W_{pt} \partial W_{mm'}$. Следовательно,

$$d\varepsilon_i / dn_i \leq 0 \quad (13)$$

Интегрируя (9) по n_i от 0 до 1, с помощью (13) находим

$$\varepsilon_i(n_i=1) \leq E(n_i=1) - E(n_i=0) \leq \varepsilon_i(n_i=0). \quad (14)$$

Полученное неравенство как раз и представляет собой теорему Купманса. Однако в отличие от ее оригинальной формулировки из (14) очевидна точность, с которой уровням ε_i можно приписывать смысл энергетического спектра системы. Это оправдано, очевидно, лишь в том случае, когда скачок уровня ε_i при его заполнении меньше расстояния до соседних уровней.

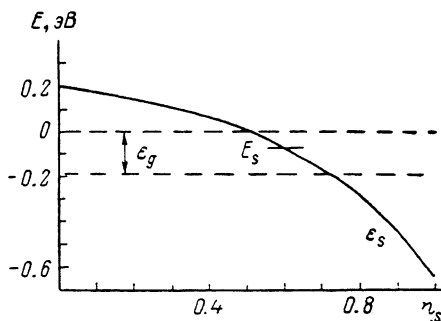
Отметим, что неравенство (13) также полезно при численных расчетах как критерий того, что найденное хартри-фоковское состояние отвечает

именно минимуму энергии, а не просто стационарной точке (в точке максимума неравенство (13) меняется на противоположное).

Со ссылкой на теорему Купманса обычно считают, что основному состоянию Хартри—Фока соответствует последовательное заполнение уровней ϵ_i снизу вверх. Это, однако, отнюдь не очевидно [2, 4], если отказаться от предположения, что волновые функции ψ_j ($j \neq i$) не изменяются при удалении i -го электрона. Тем не менее можно привести простое доказательство именно такой структуры основного состояния.

Рассмотрим два уровня i и j , причем $\epsilon_i > \epsilon_j$. Предположим, что уровень ϵ_i занят, а ϵ_j пуст. Покажем, что энергия системы понизится в результате переноса электрона с уровня i на уровень j (естественно, при учете релаксации всех уровней).

Запишем числа заполнения в виде $n_i = 1 - n$ и $n_j = n$. Поскольку $dE/dn = dE/dn_j - dE/dn_i = \epsilon_j - \epsilon_i$, необходимо убедиться, что $d(\epsilon_j - \epsilon_i)/dn < 0$ и, следовательно, отрицательный знак производной $dE/dn = \epsilon_j - \epsilon_i < 0$ сохраняется во всем интервале $0 < n < 1$. Учитывая (9), (11), (12), получим



Зависимость синглетного одноэлектронного уровня ϵ_s от его числа заполнения n_s и положение соответствующего уровня заселенности E_s для вакансии свинца в РbTe. Штриховые линии — положение запрещенной зоны ϵ_g .

$$\frac{d}{dn}(\epsilon_j - \epsilon_i) = \frac{d\epsilon_j}{dn_j} - \frac{d\epsilon_j}{dn_i} + \frac{d\epsilon_i}{dn_i} - \frac{d\epsilon_i}{dn_j} = -2 \sum_{pqis} c_p^i c_q^j c_i^j c_s^i (v_{pqis} - v_{pqsi}) - \left| - \sum_{n, n', m, m'} \frac{\partial^2 E}{\partial W_{nn'} \partial W_{mm'}} \left(\frac{dW_{nn'}}{dn_i} - \frac{dW_{nn'}}{dn_j} \right) \left(\frac{dW_{mm'}}{dn_i} - \frac{dW_{mm'}}{dn_j} \right) \right| < 0. \quad (15)$$

Здесь первый член отрицателен в силу отталкивательного характера кулоновского взаимодействия (это просто среднее значение кулоновской энергии), а второй — в силу положительной определенности второй вариации функционала Хартри—Фока (аналогично (12), (13)). Следовательно,

$$\epsilon_i(n=1) - \epsilon_j(n=1) > E(n=0) - E(n=1) > \epsilon_i(n=0) - \epsilon_j(n=0) > 0. \quad (16)$$

Таким образом, в основном состоянии все одноэлектронные уровни ϵ_i , лежащие ниже граничной энергии, заполнены, а расположенные выше — пусты. Поэтому предположение Слэтера [5, 6] о дробном заполнении уровней в атомах переходных металлов не представляется физически оправданным. Следует, однако, отметить, что конфигурация с последовательно заполненными одноэлектронными уровнями не обязательно единственна. Из (15) видно, что при переносе электрона с нижнего уровня на верхний соответствующие уровни сближаются и могут в принципе инвертироваться. В результате мы получим другую конфигурацию, в которой все заполненные уровни вновь лежат ниже пустых. Основному состоянию будет отвечать, очевидно, конфигурация с минимальной полной энергией.

Модельной системой, позволяющей ясно продемонстрировать условность теоремы Купманса, может служить точечный дефект с глубокими уровнями локализованных состояний в полупроводнике, например, вакансия. Известно, что здесь следует разграничивать изменение полной энергии при изменении числа локализованных электронов n : $E(n+1) - E(n)$ (уровни заселенности [7]) и одноэлектронные энергии ϵ_i . Расчеты конкретных дефектов, например вакансий в полупроводниках IV—VI [8],

показывают, что энергии ε_i могут сильно отличаться от наблюдаемых в эксперименте уровней заселенности. На рисунке показана зависимость синглетного одноэлектронного уровня ε_i для вакансии металла в РbТе от соответствующего числа заполнения n_i . В силу нелинейности кривой $\varepsilon_i(n_i)$ рассчитанный уровень заселенности E_i заметно отличается от уровня слэтеровского промежуточного состояния $\varepsilon_i(1/2)$. Масштаб энергий задается шириной запрещенной зоны ε_g , положение которой также показано на рисунке.

В идеальном кристалле теорема Купманса справедлива с точностью $1/N$ (N — полное число электронов). Постепенно «включая» локализованный потенциал $V_0(\mathbf{r})$, характеризующий точечный дефект, можно проследить за отщеплением уровней локальных состояний, нарушающих применимость теоремы Купманса.

Авторы благодарны Д. А. Киржницу за полезные обсуждения.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Koopmans T. // *Physica*. 1933. V. 1. N 1. P. 104—113.
- [2] Киржниц Д. А. Полевые методы теории многих частиц. М.: Госатомиздат, 1963. С. 344.
- [3] Janak J. F. // *Phys. Rev. B*. 1978. V. 18. N 12. P. 7165—7168.
- [4] Таулес Д. Квантовая механика систем многих частиц. М.: Мир, 1975. С. 379.
- [5] Slater J. C. // *Phys. Rev.* 1968. V. 165. N 2. P. 655—658, 658—669.
- [6] Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. С. 664.
- [7] Бургуэн Ш., Ланко М. Точечные дефекты в полупроводниках (экспериментальные аспекты). М.: Мир, 1985. С. 304.
- [8] Pankratov O. A., Povarov P. P. // *Sol. St. Comm.* 1988. V. 66. N 8. P. 847—853.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
1 ноября 1988 г.

