

# Учет обменно-корреляционных эффектов в *ab initio* методах расчета закона дисперсии и ширины линии плазмона в металлах

© И.А. Нечаев<sup>\*,\*\*</sup>, В.М. Силкин<sup>\*\*,\*\*\*</sup>, Е.В. Чулков<sup>\*\*,\*\*\*\*</sup>

\* Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, 156961 Кострома, Россия

\*\* Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastián, Basque Country, Spain

\*\*\* Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

\*\*\*\* Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, UPV/EHU and Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Apdo. 1072, 20080 San Sebastián, Basque Country, Spain

E-mail: ianechaev@mail.ru

(Поступила в Редакцию 29 января 2007 г.)

Для вычисления обменно-корреляционных поправок к приближению хаотических фаз предложен самосогласованный аналог фактора локального поля Хаббарда, учитывающий эффекты реальной зонной структуры изучаемого металла. Представлены результаты расчетов зависимости от волнового вектора энергии и ширины линии плазмона в калии. Расчеты проводились как в рамках приближения хаотических фаз, так и с поправками на локальное поле. Полученное в результате хорошее согласие с экспериментальными данными свидетельствует, во-первых, о необходимости учета поправок к приближению хаотических фаз для металлов с низкой электронной плотностью, а во-вторых, о приемлемости аппроксимации фактора локального поля.

Работа выполнена при поддержке Отдела образования правительства страны басков (грант № 9/UPV 00206.215-13639/2001) и Министерства науки и технологии Испании (грант № FIS2004-06490-C03-01).

PACS: 71.10.-w, 71.15.Ap, 71.45.Gm

## 1. Введение

Электроны проводимости типичных металлов образуют плазму, представляющую собой сильно вырожденную Ферми-жидкость, для описания которой необходимо использовать многочастичные методы, учитывающие коллективный характер движения электронов [1,2]. Одним из проявлений такого движения являются плазменные колебания (плазмоны) — высокоэнергетические возбуждения в металлах. Детальное изучение зависимости энергии и времени жизни (ширины линии) этих возбуждений от волнового вектора является одной из центральных задач в теории металлического состояния.

Экспериментально энергию и ширину линии плазмона определяют по положению и ширине максимума в интенсивности характеристических потерь энергии (ИХПЭ) быстрых электронов (см., например, [3]). В силу того что ИХПЭ пропорциональна мнимой части обратной величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , основной задачей в теоретическом описании плазменных колебаний является расчет  $\epsilon$  с учетом структуры энергетических зон рассматриваемого металла.

Диэлектрическая проницаемость определяется как [4]

$$\epsilon(1, 2) = \delta(1, 2) - \int d^3V_c(1, 3)P(3, 2), \quad (1)$$

где  $1 \equiv (\mathbf{r}_1, t_1)$ ,  $V_c$  — кулоновский потенциал, а  $P$  — поляризационная функция, которая в рамках многочастичной

теории возмущений [4,5] представима в виде диаграммного разложения в ряд по степеням экранированного кулоновского потенциала

$$W(1, 2) = \int d^3\epsilon^{-1}(1, 3)V_c(3, 2). \quad (2)$$

Здесь и далее в формулах используется атомная система единиц, т.е.  $e^2 = \hbar = m_e = 1$ . Наиболее распространенным методом расчета поляризационной функции является приближение хаотических фаз (ПХФ) [6]. Это приближение является точным в пределе высокой электронной плотности  $n$  (при  $r_s \ll 1$ , где параметр разреженности  $r_s$  определяется соотношением  $4\pi r_s^3/3 = 1/n$ ) [6,7]. Однако при большой величине параметра  $r_s$ , когда значителен вклад многочастичных эффектов, необходимо учитывать поправки к ПХФ для получения более реалистичной картины диэлектрического экранирования [2].

В ПХФ поляризационная функция представлена простой петлей, соответствующей свободному (взаимно некоррелированному) движению электрон-дырочной пары. Другими словами, в ПХФ при вычислении  $P$  учитывается только диаграмма Фейнмана нулевого порядка по  $W$ , т.е.

$$P(1, 2) \approx P_0(1, 2) = -2iG(1, 2)G(2, 1), \quad (3)$$

где  $G$  — одночастичная функция Грина, а множитель 2 возникает из-за вырождения по спину. Кроме этого,

использование ПХФ подразумевает наличие в  $P_0$  функции Грина нулевого порядка  $G_0$  вместо „одетой“  $G$ , определяемой уравнением Дайсона [5]

$$G(1, 2) = G_0(1, 2) + \int d3d4G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 2), \quad (4)$$

где  $\Sigma$  — собственно энергетическая часть (массовый оператор за вычетом потенциала Хартри). Формально такое ПХФ соответствует диэлектрическому экранированию в системе независимых электронов (приближение среднего поля Хартри) [2,6], не испытывающих на себе влияния эффектов обмена и корреляции. При этом замена электронных состояний Хартри на состояния, найденные в рамках приближения локальной электронной плотности (ПЛЭП), лишь модифицируют функцию Грина, но не диаграмму, определяющую поляризационную функцию в ПХФ [8].

Согласно концепции Хаббарда [9], поправки к ПХФ, включающие эффекты обменно-корреляционной (ОК) дырки, могут быть представлены в виде некоего фактора локального поля (ФЛП)  $G_{lf}$ , ослабляющего взаимодействие между электронами. В результате поляризационная функция определяется соотношением, которое в краткой форме записывается как

$$P = P_0[1 + G_{lf}V_cP_0]^{-1}. \quad (5)$$

Отметим, что позднее величина  $f_{XC} = -G_{lf}V_c$  получила название ОК-ядра нестационарной теории функционала электронной плотности (НТФЭП) [10]. С точки зрения диаграммной техники соотношение (5) означает, что сумму всех диаграмм Фейнмана более высокого порядка (так называемые вершинные поправки) для поляризационной функции можно „свернуть“ к указанному виду [11]. Из (5) видно, что ПХФ соответствует случаю  $G_{lf} = 0$ .

Для однородного электронного газа (ОЭГ) в импульсном представлении Хаббардом [9] было предложено следующее выражение для статического ФЛП:

$$G_{lf}^H(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_s^2}, \quad (6)$$

где  $q = |\mathbf{q}|$ . Изначально выражение содержало волновой вектор  $k_s$ , равный волновому вектору Ферми  $k_F$  ( $k_s^2 = k_F^2$ ). В более поздних версиях в определении  $k_s$  участвует длина экранирования Томаса–Ферми  $q_{TF}$  ( $k_s^2 = k_F^2 + q_{TF}^2$ , где  $q_{TF} = (4\alpha r_s/\pi)^{1/2}$ , а  $\alpha = (4/9\pi)^{1/3}$ ). ФЛП Хаббарда соответствует поправкам, учитывающим эффект статической обменной дырки. В рамках диаграммной техники такой ФЛП может быть получен путем суммирования лестничных (обменных) диаграмм поляризационной функции с контактным потенциалом и функцией Грина  $G_0$  (см., например, [12]). В работе [13] было получено более сложное выражение для статического ФЛП, содержащее парную корреляционную функцию, что обеспечило более точное описание ОК-эффектов. Энергетическая зависимость ФЛП исследовалась в

работах [14–16]. При этом учет энергетической зависимости ФЛП при рассмотрении дисперсии плазменных колебаний, как обнаружено в [17], приводит лишь к малым изменениям в энергии плазмона в области рождения одиночных электрон-дырочных пар.

Используемые в современной литературе факторы локального поля (в массе своей статические) [2], как правило, протабулированы и параметризованы с помощью квантового метода Монте-Карло для ОЭГ с произвольным значением параметра  $r_s$  (см., например, работу [18] и ссылки в ней). На практике, как и в ПЛЭП, вместо плотности электронного газа используется реальная электронная плотность как функция пространственных координат. Такой подход, безусловно, оправдан и дает хорошие результаты (см., например, [19,20]) в том случае, когда зонная структура рассматриваемого материала несильно отличается от таковой для свободных электронов. В случае систем, характеризующихся электронно-энергетическим спектром, существенно отличающимся от свободных электронов, возникает вопрос о необходимости учета зонных эффектов при построении ФЛП. Наиболее ярким примером являются полупроводники (см., например, работу [21] и ссылки в ней). Однако эти эффекты могут быть значимы и в щелочных металлах, где при переходе от Na ( $r_s = 3.9$ ) к Cs ( $r_s = 5.6$ )  $d$ -зона приближается сверху по энергии к уровню Ферми и становится уже [22]. Важно здесь то, что в результате энергии плазмона [3] соответствует области межзонных переходов, охватывающих и  $d$ -состояния. В связи с этим возникает задача нахождения реализуемого на практике приближения для ФЛП, содержащего информацию о реальной зонной структуре и пригодного для описания ОК-эффектов в диэлектрическом экранировании в металлах.

В настоящей работе предлагается аналог обменного статического ФЛП Хаббарда (6), основанный на анализе лестничных диаграмм Фейнмана в разложении поляризационной функции по степеням экранированного кулоновского потенциала  $W$ . В результате предлагаемый ФЛП связан с потенциалом  $W$ , а через него — с зонной структурой изучаемого материала. Схема нахождения ФЛП содержит процедуру достижения самосогласованности между статическим  $W$  и ФЛП, входящим в  $W$  в соответствии с (1), (2) и (5). В работе в качестве примера этот подход применяется для расчета закона дисперсии  $\omega_p(\mathbf{q})$  и ширины линии  $\Delta E_{1/2}(\mathbf{q})$  плазмона в калии. Расчет проводился как в рамках ПХФ, так и с учетом предлагаемого ФЛП. Выбор калия в качестве тестовой системы мотивирован следующими его особенностями. Область занятых состояний в К хорошо описывается моделью свободных электронов (модель „желе“). Однако в рамках модели „желе“ энергия плазмона  $\omega_p(0) = 4.4$  eV, что на  $\sim 16\%$  превышает ее экспериментальное значение [3]. Не соответствует реально наблюдаемому и поведение  $\Delta E_{1/2}(\mathbf{q})$ , предсказанное в рамках модели почти свободных электронов [7]. С учетом в рамках ПХФ реальной зонной структуры, полученной *ab initio*

методами расчета, ситуация заметно улучшается: теоретическая кривая  $\omega_p(\mathbf{q})$  становится ближе к экспериментальной [8], а вычисленная дисперсия ширины линии плазмона хорошо воспроизводит поведение  $\Delta E_{1/2}(\mathbf{q})$ , наблюдаемое в эксперименте [23]. Однако при этом экспериментальное значение для  $\omega_p(0)$  получено не было, и дополнительный учет ОК-эффектов посредством введения ФЛП не реализован. В силу достаточно большого значения параметра  $r_s = 4.8$  у калия последнее может существенно влиять на указанные характеристики плазменных колебаний [2].

## 2. Приближения

При рассмотрении вершинных поправок к  $P_0$  ограничимся в настоящей работе учетом лестничных диаграмм в разложении поляризационной функции по степеням  $W$  (рис. 1, *a*):

$$P(1, 2) = P_0(1, 2) - 2 \int d3d4d5d6 K(1, 1 | 3, 4) \times T(3, 4 | 5, 6) K(5, 6 | 2, 2), \quad (7)$$

где  $T$ -матрица определяется уравнением Бете-Солпитера (рис. 1, *b*):

$$T(1, 2 | 3, 4) = W(1, 2) \delta(1 - 3) \delta(2 - 4) + W(1, 2) \times \int d1'd2' K(1, 2 | 1', 2') T(1', 2' | 3, 4). \quad (8)$$

Здесь ядро  $K(1, 2 | 1', 2') = iG(1, 1')G(2', 2)$ .  $T$ -матрица (8) описывает внутренне коррелированное движение электрон-дырочной пары. Эта корреляция обусловлена многократным взаимодействием электрона и дырки посредством  $W$  в промежуточном состоянии. Для представления (7) в виде выражения (5) будем использовать вариационное решение уравнения (8), найденное в работе [24] в импульсном представлении в

рамках локального приближения. С учетом того, что поляризационная функция ПХФ (3) связана с ядром соотношением  $P_0(1, 2) = -2K(1, 1 | 2, 2)$ , в прямом пространстве вариационное решение работы [24] можно переписать в виде

$$T(1, 2 | 3, 4) = \Gamma(1 | 4) \delta(1 - 2) \delta(3 - 4), \quad (9a)$$

$$\Gamma(1 | 4) = \tilde{W}(1, 4) - \frac{1}{2} \int d1'd2' \tilde{W}(1, 1') P_0(1', 2') \Gamma(2' | 4). \quad (9b)$$

Из (9a) видно, что  $T$ -матрица в таком подходе локальна, так как описывает процессы рассеяния, в которых координаты электрона и дырки совпадают как для начальных, так и для конечных состояний. Локальность  $T$ -матрицы существенно упрощает интегрирование в (7) и позволяет переписать это соотношение в виде (5) с указанием явного выражения для ФЛП, происходящего от бесконечного ряда лестничных диаграмм. Действительно, в соотношении (9b) потенциал  $\tilde{W}$  определяется обменной диаграммой первого порядка  $P_1$

$$\int d1'd2' P_0(1, 1') \tilde{W}(1', 2') P_0(2', 4) = -2P_1(1, 4), \quad (10a)$$

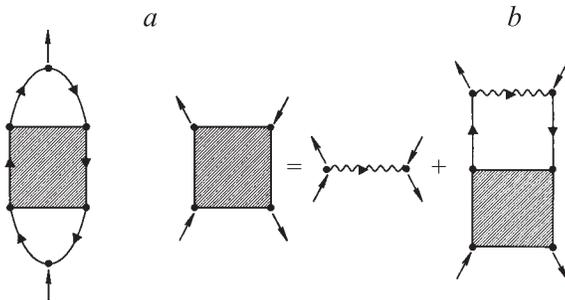
$$P_1(1, 4) = -2 \int d1'd2' K(1, 1 | 1', 2') W(1', 2') K(1', 2' | 4, 4). \quad (10b)$$

Подставляя (9) в (7) и сравнивая с (5), приходим к тому, что

$$G_{if}^X = \tilde{W} [2V_c]^{-1}. \quad (11)$$

Важно, что полученный обменный ФЛП совпадает с ФЛП, найденным в работе [25] в рамках альтернативной формулировки многочастичной теории возмущений с использованием концепции НТФЭП. Такой фактор локального поля возникает в [25] в первом порядке разложения по  $W$ . Однако преимуществом настоящего подхода является то, что решение (9) с ФЛП (11) найдено для  $T$ -матрицы, что позволяет суммировать лестничные диаграммы не только в разложении  $P$ , но и других величин (например, собственно энергетической части  $\Sigma$ ), а также то, что явно указываются те процессы электрон-дырочного рассеяния, которые соответствуют ФЛП (11).

В работе [26] ФЛП (11) рассматривался в рамках модели ОЭГ в импульсном представлении при малых передачах энергии-импульса. Одним из важных результатов такого рассмотрения мы считаем анализ приближения, сделанного в [27] на основе работ [28,29]. В [27] в исходном уравнении (8) использовался контактный потенциал  $W(1, 2) \rightarrow U \delta(1-2)$ , а в конечных соотношениях сила контактного потенциала  $U$  определялась Фурье-преобразованным статическим  $W_0(\mathbf{q}, 0)$ , найденным в рамках ПХФ. В нашем случае это приближение соответствует замене  $\tilde{W}(\mathbf{q}, \omega)$  на  $W_0(\mathbf{q}, 0)$ , что, как показал анализ [26], допустимо в длинноволновом (ДВ) пределе для систем с очень низкой электронной плотностью ( $r_s \rightarrow \infty$ ). Однако привлекательность приближения [27] заключается в



**Рис. 1.** Лестничные диаграммы Фейнмана для поляризационной функции  $P$  (*a*) и диаграммное представление  $T$ -матрицы, описывающей многократное электрон-дырочное рассеяние (*b*). Волнистая линия обозначает экранированный кулоновский потенциал. Сплошными линиями со стрелками представлены функции Грина.  $T$ -матрица показана заштрихованным квадратом.

возможности его реализации в рамках *ab initio* расчетов, так как в этом случае (с диэлектрической проницаемостью ПХФ  $\epsilon_0$ )

$$G_{if}^X = [2\epsilon_0]^{-1}. \quad (12)$$

Поэтому в [26] была предложена схема, позволяющая расширить область применения ФЛП (12). Из (12) видно, что ФЛП определяется диэлектрической проницаемостью, которая соотношением (1) связана с поляризационной функцией (5). Последняя в свою очередь, если это не ПХФ, содержит ФЛП. Это означает, что мы можем провести самосогласование между ФЛП и диэлектрической функцией, от него зависящей. Для ОЭГ это привело [26] к появлению в (12) множителя  $2/3$  перед квадратными скобками, что существенным образом улучшило оценку вклада лестничных диаграмм рис. 1, а в интервале электронных плотностей типичных металлов ( $2 \leq r_s \leq 6$ ).

Потенциал  $\bar{W}$ , выраженный в соответствии с (11) через ФЛП (12) с множителем самосогласования  $2/3$ , хорошо зарекомендовал себя при проведении *ab initio* расчетов времени жизни квазичастиц [30], где с помощью локальной  $T$ -матрицы (9) суммировались лестничные диаграммы в разложении собственно энергетической части. Для ОЭГ в импульсном представлении ФЛП (12) имеет форму, близкую к (6). Более того, в работе [21] было показано, что для полупроводников ДВ-вклад в ОК-ядро НТФЭП может быть представлен как  $\alpha/q^2$ , где  $\alpha$  — зависящий от материала модельный параметр — связан с обратной диэлектрической постоянной  $\epsilon_\infty^{-1}$ . Эта связь линейна с коэффициентом пропорциональности, равным 4.615 (найденным подгонкой под экспериментальные данные). ФЛП (12) с множителем самосогласования и с диэлектрической проницаемостью в модели непроводящего „желе“ [31] дает 4.189 для этого коэффициента. Все это может служить основанием для успешного использования ФЛП (12) в расчетах дисперсии и ширины линии плазмона, где вместо множителя  $2/3$  предлагается провести численное самосогласование.

### 3. Методика расчета

Благодаря трансляционной симметрии кристалла любая величина  $X$ , зависящая от двух пространственных переменных, например  $\epsilon$ ,  $P_0$ ,  $G_0$  или  $W$ , может быть разложена в ряд [2,32]

$$X(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_{\mathbf{q}i j} B_{\mathbf{q}i}(\mathbf{r}_1) X_{ij}(\mathbf{q}, \omega) B_{\mathbf{q}j}^*(\mathbf{r}_2), \quad (13)$$

где  $\{B_{\mathbf{q}i}\}$  представляет собой некий набор базисных функций, удовлетворяющих теореме Блоха и нормированных на единицу в объеме элементарной ячейки  $\Omega$ . Например, в теории псевдопотенциала в качестве базисных функций выступают плоские волны  $B_{\mathbf{q}i}(\mathbf{r}) \Rightarrow \frac{\exp[i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}]}{\sqrt{\Omega}}$ , где  $\mathbf{G}$  — вектор обратной решетки. В этом случае  $X_{ij} \Rightarrow X_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ . Для нахождения закона дисперсии  $\omega_p(\mathbf{q})$  и ширины линии  $\Delta E_{1/2}(\mathbf{q})$  плазмона

необходимо знать матрицу  $P_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega)$ , связанную соотношением (13) с  $P_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$ . Эта матрица определяет в соответствии с уравнением (1) матрицу диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega)$ , а следовательно, и интенсивность характеристических потерь, пропорциональную мнимой части от [33]

$$\epsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{ij} \langle \mathbf{q} | B_{\mathbf{q}i} \rangle \epsilon_{ij}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \langle B_{\mathbf{q}j} | \mathbf{q} \rangle, \quad (14)$$

где  $\langle \mathbf{q} | B_{\mathbf{q}i} \rangle$  — Фурье-преобразованные базисные функции. В настоящей работе для нахождения матрицы поляризационной функции  $P_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega)$  используется ее представление через спектральную функцию  $S_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega)$

$$\text{Im } P_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega) = -\pi S_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega) \text{sgn}(\omega), \quad (15a)$$

$$\text{Re } P_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{S_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega')}{\omega - \omega'}. \quad (15b)$$

Здесь  $P$  означает главное значение интеграла. Для получения выражения для спектральной функции  $S_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega)$  функция Грина, входящая в (3), записывается в виде [4,32]

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) = \sum_{kn}^{\text{occ}} \frac{\psi_{kn}(\mathbf{r}_1) \psi_{kn}^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_{kn} - i\delta} + \sum_{kn}^{\text{unocc}} \frac{\psi_{kn}(\mathbf{r}_1) \psi_{kn}^*(\mathbf{r}_2)}{\omega - \epsilon_{kn} + i\delta}, \quad (16)$$

где  $\psi_{kn}$  — одночастичная блоховская волновая функция, соответствующая состоянию с энергией  $\epsilon_{kn}$ , а положительная бесконечно малая величина  $\delta$  характеризует способ обхода плюсов при интегрировании. Подставляя (16) в (3) и используя разложение (13) и соотношение (15a), приходим к следующему определению спектральной функции:

$$S_{ij}^0(\mathbf{q}, \omega) = 2 \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n, n'} (f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n} - f_{\mathbf{k}n}) \langle B_{\mathbf{q}i} \psi_{\mathbf{k}n} | \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'} \rangle \times \langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'} | \psi_{\mathbf{k}n} B_{\mathbf{q}j} \rangle \delta[\omega - (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'} - \epsilon_{\mathbf{k}n})], \quad (17)$$

где  $f_{kn} = \Theta(E_F - \epsilon_{kn})$  — фермиевская функция распределения, а матричные элементы определяются как

$$\langle \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'} | \psi_{\mathbf{k}n} B_{\mathbf{q}j} \rangle = \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}n'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r}) B_{\mathbf{q}j}(\mathbf{r}). \quad (18)$$

Для учета поправок к ПХФ рассчитывается статический ФЛП  $G_{if}^X$ , определяемый соотношением (12) с диэлектрической проницаемостью, содержащей в свою очередь этот ФЛП.  $G_{if}^X$  находится самосогласованно для выбранного  $\mathbf{q}$  при  $\omega = 0$ . Затем для этого  $\mathbf{q}$  при  $\omega \neq 0$  найденный ФЛП без изменений используется в расчетах интенсивности характеристических потерь (14). Каждая итерация процедуры самосогласования включает в себя расчет в представлении базиса  $\{B_{\mathbf{q}i}\}$  диэлектрической проницаемости (1) (с  $P = P_0$  в первой итерации), статического ФЛП (12) с этой диэлектрической проницаемостью и поляризационной функции (5) с найденным ФЛП.

В настоящей работе расчет зонной структуры калия  $\{\psi_{kn}, \epsilon_{kn}\}$  проводится самосогласованным методом линейаризованных muffin-tin-орбиталей (ЛМТО) [34] в рамках ПЛЭП с использованием приближения атомных сфер при построении потенциала. В качестве базиса  $\{B_{qi}\}$  используется так называемый product-базис [33], который в отличие от плоских волн позволяет значительно уменьшить размеры матриц  $X_{ij}$ . Строится такой базис на парных произведениях ЛМТО, локализованных на одном и том же узле решетки. Отметим, что в таком базисе в ДВ-пределе величина  $[-G_{if}^X V_c]$  подобна потенциалу электрон-дырочного притяжения работы [35].

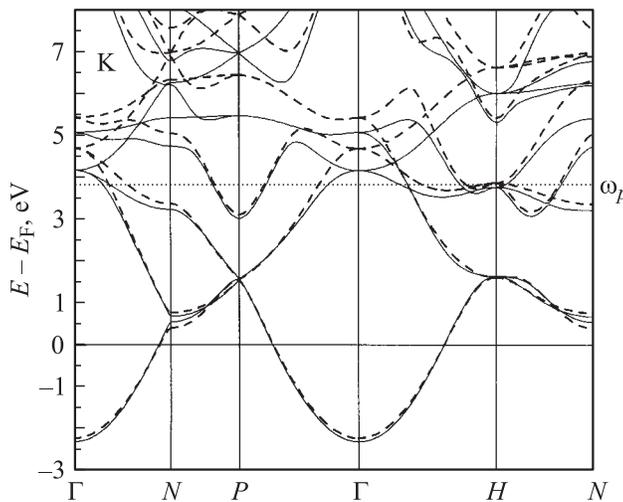
Непосредственно в расчетах  $\delta$ -функция выражения (17) заменяется гауссианом

$$\delta(\omega) \rightarrow \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp[-\omega^2/\sigma^2] \quad (19)$$

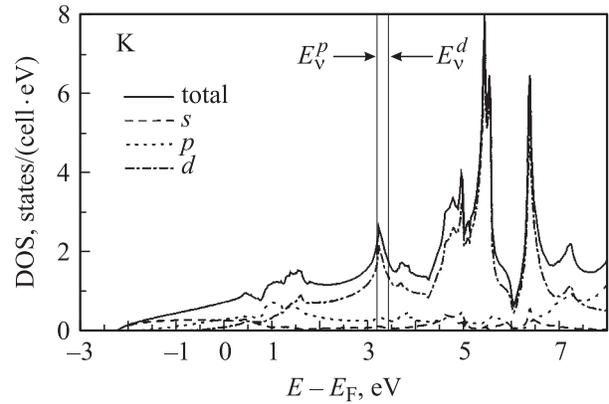
с  $\sigma = 0.136 \text{ eV}$  [36]. Суммирование в (17) проводится по  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -зонам и по набору точек  $30 \times 30 \times 30$  вектора  $\mathbf{k}$ , что соответствует 752 точкам в неприводимой части зоны Бриллюэна. Оптимизированный базис product-орбиталей  $\{B_{qi}\}$  содержит 40 ортонормированных функций. На энергетической оси рассматривается 1001 точка в интервале от 0 до 27.2 eV.

#### 4. Результаты расчета и обсуждение

Известно [34], что метод ЛМТО содержит параметры линейаризации  $E_v^l$ , значения которых выбираются независимо для каждого орбитального момента  $l$ . Как правило, эти значения соответствуют „центру тяжести“ занятых состояний ( $s$ ,  $p$  или  $d$ ) и пересчитываются на каждой итерации самосогласования, т.е. изменяются в процессе расчета зонной структуры. При этом чем дальше состояния отстоят по энергии от  $E_v^l$ , тем ниже их расчетная точность. Поэтому для получения более точных резуль-



**Рис. 2.** Зонная структура калия, рассчитанная с фиксированными  $E_v^{p,d}$  (сплошная линия) и равными „центрами тяжести“ занятых состояний (штриховая линия).  $\omega_p$  — энергия плазмона в калии при  $\mathbf{q} = 0$ .



**Рис. 3.** Полная (сплошная линия) и парциальные  $s$ - (штриховая),  $p$ - (пунктирная) и  $d$ - (штрихпунктирная) плотности состояний калия.

татов  $E_v^l$  фиксируются в интересующей области энергии. Так, в калии уровень Ферми  $E_F$ , а следовательно, и все определенные по „центру тяжести“  $E_v^l$  лежат в  $s$ -зоне далеко от  $d$ -состояний (рис. 2), которые, как указано в [8,23], играют определяющую роль в дисперсии и затухании плазмона. В связи с этим в данной работе для более точного описания  $d$ -состояний значение  $E_v^d$  было сдвинуто вверх и зафиксировано в области между уровнем Ферми и экспериментальным значением  $\omega_p(0) = 3.8 \text{ eV}$  [3]. Эта область содержит одночастичные состояния, которые в соответствии с законом сохранения энергии могут быть вовлечены в процесс формирования и распада плазмона (см. (17)) [23]. В силу влияния интенсивного смешивания  $d$ -состояний и высокоэнергетических  $p$ -состояний на положение  $d$ -зоны аналогичной процедуре было подвергнуто и значение  $E_v^p$ . Точные значения  $E_v^d = 3.4 \text{ eV}$  и  $E_v^p = 3.2 \text{ eV}$ , которые соответствуют малой окрестности пика плотности состояний, ближайшего к  $E_F$  (рис. 3), были определены минимизацией полной энергии. В результате последняя уменьшилась на  $\sim 0.01\%$  относительно случая с „центрами тяжести“, тогда как зонный спектр претерпел существенные изменения (рис. 2). Отметим, что полученная таким образом зонная структура достаточно точно воспроизводит электронно-энергетический спектр, найденный в [23] с помощью полнопотенциального варианта линейаризованного метода присоединенных плоских волн. Указанные изменения, как показал расчет, привели к понижению ПХФ-энергии плазмона в среднем на  $\sim 6\%$  в ДВ-области, приблизив ее значения к экспериментально наблюдаемому (ПХФ-расчет дисперсии плазмона в калии в рамках описанной выше методики с  $E_v^l$ , найденными по заполнению соответствующих зон, см. в [8]). Все это явилось причиной для использования зонного спектра, найденного с фиксированными  $E_v^{p,d}$ , в качестве основы для дальнейших расчетов.

Результаты расчетов зависимости  $\omega_p(\mathbf{q})$ , найденной как в рамках ПХФ, так и с учетом обменных эффектов с помощью самосогласованного статического ФЛП (12),

представлены на рис. 4 вместе с экспериментальными данными работы [3]. Во всех расчетах энергия плазмона определялась из условия

$$\operatorname{Re} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega_p) = 0 \quad \text{при} \quad \partial \operatorname{Re} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) / \partial \omega \big|_{\omega=\omega_p} > 0. \quad (20)$$

Из рис. 4 хорошо видно, что расчет в рамках ПХФ дает удовлетворительное, а с учетом статического ФЛП — и детальное согласие с экспериментальными данными по дисперсии плазменных колебаний в калии для  $q^2 < \sim 0.55 \text{ \AA}^{-2}$ . Однако для больших  $q$  наблюдается значительное расхождение теоретических и экспериментальных данных, что связано с неоднозначностью определения плазмонного пика в области  $q > q_c \sim \omega_p / v_F$ , когда плазменная ветвь  $\omega_p(\mathbf{q})$  проникает в область рождения одиночных электрон-дырочных пар и „включается“ механизм затухания Ландау [3]. Исходя из проведенных расчетов, значение  $q_c^2 \sim 0.42 \text{ \AA}^{-2}$  ( $\sim 0.61 \text{ \AA}^{-2}$  в модели ОЭГ с  $r_s = 4.86$ ). Отметим, что полученные результаты укладываются в представления о возможности ПХФ и влиянии ФЛП на дисперсию плазмона. Во-первых, это возможность получения для достаточно больших  $r_s$  разумных ПХФ-значений для  $\omega_p(\mathbf{q})$  при корректном учете эффектов реальной зонной структуры (см., например, [8,23,36–38]). Во-вторых, это понижение энергии плазменных колебаний при дополнительном учете поправок к ПХФ посредством ФЛП, что, как правило, обеспечивает детальное согласие с экспериментом (см., например, [19,20]). Важным является тот факт, что в нашем случае такое согласие получено с использованием нелокального самосогласованного статического ФЛП, содержащего в себе информацию о зонной структуре рассматриваемого металла. Новым является то, что включение такого ФЛП в отличие от ФЛП для ОЭГ приводит к заметному эффекту уже в ДВ-области, и в интервале значений  $q^2$  от  $\sim 0.15$  до  $\sim 0.6 \text{ \AA}^{-2}$  вклад, связанный с  $G_{lf}^X$ , остается практически неизменным, резко уменьшаясь при приближении к границе зоны Бриллюэна (далеко от  $q_c$ ). Указанное отличие обусловлено „нелокальностью“  $G_{lf}^X$ : в расчетах ФЛП входит в (5) как недиагональная в общем случае матрица, построенная в базе  $\{B_{qi}\}$  с учетом кристаллической структуры калия.

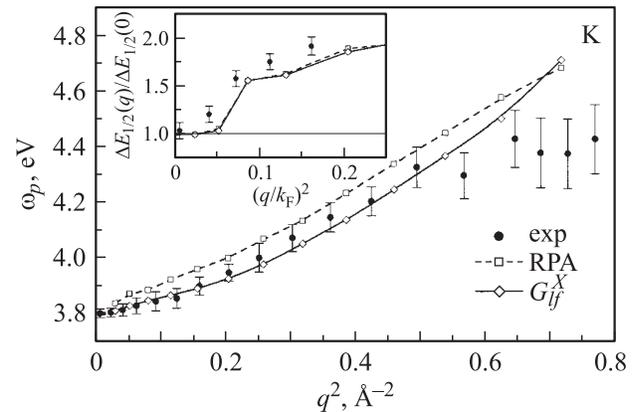
Зная обратную диэлектрическую проницаемость (14) и соотношение (12), определяющее статический обменный ФЛП, можно сопоставить полученные для самосогласованного  $G_{lf}^X$  результаты со статическим ФЛП, найденным для ОЭГ с  $r_s = 4.86$ . Такое сравнение возможно благодаря суммированию в (14) по  $i$  и  $j$ , что устраняет нелокальность  $G_{lf}^X$ . Наиболее корректным будет сравнение со статическим обменным ФЛП работы [39], где исследовались те же вершинные поправки. Аппроксимируя зависимость ФЛП от волнового вектора функцией  $G_{lf}^X(q, 0) \approx a_0 + a_1 q / k_F + a_2 q^2 / k_F^2$ , находим  $a_2 = 0.1202$ , что практически совпадает со значением  $a_2 = 0.1190$ , найденным в [39]. Это можно объяснить тем, что ФЛП — статический, а следовательно, его

поведение в основном определено зонной структурой в области уровня Ферми, где она близка к спектру свободных электронов.

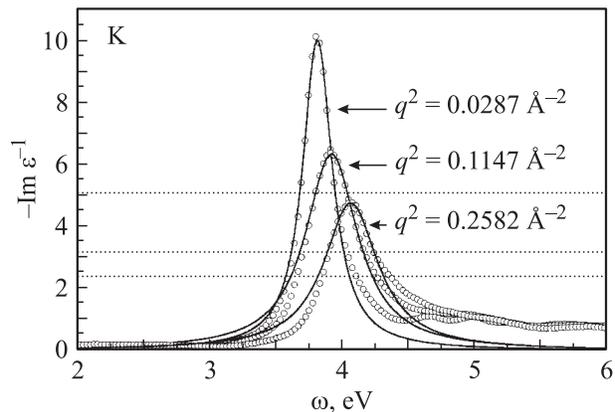
На вставке к рис. 4 представлена зависимость от волнового вектора отношения ширины линии плазмона  $\Delta E_{1/2}(\mathbf{q})$  к ее значению  $\Delta E_{1/2}(0)$  при  $q = 0$ . В эксперименте  $\Delta E_{1/2}(0) = 0.24 \text{ eV}$  [3]. В расчетах  $\Delta E_{1/2}(0)$  выбиралась равной ширине, соответствующей  $(q/k_F)^2 = 0.023$ . В ПХФ это  $0.25 \text{ eV}$ , а с учетом поправок на локальное поле —  $0.24 \text{ eV}$ . Ширина линии плазмона находилась из приближенного соотношения [7]

$$\Delta E_{1/2}(\mathbf{q}) \approx 2 \operatorname{Im} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) [\partial \operatorname{Re} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) / \partial \omega]^{-1} \big|_{\omega=\omega_p}. \quad (21)$$

Затем строилась спектральная функция плазмона  $A(\omega) = \gamma / [(\omega - \omega_p)^2 + \gamma^2]$ , где  $2\gamma = \Delta E_{1/2}$ . Получен-



**Рис. 4.** Закон дисперсии плазмона в калии в направлении  $\Gamma$ – $N$  зоны Бриллюэна. На вставке — ширина линии плазмона как функция вектора  $\mathbf{q}$ , отнесенная к ее значению в длинноволновом пределе. Точки — экспериментальные данные [3]; штриховая линия с квадратами — ПХФ-расчет; сплошная линия с ромбами — расчет со статическим самосогласованным ФЛП  $G_{lf}^X$ .



**Рис. 5.** Спектр энергетических потерь калия для трех значений волнового вектора  $\mathbf{q}$  в направлении  $\Gamma$ – $N$ . Точки — ПХФ-расчет с фиксированными  $E_v^{p,d}$ , сплошная линия — спектральная функция  $A(\omega)$  с энергией и шириной линии плазмона, найденными из (20) и (21) соответственно. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют значениям  $[-\operatorname{Im} \varepsilon^{-1}]_{\max} / 2$ .

ная  $A(\omega)$  сравнивалась с рассчитанной ИХПЭ —  $\text{Im} \varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  для контроля найденного из (21) значения  $\Delta E_{1/2}$ . Примеры аппроксимации плазмонного пика в ИХПЭ функцией  $A(\omega)$  приведены на рис. 5. Представленные результаты расчета  $\Delta E_{1/2}$  соответствуют ДВ-области  $q^2$  от 0 до  $\sim 0.15 \text{ \AA}^{-2}$ , для которой, во-первых, значения энергии плазмона, найденные с учетом ФЛП, фактически совпадают с экспериментальными, а во-вторых, спектральная функция  $A(\omega)$  с полученной из соотношения (21) шириной линии  $\Delta E_{1/2}$  с высокой точностью описывает плазмонный пик.

В целом, можно говорить о хорошем согласии полученных результатов с экспериментальными данными: найденная зависимость ширины линии от волнового вектора воспроизводит экспериментально наблюдаемое поведение  $\Delta E_{1/2}$  с ростом  $q$ . Отметим также практически полное совпадение результатов, полученных как в рамках ПХФ, так и с учетом поправок на локальное поле. Это может служить доказательством высказанного в [23] предположения об отсутствии значимого влияния ФЛП на ширину линии плазмона в калии.

## 5. Заключение

Для учета поправок к ПХФ в работе предложен самосогласованный подход к определению статического ФЛП, содержащего информацию о реальной зонной структуре металла и учитывающего обменные эффекты в диэлектрическом экранировании. Будучи связанным с вкладом лестничных (обменных) диаграмм Фейнмана в разложении поляризационной функции, предлагаемый ФЛП является аналогом обменного статического ФЛП Хаббарда. Работоспособность предлагаемого подхода показана на основе расчетов закона дисперсии и ширины линии плазмона в калии, свойства плазменных колебаний в котором не описываются в рамках модели „желе“, несмотря на близость зонного спектра калия в области уровня Ферми к спектру свободных электронов. Хорошее согласие полученных результатов с экспериментальными данными указывает на важность учета не только реальной зонной структуры в рамках ПХФ, но и поправок на локальное поле в случае щелочного металла. Преимуществом предлагаемого подхода является то, что расчеты с учетом поправок на локальное поле проводятся с теми же затратами вычислительного времени, что и в рамках ПХФ.

## Список литературы

- [1] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физматгиз, М. (1962). 444 с.
- [2] G.F. Giuliani, G. Vignale. Quantum theory of the electron liquid. Cambridge University Press, Cambridge (2005). 777 p.
- [3] A. vom Felde, J. Sprösser-Prou, J. Fink. Phys. Rev. B **40**, 10 181 (1989).
- [4] J.C. Inkson. Many-body theory of solids. Plenum. N.Y. (1984). 331 p.
- [5] L. Hedin. Phys. Rev. **139**, A 796 (1965).
- [6] A.L. Fetter, J.D. Walecka. Quantum theory of many-particle systems. McGraw-Hill, N.Y. (1971). 617 p.
- [7] K. Sturm, L.E. Oliveira. Phys. Rev. B **24**, 3054 (1981).
- [8] F. Aryasetiawan, K. Karlsson. Phys. Rev. Lett. **73**, 1679 (1994).
- [9] J. Hubbard. Proc. R. Soc. London A **243**, 336 (1957).
- [10] E. Runge, E.K.U. Gross. Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
- [11] H. Suehiro, Y. Ousaka, H. Yasuhara. J. Phys. C **19**, 4247 (1986).
- [12] G.D. Mahan. Comments Cond. Matter Phys. **16**, 333 (1994).
- [13] K.S. Singwi, M.P. Tosi, R.H. Land, A. Sjölander. Phys. Rev. **176**, 589 (1968).
- [14] C.F. Richardson, N.W. Ashcroft. Phys. Rev. B **50**, 8170 (1994).
- [15] K. Sturm, A. Gusarov. Phys. Rev. B **62**, 16 474 (2000).
- [16] K. Morawetz. Phys. Rev. B **66**, 075 125 (2002).
- [17] K. Tatarczyk, A. Schindlmayr, M. Scheffler. Phys. Rev. B **63**, 235 106 (2001).
- [18] M. Corradini, R. Del Sole, G. Onida, M. Palumbo. Phys. Rev. B **57**, 14 569 (1998).
- [19] A.A. Quong, A.G. Eguiluz. Phys. Rev. Lett. **70**, 3955 (1993).
- [20] V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. Lett. **93**, 176 801 (2004).
- [21] S. Botti, F. Sottile, N. Vast, V. Olevano, L. Reining, H.-C. Weissker, A. Rubio, G. Onida, R. Del Sole, R.W. Godby. Phys. Rev. B **69**, 155 112 (2004).
- [22] D.A. Papaconstantopoulos. Handbook of the band structure of elemental solids. Plenum Press, N.Y. (1986). 422 p.
- [23] W. Ku, A.G. Eguiluz. Phys. Rev. Lett. **82**, 2350 (1999).
- [24] I.A. Nechaev, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **71**, 115 104 (2005).
- [25] F. Bruneval, F. Sottile, V. Olevano, R. Del Sole, L. Reining. Phys. Rev. Lett. **94**, 186 402 (2005).
- [26] I.A. Nechaev, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **73**, 165 112 (2006).
- [27] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **72**, 155 109 (2005).
- [28] M. Springer, F. Aryasetiawan, K. Karlsson. Phys. Rev. Lett. **80**, 2389 (1998).
- [29] K. Karlsson, F. Aryasetiawan. Phys. Rev. B **62**, 3006 (2000).
- [30] A. Mönnich, J. Lange, M. Bauer, M. Aeschlimann, I.A. Nechaev, V.P. Zhukov, P.M. Echenique, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **74**, 035 102 (2006).
- [31] Z.H. Levine, S.G. Louie. Phys. Rev. B **25**, 6310 (1982).
- [32] F. Aryasetiawan. In: Strong Coulomb correlations in electronic structure calculations / Ed. V.I. Anisimov. Gordon and Beach, Singapore (2001). P. 1.
- [33] F. Aryasetiawan, O. Gunnarsson. Phys. Rev. B **49**, 16 214 (1994).
- [34] O.K. Andersen. Phys. Rev. B **12**, 3060 (1973).
- [35] W. Hanke, L.J. Sham. Phys. Rev. B **21**, 4656 (1980).
- [36] V.P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E.V. Chulkov, I.G. de Gurtubay, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **64**, 195 112 (2001).
- [37] V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique. Phys. Rev. B **68**, 205 106 (2003).
- [38] I.G. Gurtubay, J.M. Pitarke, W. Ku, A.G. Eguiluz, B.C. Larson, J. Tischler, P. Zschack, K.D. Finkelstein. Phys. Rev. B **72**, 125 117 (2005).
- [39] A. Tsolakidis, E.L. Shirley, R.M. Martin. Phys. Rev. B **69**, 035 104 (2004).